



HAL
open science

Nano/microstructures et films minces par laser impulsionnel nanoseconde

Frédéric Dumas-Bouchiat

► **To cite this version:**

Frédéric Dumas-Bouchiat. Nano/microstructures et films minces par laser impulsionnel nanoseconde. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Limoges (UniLim), 2017. tel-03108369v2

HAL Id: tel-03108369

<https://hal.science/tel-03108369v2>

Submitted on 26 Feb 2021

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.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

LABORATOIRE

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface UMR CNRS 7315

Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée par

Frédéric Dumas-Bouchiat

Le 01 décembre 2017

Nano/microstructures et films minces par laser impulsionnel nanoseconde

JURY :

Rapporteurs

M. Franz BRÜCKERT	Professeur, Directeur	LMGP-UMR-5628	Univ. Grenoble
Mme Florence GARRELIE	Professeur, Directrice	H. Curien-UMR-5516	Univ. St-Etienne
M. Khaled HASSOUNI	Professeur, Directeur	LSPM-UPR-3407	Univ. Paris 13

Examineurs

Mme Corinne CHAMPEAUX	Professeur	SPCTS-UMR-7315	Univ. Limoges
Mme Nora M. DEMPSEY	DR-CNRS	Inst. Néel-UPR-2940	Grenoble
M. Eric MILLON	Professeur	Gremi-UMR-7344	Univ. Orléans
M. Philippe THOMAS	DR-CNRS	SPCTS-UMR-7315	Limoges
Mme Catherine VILLARD	DR-CNRS	Inst. Curie-UMR-168	Paris

Invités

M. Thierry CHARTIER	DR-CNRS, Directeur	SPCTS-UMR-7315	Limoges
M. Dominique GIVORD	DR-CNRS	Inst. Néel-UPR-2940	Grenoble
M. Fabrice ROSSIGNOL	DR-CNRS	SPCTS-UMR-7315	Limoges

Remerciements

Je remercie ma femme Elodie et ma fille Lilou pour leur support quotidien. Depuis le 13 janvier 2009, les moments de silence, rares déjà auparavant, n'existent plus et c'est très bien comme ça. Je remercie également mes parents, toujours présents, ma sœur jumelle Anne pour ses excentricités et mon beau-frère Richard pour ces 20 dernières années agréables passées en sa compagnie.

Ce manuscrit n'existerait pas si je n'avais rencontré au cours de mon parcours professionnel des formateurs-collaborateurs remarquables, qui m'ont guidé jusqu'à aujourd'hui, dans les méandres de la recherche scientifique. Je veux citer Alain Catherinot, Corinne Champeaux, Nora Dempsey et Dominique Givord. Je leur exprime ici ma profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance et mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Je suis très honoré qu'ils aient accepté de juger les travaux présentés dans ce mémoire.

Tous ces travaux n'existeraient pas sans l'ensemble des étudiants que j'ai pu former et croiser au cours de ce parcours scientifique. J'exprime ici ma reconnaissance à l'ensemble de ces étudiants et tout particulièrement aux trois étudiants que j'ai pu co-encadrer en thèse, Luiz Fernando Zanini, Michael Gaudin et Vanessa Orozco Montes. Ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans leurs contributions, leurs travaux et leurs "bonnes" idées.

Plus largement, j'associe à ces remerciements, l'ensemble des personnes des laboratoires de l'Institut Néel (Grenoble) et du SPCTS (Limoges) avec lesquelles j'ai travaillé.

Enfin, je tiens à remercier mes amis de longue date, amitié née en 1991 (soit plus de 26 ans aujourd'hui) sur les bancs de l'école et qui n'a jamais failli : 0-Tony, 1-Eddy, 2-Dédé, 4-Alex, 5-Gypee, 6-Jeff, 7-Manu, 8-François, 9-Jérém, 10-Franck, 12-Burb, 15-Ben. Carpe Diem, les gars !

Préambule

Ce manuscrit présente une synthèse de mon activité de recherches et des encadrements d'étudiants auxquels j'ai participé depuis mon recrutement en tant que Maître de Conférences en septembre 2007. Ce travail d'encadrement et de recherche a été réalisé à l'Institut Néel (Néel UPR 2940 CNRS) et à l'Université Joseph Fourier à Grenoble pendant cinq années et au laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (SPCTS UMR 7315 CNRS) et à l'Université de Limoges, les cinq années suivantes.

Il est articulé en deux parties.

- **Partie 1**

Le mémoire de recherche est présenté en première partie. Les résultats des travaux effectués les plus significatifs sont rassemblés en trois chapitres au cours desquels je me suis attaché à montrer le fil conducteur des recherches développées. Enfin, un quatrième chapitre est consacré aux activités vers lesquelles je m'oriente aujourd'hui.

- **Partie 2 (non présentée sur cette version en ligne)**

La deuxième partie est une présentation synthétique de mes activités, en termes de recherche, de production scientifique et d'encadrement doctoral, ainsi que d'enseignements et d'implication dans la vie collective.

Données récapitulatives (2007-2017)

Frédéric Dumas-Bouchiat, 41 ans

Maitre de Conférences depuis le 01 septembre 2007

Mcf à l'Université J. Fourier, Laboratoire : UPR CNRS : Institut Néel, Grenoble du 01/09/2007 au 31/08/2012

Mcf à l'Université de Limoges, Laboratoire : UMR CNRS : SPCTS, Limoges du 01/09/2012 jusqu'à aujourd'hui

- **(48) publications**
(44) publications dans des revues internationales ((35) régulières + (9) proceedings)
Journaux les plus significatifs :
(6) Appl. Phys. Lett., (6) J. of Appl. Phys., (2) Nat. Comm., (2) Thin Sol. Films
- **(1) brevet**
- **(156) Communications**
(107) Comm. Intern., (49) Comm. Nat.
(25) Travaux invités, (9) Travaux invités personnellement
- **(10) Conventions de recherche**
(2) en tant que coordinateur et porteur
(6) en tant que porteur
- **Encadrement de (21) étudiants**
(3+1) post-doctorants
(3) post-doctorant + 1 post-doctorant en cours de recrutement
(3+2) étudiants en thèse
(3) étudiants + 1 étudiant en cours + 1 étudiant début 1^{er} décembre 2017
(10) étudiants en Master 2 ou 3^{ème} année d'école d'ingénieur
- **(3) Partenariats industriels initiés**
- **(15) Collaborations initiées avec partenaires académiques**
- **Activités d'expertises**
Chargé d'expertise dans le programme ANR – ASTRID (2014, 2015)
Chargé d'expertise dans le programme projet d'excellence IDEX Sorbonne Paris Cité (2013, 2015)
- **Actions collectives**
Comité d'organisation du congrès ElectroceramicsXV 2016
- **PES** 2014 à 2017
PEDR 2018 à 2021
- **Membre élu de la Commission locale de Spécialiste 62^e section "Energétique, Génie des procédés" de l'Université de Limoges 2017**

Sommaire

Partie 1

A. LASER IMPULSIONNEL NANOSECONDE : DEVELOPPEMENT DE MICRO-STRUCTURES MAGNETIQUES	9
A.1. PRINCIPE DE LA STRUCTURATION MAGNETIQUE PAR IRRADIATION LASER (TMP)	11
A.1.1. DESCRIPTION DU PROCEDE DIT THERMO-MAGNETIC PATTERNING (TMP)	11
A.1.2. REALISATION DE STRUCTURES MAGNETIQUES TMP, VISUALISATION PAR IMAGERIE MAGNETO-OPTIQUE	12
A.1.3. MODELE DE DIFFUSION DE LA CHALEUR ET RENVERSEMENT MAGNETIQUE LORS DU TMP	15
A.1.3.i. Modèle de diffusion de la chaleur à une dimension	16
A.1.3.ii. Caractérisations magnétiques expérimentales	18
A.2. MICRO-AIMANTS PAR TMP : DIFFERENTES APPLICATIONS	21
A.2.1. MICRO-OBJETS MODELES POUR LE DEVELOPPEMENT DE CARACTERISATIONS MAGNETIQUES	21
A.2.1.i. Focus sur les "Magneto-Optical Indicator Films", les MOIFs	21
A.2.1.ii. Focus sur la Microscopie magnétique à champ proche, la MFM	26
A.2.2. REALISATION ET INTEGRATION DES MICRO-AIMANTS-TMP, VERS DES MICROSYSTEMES MAGNETIQUES	29
A.2.2.i. micro-Halbach	29
A.2.2.ii. MEMS – 3D – Magnétomètre 3 axes	31
A.2.3. POSITIONNEMENT, PIEGEAGE ET TRI DE PARTICULES MAGNETIQUES PAR MAGNETOPHORESE	31
A.2.3.i. Principe de piégeage de particules magnétiques	32
A.2.3.ii. Tris magnétiques dynamiques en canal microfluidique	37
A.2.3.iii. Piégeage in-vivo	39
A.3. PROCEDES DERIVES DU TMP	40
A.3.1. MICRO-MAGNETIC IMPRINTING (MMI)	40
A.3.2. AUTRES PROCÉDÉS	41
A.3.2.i. Laser assisted Heating, (LAH)	41
A.3.2.ii. Langmuir-Blodgett Thermo-Magnetic Patterning (LB-TMP)	42
A.4. GENERATION DE MICRO-FORCES MAGNETIQUES	42
A.4.1. MESURE DE FORCES MAGNETIQUES D'ATTRACTION	42
A.4.2. GENERATIONS DE MICRO-FORCES MAGNETIQUES SUR DES PAROIS EMBRYONNAIRES	43
B. LASER IMPULSIONNEL NANOSECONDE : DEVELOPPEMENT D'UN GENERATEUR DE NANOPARTICULES	51
B.1. PRINCIPE DE LA GENERATION DES NPs	51
B.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	51
B.3. MODELISATION DES PROCESSUS DE FORMATION ET CROISSANCE DES NANOPARTICULES	53
B.4. CARACTERISATION DES NANOPARTICULES	56
B.5. LES COMPOSITES ETUDIES	57
B.5.1. EMPILEMENT DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE VANADIUM	58

C.	DEPOT PAR ABLATION LASER IMPULSIONNELLE, FILMS MINCES ET COMPOSANTS	66
C.1.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL PLD ET PARAMETRES D'ELABORATION	66
C.2.	ELABORATION DE MATERIAUX SOUS FORME DE COUCHES MINCES, CORRELATION PARAMETRES D'ELABORATION - PROPRIETES	68
C.2.1.	LE MATERIAU VO ₂	68
C.2.1.i.	Les films de VO ₂ et leurs propriétés	69
C.2.2.	LE MATERIAU BST	71
C.3.	INTRODUCTION DE FILMS REALISES PAR PLD DANS DES COMPOSANTS, FONCTIONNALISATION	76
C.3.1.	VO ₂ COMME COMMUTATEURS RF ET FILTRE STOP BANDE A 4 POLES ACCORDABLES	77
C.3.1.i.	Commutateurs RF	77
C.3.1.ii.	Filtre stop bande à 4 pôles accordable	78
C.3.2.	BST COMME CAPACITE ACCORDABLE DE 2,45 GHZ A 60 GHZ	79
D.	PERSPECTIVES	84
D.1.	PROCEDES INNOVANTS / PROCEDE DE STRUCTURATION LASER AUX ECHELLES MICROSCOPIQUES	85
D.2.	PROCEDES INNOVANTS / ETUDE DES MATERIAUX : GENERATEUR DE NANOPARTICULES	86
D.3.	ETUDE DES MATERIAUX	88
D.3.1.	COUCHES MINCES DE DIOXYDE DE VANADIUM (VO ₂)	88
D.3.2.	NANO-COMPOSITES A BASE DE NPS DE VO ₂	89
D.3.2.i.	Association de films minces PLD et empilements de NPs de VO ₂	89
D.3.2.ii.	NPs de VO ₂ noyées en matrice	90
D.3.3.	NANO-COMPOSITES A BASE DE NANOPARTICULES FERROELECTRIQUES	91
D.4.	FABRICATION DE COMPOSANTS / ETUDE DES MATERIAUX : CANAUX MICROFLUIDIQUES : AGREGATION/DESAGREGATION DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES	92
E.	BIBLIOGRAPHIE	94
F.	LISTE DES COLLABORATEURS CITES DANS LE MANUSCRIT	98
G.	POST-DOCTORATS, THESES ET MASTERS MENTIONNES DANS LE MANUSCRIT	99
G.1.	ENCADREMENT DE 3 POST-DOCTORANTS	99
G.2.	POST-DOCTORAT MENTIONNES DANS LE MANUSCRIT	99
G.3.	ENCADREMENT DE 3+2 ETUDIANTS EN THESE	100
G.4.	THESES MENTIONNEES DANS LE MANUSCRIT	100
G.5.	ENCADREMENT DE 10 ETUDIANTS EN MASTER 2 OU DERNIERE ANNEE D'ECOLE D'INGENIEUR	102

Partie 2 (non présentée sur cette version en ligne)

Partie 1

Introduction

Ce mémoire fait état de mon activité de recherche menée principalement au sein de deux laboratoires, l'Institut Néel de Grenoble, UPR 2940, de l'Institut de Physique du CNRS et le laboratoire des "Sciences des Procédés et de Traitements de Surface" de Limoges, UMR 7315 de l'Univ. de Limoges et de l'Institut de Chimie du CNRS. Je présenterai, dans ce manuscrit, les recherches développées et les résultats marquants obtenus.

Mon approche du monde de la recherche a débuté par une thèse de troisième cycle universitaire, de 2002 à 2005. Ce doctorat me permit d'entrevoir le monde fascinant de la matière condensée, des films minces, des composants et des procédés de synthèse et notamment celui de l'ablation laser. Le sujet d'une thèse est essentiel car il influence le doctorant dans ses futures thématiques scientifiques, ce fut mon cas. Aujourd'hui encore, j'évolue toujours avec beaucoup de plaisir autour de ces mêmes thématiques.

Au cours de mon parcours, j'ai exploré des thèmes de recherche passionnants, orientés par les thématiques de mes laboratoires d'accueil (Electrodynamique des matériaux pour le LEMA (GREMAN-Tours), Magnétisme pour l'Institut Néel et Matériaux céramiques pour le SPCTS). Ce manuscrit a nécessité un effort particulier de synthèse car les thèmes abordés sont nombreux. Cette richesse thématique est notamment due à ma mutation sur concours en septembre 2012, de l'Institut Néel-Grenoble (Mcf-5 ans (2007-2012)) vers le SPCTS-Limoges (Mcf-5 ans (2012-2017)). Le nombre de mutations annuelles des Maitres de Conférences, dans les disciplines scientifiques et technologiques est faible, en moyenne de 2012 à 2014, il est d'environ 4 %*. Je ne peux que regretter la faiblesse de ce chiffre tant la mutation est stimulante et enrichissante. Sortir du périmètre connu est une opportunité qui demande des contreparties, notamment élargir ses thématiques de recherche. Néanmoins, au cours de ce parcours, un fil conducteur s'est dégagé, car systématiquement présent dans toutes les thématiques développées : il réside dans l'utilisation d'un laser impulsionnel nanoseconde.

J'ai "rencontré" mon premier laser impulsionnel nanoseconde en 2001, un laser YAG (TDL IV – Quantel) et "notre histoire" débuta assez mal, puisque ce premier laser, vieillissant au demeurant, tomba en panne au bout d'à peine 2 mois. Mes encadrants ont persisté en achetant un laser LPX-210i (Lambda Physik). Comme nous le verrons par la suite, ce laser marqua alors le début de recherches fructueuses et j'entrevois chaque jour un peu plus, l'énorme potentiel de ces instruments lorsqu'ils sont mis au service de la structuration des matériaux et de la synthèse de films minces et de nanoparticules (NPs). Les lasers impulsionnels nanosecondes, en tant qu'outils, constitueront donc l'élément conducteur de ce manuscrit et permettront de présenter au lecteur des recherches menées en équipe sur la réalisation de micro-aimants, la synthèse de NPs en vol ou encore le développement de films minces, dits intelligents, intégrés dans des micro-composants.

* Chiffres du ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche (4,28% en 2012, 4,59% en 2013 2,66% en 2014)
https://cache.media.enseignementsup-recherche.gouv.fr/file/statistiques/00/6/bilrec13_327006.pdf

Mon domaine de recherche est situé, me semble-t-il, dans une infime partie du domaine de recherche dit de la physique de la matière condensée. L'ensemble successif des travaux que j'ai mené avec l'aide de mes collaborateurs, peut se diviser en trois axes majeurs fortement interdépendants :

- le développement, l'optimisation et la maîtrise de procédés de dépôt par voie physique,
- la synthèse de matériaux micro/nanostructurés spécifiques en couches minces ($<1\mu\text{m}$) ou épaisses ($1\mu\text{m}-100\mu\text{m}$),
- la réalisation de micro-dispositifs intégrant ces couches (MEMS, NEMS...).

Cette approche peut être imagée par le schéma ci-dessous.

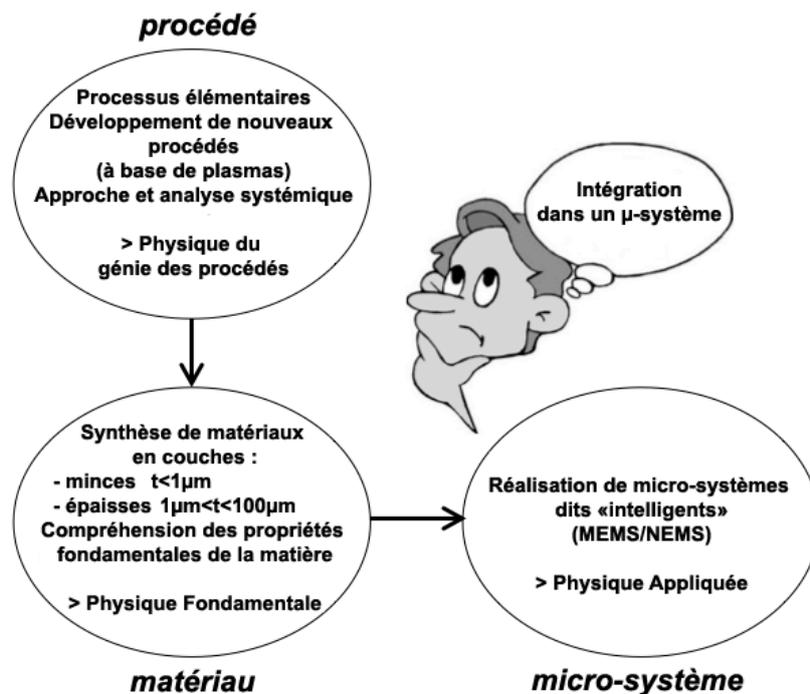


Figure 0 – 1 – Schéma illustrant l'approche des recherches présentées dans ce manuscrit

Les développements de nouveaux procédés fondés sur l'irradiation laser seront présentés dans les deux premiers chapitres (Thermo-Magnetic Patterning, Générateur de NPs) et constitueront le point de départ essentiel (Figure 0 – 1, bulle "procédé") à la synthèse de nouveaux matériaux aux échelles micro/nanométriques. Dans un souci de valorisation des procédés de synthèse et des matériaux fabriqués, la réalisation de micro-systèmes magnétiques et électrostatiques constituera le dernier volet de ma démarche scientifique et me permettra de présenter des micro-dispositifs beaucoup plus applicatifs (tri cellulaire, indenteur magnétique, switch-RF, etc).

Le chapitre A permettra d'introduire le développement de micro-aimants obtenu par un procédé fondé sur l'irradiation laser nanoseconde. Ce procédé montrera la progression de mes travaux au cours de ces années grâce aux compétences acquises et notamment des compétences sur l'interaction laser-matière (connaissances obtenues au SPCTS) et sur le magnétisme (connaissances acquises à l'Institut Néel). L'exploitation de la baisse

de la coercivité d'un matériau ferromagnétique dur en fonction de la température constitue le fondement physique du procédé qui permet de renverser l'aimantation d'un certain volume du matériau. Conforme au schéma présenté précédemment, nous montrerons ensuite la qualité des micro-aimants réalisés et présenterons diverses applications et micro-systèmes développés qui ont pu en découler.

L'idée de "bâtir" de nouveaux matériaux à partir de briques élémentaires, i.e. de particules de taille nanométrique, constituées d'un nombre variable mais limité d'atomes, nous a conduit à la conception et la mise au point d'un dispositif combinant l'ablation laser et des jets supersoniques. Chronologiquement, c'est par ce procédé qu'ont débuté mes travaux de recherche et plus précisément l'installation et la mise au point du premier dispositif de génération de nanoparticules (NPs) en vol au SPCTS. Ce petit réacteur, associé à une enceinte d'ablation laser standard a été développé entièrement au laboratoire. Sa présentation, son développement et les matériaux obtenus, dans le cadre de travaux de thèses que j'ai pu encadrer, constitueront l'essentiel du chapitre B. Ce générateur permet la synthèse des NPs de tous types de matériaux dont la distribution en taille est très étroite autour d'une valeur ajustable dans la gamme 1 nm à 10 nm. Ce procédé permet de noyer éventuellement les NPs dans une matrice synthétisée par ablation laser conventionnelle, ce qui permet d'envisager une très large gamme de matériaux à explorer, avec un objectif double d'étude fondamentale de ces particules nanométriques et d'exploitation des propriétés qu'elles confèrent.

Le chapitre C sera consacré à un procédé de dépôt plus conventionnel, le dépôt par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD). Compte tenu de sa capacité à générer, à partir d'une cible massive, des espèces énergétiques susceptibles de réagir avec les espèces d'un gaz environnant, la PLD est particulièrement propice à la réalisation de dépôts de matériaux de compositions complexes. Au travers d'exemples fondés sur le développement de différents matériaux, comme par exemple le BaSrTiO₃ ou le VO₂, je montrerai, combien ce procédé est adapté à la synthèse de ce type de matériau et leur intégration dans des microsystèmes, notamment dans le domaine des Radiofréquences.

Je présenterai donc dans ces trois chapitres un résumé des principaux résultats obtenus, les détails des travaux pouvant être consultés dans les publications et dans les thèses indiquées correspondantes. Enfin, j'exposerai nos perspectives dans le quatrième et dernier chapitre D.

Ce travail a été réalisé en association avec beaucoup de collaborateurs* mais je tiens, particulièrement, à remercier les plus proches, à savoir :

Corinne Champeaux et **Alain Catherinot** du groupe Film minces et nanostructures (TFN), de l'axe 2 du SPCTS, Limoges.

Nora M. Dempsey et **Dominique Givord** du groupe Micro et nano-magnétisme (MNM), du département Electronique quantique, surfaces et spintronique (QUEST) de l'Institut Néel, Grenoble.

Enfin, j'espère que le lecteur prendra autant de plaisir à lire ce manuscrit que j'en ai éprouvé à mener ces recherches avec tous mes contributeurs et étudiants tout au long de ce parcours.

* Une liste des collaborateurs cités dans ce manuscrit est disponible à la fin de ce manuscrit permettant au lecteur de connaître la fonction, l'unité et le laboratoire de chacun.

Chapitre A

A travers ce premier chapitre, nous allons parcourir le développement de micro-aimants synthétisés par irradiation laser et différentes applications associées. Ces micro-aimants seront dits TMP pour Thermo Magnetic Patterning et sont complémentaires à d'autres, réalisés par procédés photolithographiques, nommés TOPO pour TOPOgraphiques. Les micro-aimants TOPO ne seront pas traités dans ce mémoire mais ils sont, en termes de propriété et d'application, très performants. Ils ont permis d'obtenir de bons résultats, surtout lorsqu'un champ de fuite magnétique est nécessaire sur des dimensions de l'ordre de la centaine de micromètres jusqu'au millimètre. Le lecteur pourra se référer aux travaux suivants, [Dempsey'09], [Walther'08,09], pour plus de développement.

Les activités de recherche, présentées dans cette première partie et menées essentiellement à l'Institut Néel, ont été réalisées entre le 01 septembre 2007, lors de mon recrutement comme Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1) et à l'Institut Néel et le 31 août 2012, date de mon recrutement à l'Université de Limoges et au laboratoire SPCTS. Depuis le 01 septembre 2012, le groupe de Nora M. Dempsey (DR-CNRS-Néel) et notamment Thibaut Devillers (Maître de Conférences recruté en 2013 dans le groupe), poursuivent ces activités entre autres parmi beaucoup d'autres thèmes de recherche.

Pour que le lecteur, peu familier avec les domaines du magnétisme, puisse apprécier les recherches développées dans ce premier chapitre, il me paraît opportun, en préambule, de faire un rappel très bref, sur les matériaux magnétiques durs.

Rappel : les matériaux ferromagnétiques dit "durs", i.e. les aimants, quelques rappels.

Les matériaux ferromagnétiques durs sont plus communément appelés des aimants. Ils font partie de la classe des matériaux ferromagnétiques. Ils présentent la propriété de posséder une aimantation rémanente \mathbf{M}_r , en l'absence de champ magnétique externe. La caractéristique d'un aimant est son champ coercitif, \mathbf{H}_c , qui correspond au champ nécessaire applicable pour réduire la valeur de son aimantation à zéro. \mathbf{M}_r et \mathbf{H}_c sont des propriétés magnétiques extrinsèques qui dépendent de la microstructure du matériau et de ses propriétés intrinsèques, tels que le champ d'anisotropie \mathbf{H}_A , l'aimantation à saturation \mathbf{M}_S et la température de Curie T_C .

L'anisotropie magnétique, qui est à l'origine de la coercivité, peut être induite au niveau atomique (anisotropie magnéto-cristalline) ou macroscopique (anisotropie de forme). L'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline est le couplage spin-orbite au sein d'une maille du matériau qui favorise l'alignement de l'aimantation selon certains axes cristallographiques préférentiels (les axes de faciles aimantations). L'origine de l'anisotropie de forme est l'existence de charges magnétiques (approche Coulombienne), les fameux pôle Nord et pôle Sud. Ces charges créent un champ de fuite extérieur et un champ démagnétisant à l'intérieur du matériau. Le champ total, à l'intérieur de l'aimant, est la somme du champ externe appliqué \mathbf{H}' et du champ démagnétisant \mathbf{H}_d créé par l'aimant lui-même. $\mathbf{H} = \mathbf{H}' + \mathbf{H}_d$. Le coefficient de champ démagnétisant est de 1/3 pour une sphère, 0 dans le cas d'un plan d'un film mince "infini" et 1 dans le cas d'une direction perpendiculaire au plan du film.

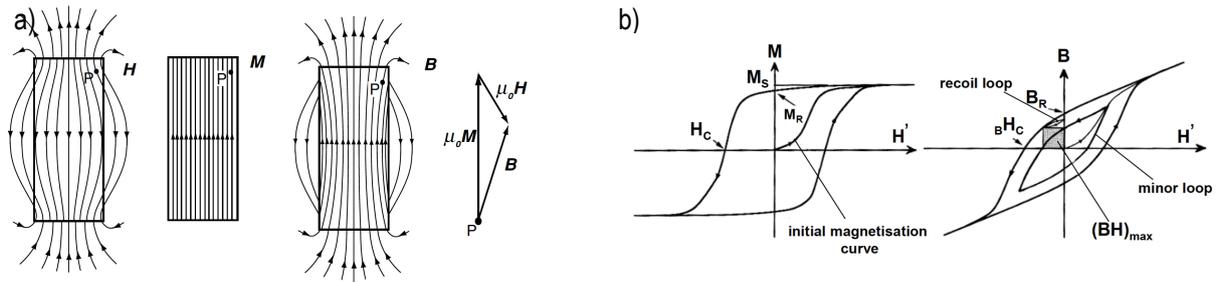


Figure 0 – 2 – a – Définition de H , M et B pour un aimant en l'absence de champ magnétique externe – Rq : à l'intérieur de l'aimant, H et B sont différents et opposés. H est aussi à l'opposé de M , donnant l'origine du nom "champ démagnétisant". b – cycle en aimantation – courbe d'hystérésis de l'aimantation M en fonction du champ H' , cycle en induction – courbe d'hystérésis de l'induction B en fonction du champ H' . On remarquera le produit $(B \cdot H)_{max}$, l'aire de la partie grisée, correspondant à l'énergie emmagasinée par unité de volume. Extrait de [Coey '09].

L'aimantation à saturation M_s d'un matériau est déterminée par les éléments constituant le matériau et par l'ordre magnétique global qui est maximisé dans les métaux de transition ordonnés ferromagnétiquement et leurs alliages. L'influence de la microstructure sur la coercivité est complexe. A l'opposé, son incidence sur M_r est évidente. M_r est maximisé en alignant la direction de facile aimantation des grains constituant la phase dure et en minimisant la proportion de matériaux non-magnétiques au sein de l'aimant. D'un point de vue des applications, l'induction magnétique $B = \mu_0(H + M) = \mu_0(H' + H_d + M)$ est une grandeur plus appropriée que le champ H . En l'absence de champ extérieur, H' , H se résume au champ démagnétisant, H_d , qui est antiparallèle et proportionnel à M , à l'opposé de B qui est quasi-parallèle à M . Dans une zone vide, $M = 0$ et $B = \mu_0 H$. B et H sont indiscernables, excepté la constante μ_0 qui est si petite ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} T \cdot m \cdot A^{-1}$) qu'aucune confusion n'est possible entre ces deux grandeurs. Le point de fonctionnement d'un aimant est alors trouvé dans la Figure 0 – 2 – b du cycle en induction représentant B en fonction de H' . La densité d'énergie maximale d'un aimant, $(B \cdot H)_{max}$, est trouvée où le produit de B par H est maximisé. Elle constitue le double de l'énergie stockée dans le champ de fuite de l'aimant. L'augmentation régulière du produit $(B \cdot H)_{max}$ réalisée au cours du dernier siècle pour différents matériaux, est présentée Figure 0 – 3. Elle est due à la découverte de nouveaux matériaux avec des propriétés magnétiques intrinsèques améliorées. L'avancée majeure (années 1970, 1980) est due à la découverte de matériaux associant métaux de transition et terres rares (RE-TM) qui doivent leurs fortes coercivités aux très fortes valeurs d'anisotropie magnéto-cristalline.

Dans ce manuscrit, nous utiliserons les termes "champ B " et de "champ H " pour désigner ces deux quantités. Toutefois, comme nous venons de l'entrevoir, la distinction entre ces deux quantités n'est vraiment significative que dans la matière aimantée. Le lecteur pourra consulter les références suivantes pour approfondir, [Coey'09] [Lacheisserie'99].

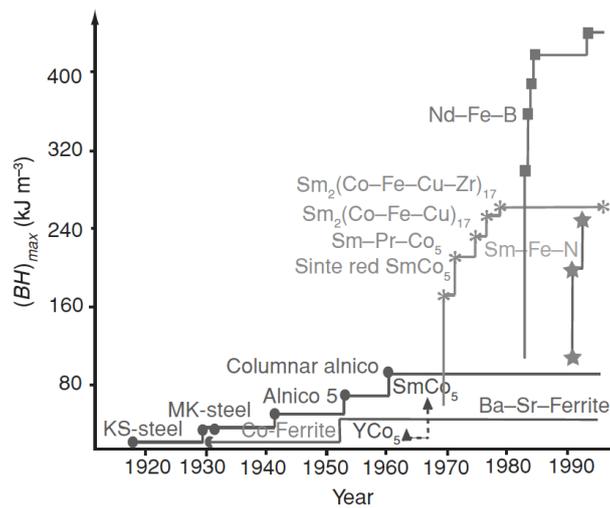


Figure 0 – 3 – Augmentation de la densité volumique magnétique maximale pour un aimant permanent au cours du 20^{ème} siècle. Extrait de [Coe'09]

A. Laser impulsif nanoseconde : développement de micro-structures magnétiques

La réduction homothétique de la taille d'une source de champ magnétique est très favorable aux interactions magnétiques (forces magnétiques) car elle accroît le gradient de champ magnétique et par conséquent la force magnétique générée par unité de volume. En considérant le terme $(\mathbf{H} \cdot \nabla)\mathbf{H}$, qui entre dans l'expression de la force magnétique (nous le verrons plus tard), nous pouvons remarquer que la diminution d'échelle d'un facteur k , augmentera d'autant cette expression. En effet, la valeur du champ reste la même alors que la distance est réduite d'un facteur k . Le gradient est donc augmenté d'un facteur k [Cugat'02,03]. Comparé à d'autres forces (électrostatiques, mécaniques, thermiques), la force magnétique présente l'avantage d'être active sur de longues distances aux échelles des microsystèmes, de pouvoir être actionnée sans contact, de proposer des (bi)stabilités et d'être bidirectionnelle.

Dans le domaine du magnétisme, à l'image des aimants, il existe deux autres sources de champ magnétique, potentiellement concurrentes et/ou complémentaires à ces échelles, i.e., les micro-bobines et les matériaux magnétiques doux.

Il est nécessaire d'alimenter les micro-bobines (n spirales/mètre) en courant I pour produire une induction magnétique B . L'intensité de l'induction magnétique, $B = \mu_0 \cdot n \cdot I$, est limitée par l'intensité du courant, restreint par le phénomène d'effet joule. Celui-ci entraîne une transformation d'une partie de l'énergie en chaleur. Cette chaleur peut s'avérer problématique pour des applications biologiques à régime de température restrictif ou encore altérer irrémédiablement la bobine. La valeur de l'intensité du champ magnétique est donc fortement limitée. Les matériaux ferromagnétiques doux peuvent produire des valeurs de champs magnétiques comparables, voire légèrement supérieures, à celles des micro-aimants. Par contre, comme les bobines, ils ne constituent pas des systèmes autonomes. Pour produire un champ magnétique de fuite, un matériau ferromagnétique doux doit être polarisé par un champ magnétique externe. Le microsystème sera alors nécessairement encombrant et complexe. Notons ici, que ces deux microsystèmes, concurrents et complémentaires des micro-aimants, possèdent l'avantage d'avoir la fonction ON/OFF. Cette fonction peut s'avérer très utile pour "éteindre" un champ magnétique ou induire certaines forces alternatives d'attraction magnétique.

L'avantage des micro-aimants que nous allons développer, est qu'ils constituent des microsystèmes parfaitement autonomes, ne nécessitant aucune source d'énergie extérieure ou champ extérieur. De plus, le lecteur pourra se rendre compte que ces systèmes sont très largement compétitifs en terme de "stockage d'énergie" par rapport aux systèmes électrostatiques.

Alors pourquoi, malgré l'énorme potentiel présenté, il existe si peu de développements et d'applications concernant ces microsystèmes ? Jusqu'à présent les MEMS (Micro-Electro Mechanical System) magnétiques, résumés par le sigle MAGMAS (MAGnetic Micro-Actuators and Systems), n'ont jamais dépassé le stade du prototype parce que la synthèse et l'intégration de micro-aimants performants se sont toujours révélées difficilement compatibles avec les techniques et les routines de fabrication à base de silicium. Il convient donc de développer des procédés de fabrications simples, performants et compatibles silicium.

Le développement actuel d'appareils divers (disque dur d'ordinateur, téléphone portable, etc.) de taille de plus en plus petite nécessite évidemment que la taille des composants qu'ils incluent suive une même réduction. A ce jour, la plupart des systèmes tels que micro-moteurs ou micro-actionneurs, développés pour ces besoins mettent en jeu l'activation électrostatique. Pourtant, la densité d'énergie transformée par un système électromagnétique (champ magnétique interagissant avec un courant) est bien supérieure à celle transformée par un système électrostatique. A titre d'exemple, on peut comparer l'énergie emmagasinée par volume unitaire pour un système magnétique limité par l'aimantation maximale $\mu_0 \cdot H$ de 1 T à un système électrostatique limité par le champ électrostatique E de claquage dans l'air $3 \cdot 10^6$ V/m.

$$\frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot H^2 \quad \text{versus} \quad \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot E^2 \quad \text{eq. 1}$$

Nous obtenons une valeur de $4 \cdot 10^5$ J/m³ pour la densité d'énergie magnétique emmagasinée contre $4 \cdot 10^1$ J/m³ pour la densité d'énergie électrostatique. Soit 4 ordres de grandeur d'écart à la faveur du magnétisme. La domination sans partage des technologies électrostatiques est, de nouveau, éprouvée par ce simple calcul et le développement de micro-aimants performants nécessaire.

Lors de mon arrivée au Laboratoire Louis Néel (LLN), qui venait juste de se regrouper avec d'autres laboratoires du CNRS de Grenoble pour former l'Institut Néel (10 ans d'existence, cette année), les conditions au développement de micro-objets magnétiques étaient réunies. Mon équipe d'accueil, dans le groupe de Micro et Nano Magnétisme, avait développé un procédé de dépôt, la pulvérisation triode et venait de synthétiser et de publier de très bons résultats quant aux propriétés magnétiques des films magnétiques épais réalisés (5-100 μ m de NdFeB, FePt, SmCo...) [Dempsey'07]. Elle venait d'obtenir, pour le meilleur matériau connu aujourd'hui concernant les aimants permanents, le Nd₂Fe₁₄B₁, des valeurs de : $\mu_0 \cdot M_r = 1,4$ T, $\mu_0 \cdot M_c = 1,6$ T et un $(B \cdot H)_{max} \approx 400$ kJ/m³, valeurs comparables avec les meilleurs aimants actuels du marché. ♦

Ces résultats constituèrent la première étape, essentielle, à la réalisation de micro-aimants de qualité. Concernant la structuration des films, deux directions furent privilégiées : i) la micro-structuration magnétique par modification topographique des couches (lithographie...) ii) la micro-structuration magnétique par irradiation laser nanoseconde des films (flash laser) que nous allons développer dans ce chapitre A.

Afin de favoriser mon intégration et le lancement de programmes de recherche, mon laboratoire d'accueil, l'Institut Néel a pris en charge 50% de mon enseignement lors de ma première année. Je le remercie ici vivement ainsi que mes proches collaborateurs qui m'ont permis de développer des domaines plus personnels. Mes encadrements d'étudiants ont commencé en 2009 me laissant ainsi une année pour démontrer la faisabilité de certaines idées. Les travaux présentés dans ces premières feuilles correspondent à cette période.

♦ D'un point de vue théorique, les valeurs maximales sont : $\mu_0 \cdot M_s = 1,62$ T et $(B \cdot H)_{max} = \frac{1}{4} \cdot \mu_0 \cdot M_s^2 = 525$ kJ. m³. Au niveau expérimental, des valeurs de $(B \cdot H)_{max} \approx 470$ kJ/m³ ont pu être obtenues.

A.1. Principe de la structuration magnétique par irradiation laser (TMP)♦

Nous venons de voir que les systèmes micrométriques voir submicroniques intégrant des aimants permanents sont très peu développés en regard de l'extraordinaire potentiel d'application qu'ils pourraient engendrer. Ces systèmes souffrent de deux inconvénients majeurs, la difficulté d'assemblage des aimants permanents aux échelles micrométriques et/ou la faible qualité d'aimants permanents qui sont directement synthétisés et intégrés aux systèmes. Nous avons développé une micro-structuration magnétique par irradiation laser nanoseconde à excimères sous champ magnétique externe. Ce procédé est adapté à l'intégration d'aimants permanents dans des microsystèmes et à la réalisation de structures magnétiques complexes, comme nous pourrons le voir par la suite.

A.1.1. Description du procédé dit Thermo-Magnetic Patterning (TMP)

Le principe de l'écriture par empreinte thermo-magnétique, d'acronyme TMP, est schématisé sur la Figure A-1. Une couche magnétique dure est aimantée dans une direction et un sens donnés (étape 1). Cette couche est ensuite placée dans un champ magnétique externe uniforme H_{ext} ($\mu_0 H_{ext} < \mu_0 H_c(300^\circ C)$) de sens opposé à celui de son aimantation originelle puis est localement irradiée par un laser impulsionnel à excimères de type KrF (248 nm) (étape 2). La température à la surface des zones irradiées augmente très rapidement puis la chaleur se diffuse dans le matériau (étape 3). Etant donné la diminution du champ coercitif $\mu_0 H_c$ d'un matériau avec sa température, il est attendu qu'une augmentation locale de température du matériau va réduire localement la coercivité de la couche permettant le renversement magnétique de l'aimantation de certaines zones spécifiques dans la direction du champ magnétique externe appliqué. La couche sera constituée in fine d'un réseau de milliers de micro-aimants orientés alternativement vers le haut ou le bas (étape 4) de dimensions définies par les dimensions du masque utilisé durant l'irradiation laser. Ce principe d'empreinte thermo-magnétique (Thermo-Magnetic Patterning, TMP) réalisé par irradiation laser, peut être étendu à toutes sortes de couches magnétiques y compris celles présentant des aimantations isotropes ou dans le plan. Des systèmes nécessitant des directions d'aimantations multiples sont alors réalisables et toutes les géométries magnétiques sont accessibles simplement.

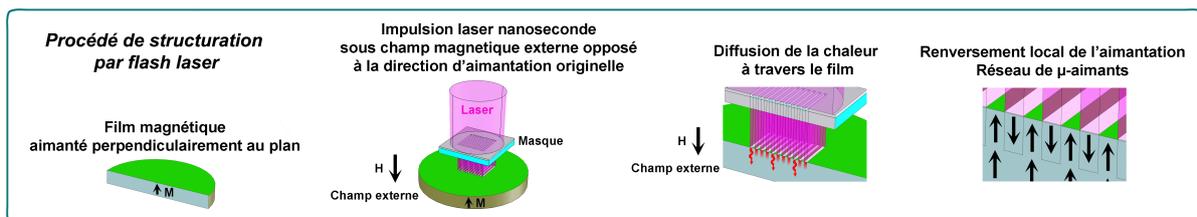


Figure A-1 - Principe du retournement par irradiation laser, l'empreinte thermo-magnétique dit "ThermoMagnetic Patterning Method (TMP)".

♦ *Thermomagnetically patterned micromagnets,*

F. DUMAS-BOUCHIAT, L. F. ZANINI, M. KUSTOV, N.M. DEMPSEY, R. GRECHISHKIN, K. HASSELBACH, J. ORLIANGES, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, D. GIVORD, *Applied Physics letters* 96 (2010) pp102511.

Remarque : Notons ici que la présence d'un champ magnétique externe n'est pas forcément nécessaire. En effet, l'aimantation des micro zones magnétiques irradiées peut être renversée sous l'effet du champ de fuite magnétique des zones non irradiées. Nous avons vérifié expérimentalement ce principe.

A.1.2. Réalisation de structures magnétiques TMP, visualisation par imagerie magnéto-optique

Afin de visualiser et caractériser les structures magnétiques réalisées, nous avons utilisé et développé différents procédés d'imageries magnétiques. Le premier d'entre eux utilise les effets d'interaction entre la lumière et un champ magnétique. Il est facile à mettre en œuvre, n'utilise que nos yeux et est décrit ci-dessous :

Une lumière polarisée rectilignement qui interagit avec la surface magnétique d'un matériau aimanté dans une direction, est réfléchiée avec un axe de polarisation présentant un angle par rapport à l'axe de l'état de polarisation originel. Profitant de cet effet, il est possible d'imager par contraste optique des états d'aimantation par microscopie en réflexion. Cependant, cette technique d'imagerie, appelée MOKE pour Magneto-Optical Kerr effect, n'est envisageable que sous deux conditions :

- La rotation de la polarisation de la lumière est fonction de l'état d'aimantation mais aussi de la nature du matériau imagé. Certains matériaux présenteront des contrastes magnétiques en réflexion très marqués, d'autres beaucoup moins.
- Il est essentiel qu'il n'y ait pas de couches de protections paramagnétiques ou diamagnétiques pouvant masquer l'effet.

Les films magnétiques utilisés dans ce mémoire sont principalement le NdFeB, le SmCo et le FePt. L'élément Néodyme de la phase 2:14:1 du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ nécessite une couche de protection afin d'éviter qu'il ne s'oxyde. Le SmCo et le FePt présentent des contrastes par MOKE relativement faibles. La microscopie optique MOKE n'est donc pas adaptée pour les matériaux utilisés et présentés dans ce manuscrit. Nous avons choisi, par l'intermédiaire d'un film transparent particulier, d'utiliser un autre effet optique, l'effet Faraday. Une lumière polarisée suivant un axe traversant une zone d'espace dans laquelle règne un champ magnétique voit son axe de polarisation "tourner" en fonction de l'intensité du champ magnétique rencontré (Figure A-2).

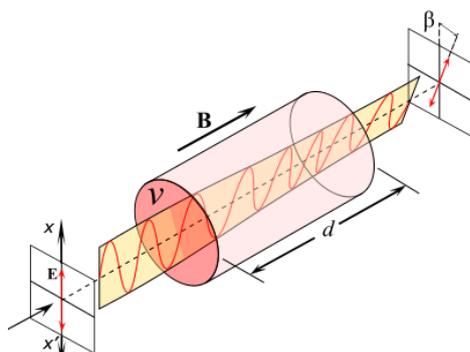


Figure A-2 - Schéma de l'Effet Faraday, rotation de la polarisation rectiligne de la lumière. La lumière est ici schématisée par un champ électrique \vec{E} périodique. A l'entrée d'une substance, la lumière est polarisée rectilignement suivant l'axe des x (champ électrique \vec{E} rectiligne). L'interaction de la lumière avec une induction magnétique B sur une distance d d'une substance transparente aboutit à une **rotation** de la polarisation d'un angle β tel que : $\beta = v \cdot d \cdot B$

v ($\text{rad}^{-1} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) est la constante de Verdet du milieu considéré. Une constante élevée entrainera une forte rotation (45°) pouvant aboutir à des contrastes importants.

Certains films, appelés MOIF pour Magneto-Optical Indicator Films, utilisent cet effet Faraday et permettent d'imager des structures magnétiques avec de bonnes résolutions spatiales (typiquement 3-4 micromètres) et un taux d'acquisition élevé. Le principe d'un MOIF est résumé sur la Figure A-3 et va être ici développé car ces objets ont été particulièrement utiles pour nos études.

Les films MOIFs, sont généralement constitués par un monocristal de grenat de gallium gadolinium ($Gd_3Ga_5O_{12}$) (abrégié : GGG) constituant un substrat optiquement transparent dans le domaine du visible. La couche active "à l'intérieur" de 3 à 7 μm d'épaisseur est un grenat de ferrite $\{R_3^{3+}\}[Fe_2^{3+}][Fe_3^{3+}]O_{12}$ constitué d'ions terres rares et fer qui occupent différentes positions en substitutions (structure cubique). Les grenats de ferrite avec du Bismuth en substitution présentent de très bonnes rotations. Les MOIFs sont recouverts sur une face, d'une couche d'aluminium "miroir" très réfléchissante protégée par une couche de nitrure de Silicium Si_3N_4 . Ces films, placés à proximité de sources de champ magnétique (une structure magnétique TMP par exemple), vont se polariser en fonction de l'état d'aimantation des zones de la structure. La lumière va effectuer un double passage à travers le grenat de ferrite, transparent dans le domaine du visible, en étant réfléchi à mi-parcours par la couche d'aluminium. Ce trajet lumineux, correspondant à un "aller-retour" de la lumière dans le milieu d'intérêt, est synonyme de double effet Faraday (Figure A-3). Les MOIFs peuvent être ainsi utilisés pour des caractérisations qualitatives mais aussi, sous réserve d'une grande rigueur, pour des caractérisations quantitatives. L'expérimentateur fera attention alors à certains facteurs pouvant affecter les mesures comme la non uniformité et les instabilités de l'éclairage, les effets dépolarisants des éléments optiques ou encore le bruit électronique d'une caméra vidéo, etc.

Dans la famille des MOIFs, on distingue les MOIF-Uniaxiaux (MOIF-U) des MOIF-Planaires (MOIF-P). L'aimantation des MOIFs-Planaires (en réalité quasi-isotrope, constantes magnétocristalline et d'anisotropie minimales), évolue de zéro à saturation sous l'action de la composante perpendiculaire du champ de fuite imagé. Le vecteur d'aimantation tourne d'une position "dans le plan" à une position "perpendiculaire au plan", donnant ainsi des informations sur les caractéristiques du champ magnétique étudié. Dans le MOIF planaire, la rotation de l'aimantation est réversible et sans hystérésis, ce qui n'est pas le cas pour le MOIF-Uniaxial. Celui-ci est donc considéré comme beaucoup moins adapté pour des mesures quantitatives et l'interprétation d'images [Dötsch'05]. Le MOIF-Uniaxial présente des imperfections cristallines, ce qui cause des effets d'hystérésis liés aux piégeages de domaines. Il sera beaucoup plus adapté pour des caractérisations qualitatives, ne donnant qu'une information binaire (aimantation orientée perpendiculaire au film, dirigée dans un sens ou dans l'autre). Le MOIF-P donnera une information codée de 0 à 255 en échelle de gris par exemple (aimantation graduelle orientée perpendiculaire au film).

Un paramètre permettant de discriminer les MOIF-Uniaxiaux des MOIF-Planaires est le facteur de qualité Q. Celui-ci permet classiquement de caractériser un film ferromagnétique avec un axe de facile aimantation. Il représente le rapport entre l'énergie d'anisotropie magnétocristalline K_u et la densité maximale d'énergie liée à

l'anisotropie de forme $\frac{\mu_0 \cdot M_S^2}{2}$. Pour $Q > 1$, le film sera uniaxe avec un axe de facile aimantation perpendiculaire au plan alors que pour $Q < 1$, l'aimantation sera dans le plan due à l'anisotropie de forme. Au cours de nos recherches, nous avons utilisé des MOIF présentant des facteurs de qualité proche de 1 ou inférieur.

$$Q = \frac{2 \cdot K_u}{\mu_0 \cdot M_S^2} \quad \text{eq. 2}$$

K_u : constante d'anisotropie uniaxiale, M_S : aimantation à saturation, μ_0 : perméabilité du vide

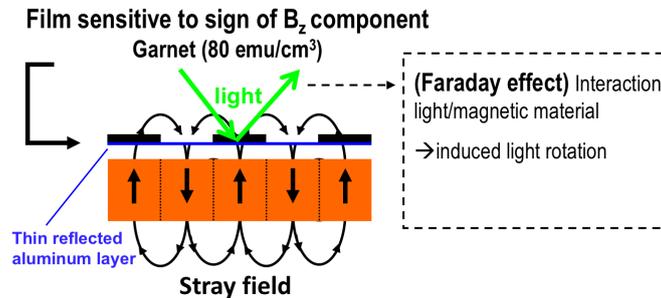


Figure A-3 – Schéma de principe de l'utilisation d'un film basé sur des effets magnéto-optiques pour imaginer des domaines magnétiques. Ce film est appelé un MOIF, pour Magneto-Optical Indicator Film.

Des couches de NdFeB ont été synthétisées par pulvérisation triode et pour certaines, structurées en plots de 2 cm de diamètre. Des motifs magnétiques, réalisés par TMP, sont imagés. Le masque, utilisé ici, réalisé en salle blanche par photolithographie, est constitué par du chrome déposé sur du quartz, transparent à 248 nm (Jean-Christophe Orlianges, Figure A-4 – a).

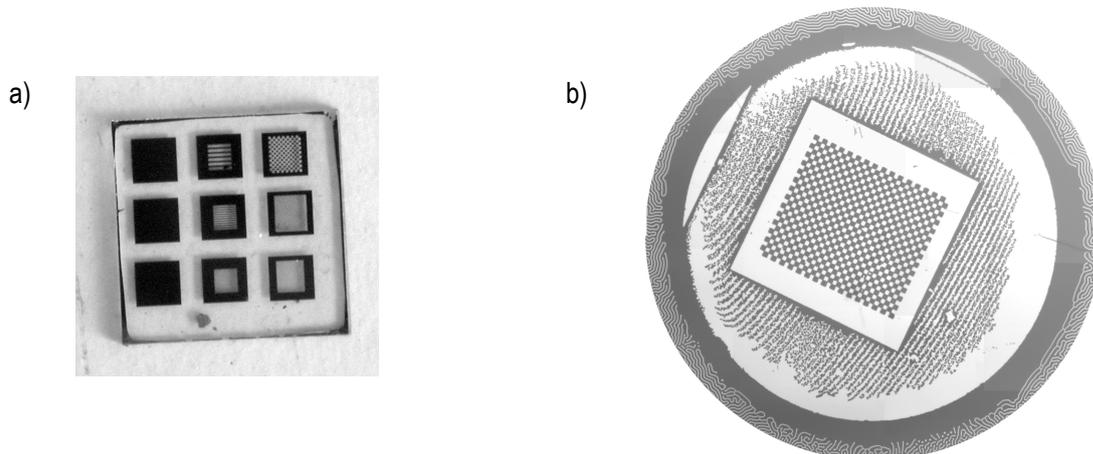


Figure A-4 – a – Exemple de masque utilisé lors du procédé TMP. Les neuf motifs de ce masque en quartz sont réalisés par photolithographie. La couche opaque est ici constituée par du chrome. Les motifs réalisés représentent un damier (3^{ème} colonne, case élémentaire, $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $25 \times 25 \mu\text{m}^2$), des bandes de 100, 50 et $25 \mu\text{m}$ de large sur 1 mm de long (2^{ème} colonne) et trois uniques ouvertures de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ (1^{ère} colonne). b – Figure d'une empreinte magnétique réalisée par irradiation laser et imagée par un MOIF-Uniaxial. Plusieurs zones sont visibles : le motif défini par le masque (de case élémentaire $50 \times 50 \mu\text{m}^2$), une zone de diffraction due à l'épaisseur du quartz en périphérie du plot magnétique et sur les bords de l'image, une surface non saturée du MOIF.

L'image obtenue au microscope optique grâce à un MOIF-Uniaxial posé sur l'échantillon est représentée Figure A-4 – b. Nous visualisons ainsi la structure magnétique obtenue. Des motifs magnétiques, bien définis au centre du plot de NdFeB représentent un damier, avec des "cases élémentaires" de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Chaque case constitue la surface d'un micro-aimant orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon dans un sens (blanc) ou dans l'autre (noir). En périphérie du plot, au-delà de l'empreinte magnétique, en l'absence de motifs, des bandes moins bien définies sont visibles. Il s'agit de motifs d'interférences dus aux surfaces de la lame du masque en quartz utilisé. En effet, les deux surfaces ne sont pas parfaitement parallèles et le faisceau laser n'est pas parfaitement perpendiculaire à la surface du masque, générant ainsi des motifs de diffractions résultats d'interférences.

Au-delà du plot magnétique, aux extrémités de l'image, le MOIF-U n'est plus saturé. Des "ridules" blanches et noires sont en proportions surfaciques équivalentes. Le système converge naturellement vers un minimum d'énergie aboutissant à ces géométries que l'on pourrait observer lorsque le MOIF-U n'est soumis à aucun champ (Figure A-5 – bords de l'image du centre). Afin d'illustrer la diversité des motifs accessibles, un autre exemple d'empreinte magnétique par TMP est représenté (Figure A-5). L'utilisation d'un MOIF-Planaire permet d'avoir une meilleure résolution et pourrait permettre d'obtenir des mesures quantitatives.



Figure A-5 – Exemple de structures magnétiques réalisées par TMP. a – Image "brute" de la surface obtenue par microscopie optique conventionnelle (en utilisant des fluences de laser typiquement inférieures à 250 mJ/cm^2 , la surface Ta/NdFeB/Ta n'est optiquement pas "dégradée"). b – Image obtenue à l'aide d'un MOIF-Uniaxial (image binaire) révélant le motif TMP "Institut Néel". c – Image acquise grâce à un MOIF-Planaire (image codée sur 256 niveaux de gris).

A.1.3. Modèle de diffusion de la chaleur et renversement magnétique lors du TMP

La méthode TMP permet de réaliser des structures magnétiques à la surface d'un film magnétique. Deux questions essentielles se posent alors :

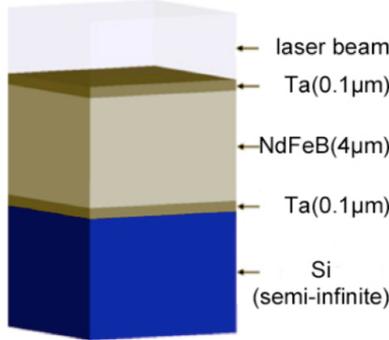
- quelle est la profondeur de renversement (retournement) magnétique si tant est que la zone retournée reste homogène ?
- quels sont les mécanismes physiques intervenant dans ce processus de retournement ?

Afin de répondre à ces questions et considérant que la diffusion de chaleur était un facteur prépondérant dans le renversement magnétique, nous avons utilisé un modèle de diffusion à une dimension complété par des caractérisations du champ de fuite magnétique à l'aide d'une micro-sonde de Hall (Scanning Hall Probe Microscopy

– SHPM). Ces calculs constituent une partie du Master de Luiz Fernando Zanini (**Master2R – 2009, L.F. Zanini**) que j'ai encadré.

A.1.3.i. Modèle de diffusion de la chaleur à une dimension

Le matériau est considéré comme linéaire, homogène et isotrope (Figure A-6). La diffusion de la chaleur à 1 dimension dans un matériau est donnée par la loi de Fourier (eq. 3) :



$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \quad \text{eq. 3}$$

$$\text{Avec } q = q_L + q_R$$

$$q_L = \frac{(1-R) \cdot F}{g \cdot t_p} \left[\frac{J}{m^3 \cdot s} \right] \forall t \in [t_1, t_p] \text{ and } \forall x \in [x_0, g]$$

$$q_R(x_0) = \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4}{\Delta x} \left[\frac{J}{m^3 \cdot s} \right] \forall t \in [t_1, t_p] \leftrightarrow T(x_0) > 300K$$

Figure A-6 – Vue en coupe du matériau dans lequel la chaleur fournie par le laser va se propager, le NdFeB est encapsulé par du tantale pour prévenir la diffusion (côté Si) et les phénomènes d'oxydation (côté laser).

Propriété	Ta	NdFeB	SiO ₂	Si
Conductivité thermique, k (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	54.40	8.95	1.40	141.00
Chaleur spécifique, c (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	140	440	740	700
Masse volumique, ρ (kg.m ⁻³)	16.60 × 10 ³	7.50 × 10 ³	2.20 × 10 ³	2.33 × 10 ³
Diffusivité thermique, α (m ² .s ⁻¹)	2.34 × 10 ⁻⁵	2.71 × 10 ⁻⁶	8.60 × 10 ⁻⁷	8.64 × 10 ⁻⁵
Emissivité, ε	0,78	-	-	-
Réfectivité, R	0,49	-	-	-

Tableau 1 - Valeurs des grandeurs caractéristiques considérées pour le modèle de diffusion thermique

ρ est la masse volumique du matériau, c sa capacité calorifique et k sa conductivité thermique. q_L , le gain de chaleur fourni par le laser, q_R la perte de chaleur due aux rayonnements. Comme les transferts de chaleurs de l'extérieur vers le matériau ne se font qu'à partir de la surface, l'équation précédente n'est valable que pour x_0 , pour le reste de l'échantillon, q est égal à zéro. R est la réflectivité de la surface du matériau irradié pour une longueur d'onde spécifique. F représente la fluence laser (J/m²), t_p la durée de l'impulsion laser, g la pénétration de l'impulsion laser dans le film pendant la durée de l'impulsion, ε est l'émissivité de la surface, σ est la constante de Stefan-Boltzmann's (5,67.10⁻⁸ W.m⁻².K⁻⁴).

Dans nos conditions de fluence laser, la température de la surface du matériau n'excède pas 1500 K, la valeur de q_R peut ainsi être négligée. Le substrat de silicium, compte tenu de son épaisseur (525 µm) est considéré comme un milieu semi-infini. Le matériau est irradié pendant 25 ns à 240 mJ/cm² à une longueur d'onde de 248 nm. Nous avons considéré une répartition homogène de l'énergie dans le temps et dans l'espace. Les résistances de contact dues aux interfaces n'ont pas été prises en compte. Les résultats de cette simulation 1D effectuée sur MATLAB sont reportés sur le graphique Figure A-7. Ils nous permettent de connaître la température maximale atteinte pour une profondeur donnée.

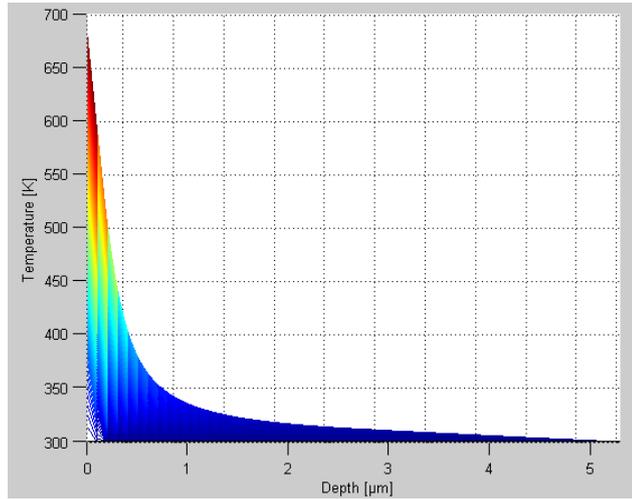


Figure A-7 – Evolution du maximum de la température (Temperature (K)) atteint à une certaine profondeur (Depth (μm)) dans le matériau NdFeB.

Afin d'évaluer la profondeur de renversement magnétique, la coercivité magnétique du matériau est mesurée en fonction de la température (

Figure A-8).

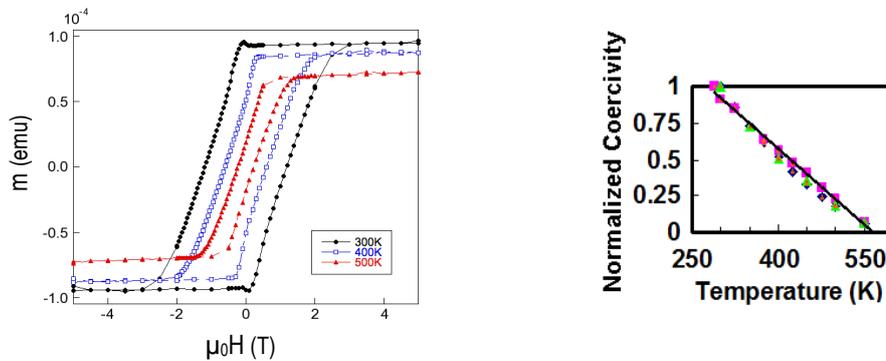


Figure A-8 – a – Courbe d'hystérésis de la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué perpendiculaire au plan du substrat (sans correction du champ démagnétisant) pour trois valeurs de température, 300, 400 et 500 K, b – Evolution de la coercivité du NdFeB en fonction de la température mesurée pour trois échantillons.

Le renversement magnétique se produit si la valeur du champ total agissant sur la zone à renverser $\mu_0 \cdot H_{tot}(d)$ est supérieure à la valeur de la coercivité réduite grâce à l'augmentation de température en ce point $\mu_0 \cdot H_c[T_{max}(d)]$. Lors de l'irradiation par un laser impulsionnel à excimères de type KrF (248 nm), la température à la surface des zones irradiées augmente très rapidement puis la chaleur se diffuse dans le matériau. Etant donné la diminution du champ coercitif $\mu_0 H_c$ d'un matériau avec sa température, il est attendu qu'une augmentation locale de température du matériau réduise localement la coercivité de la couche ("propriété de la couche à résister à un champ magnétique externe") permettant le renversement magnétique de l'aimantation de certaines zones spécifiques dans la direction du champ magnétique externe appliqué. Plusieurs champs magnétiques influent sur le volume matérialisé par un point jaune (Figure A-9). En effet, il faut superposer au champ magnétique externe (H_{ext}), le champ de fuite de la partie déjà renversée (partie rouge, $H_{upper\ contri.}$) et le champ démagnétisant de la partie

non encore renversée (partie bleue, H_{demag}). Ainsi le champ contribuant à renverser l'aimantation de la zone matérialisée par un point jaune s'écrit :

$$H_{tot}(d) = H_{ext} + H_{demag} + H_{upper\ contri.}(t - d) \quad \text{eq. 4}$$

En traçant sur un même graphique la valeur de la coercivité obtenue pour une température maximale $\mu_0 \cdot H_c(T_{max})$ déduite du modèle de diffusion et la valeur du champ total $\mu_0 \cdot H_{tot}$, le tout en fonction de la profondeur, nous pouvons déterminer, à l'intersection de ces deux courbes, la profondeur de renversement théorique. Une profondeur de 1,1 μm est obtenue (Figure A-9).

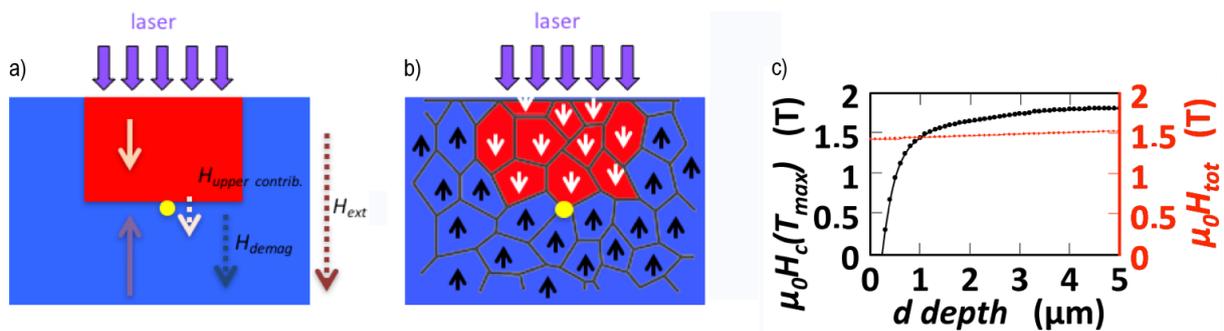


Figure A-9 - a – Vue en coupe du matériau lors de l'irradiation laser et des champs magnétiques "agissants" sur un volume schématisé par une pastille jaune, b – Prise en compte de la structure granulaire du matériau, c – Graphique permettant d'extraire la profondeur de renversement magnétique – en noir, Evolution de la coercivité $\mu_0 \cdot H_c$ en fonction de la profondeur d dans le matériau. Cette coercivité dépend de la température maximale (T_{max}) atteinte à une profondeur d donnée – en rouge, Evolution du champ total $\mu_0 \cdot H_{tot}$ agissant dans le matériau en fonction de la profondeur d .

Pour l'instant, ce raisonnement initial ne tient pas compte de la structure granulaire du film. Si le volume jaune (qui se renverse) est localisé au sommet d'un grain, alors nous devons considérer que tout le grain se renverse. La nucléation granulaire "nécessite beaucoup plus d'énergie" que la propagation du renversement magnétique au sein d'un même grain. Statistiquement, il faut rajouter à d la moitié de la taille d'un grain, caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), soit environ 200 nm. En suivant ce raisonnement, la profondeur de retournement est ainsi estimée à $1,3 \mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$.

A.1.3.ii. Caractérisations magnétiques expérimentales

Considérons un échantillon TMP dont la proportion de surface irradiée (S_i) et non-irradiée (S_{ni}) est connue comme celui présenté (Figure A-10). Cette proportion est accessible grâce à la caractérisation d'un échantillon TMP par un MOIF-Uniaxial, image binaire. Un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) permet de connaître l'aimantation rémanente initiale (M_{ri}) et l'aimantation rémanente à saturation (M_{rs}) du même échantillon. En considérant que le renversement magnétique est de forme géométrique

idéale parallélépipédique, ces deux caractérisations (proportion de volume et de surface renversées) permettent le calcul de la profondeur de renversement au moyen de l'équation suivante[♦] :

$$d = \frac{1}{2} \cdot t \cdot \left(\frac{S_i + S_{ni}}{S_i} \right) \cdot \left(1 \pm \frac{M_{ri}}{M_{rs}} \right) \quad \text{eq. 5}$$

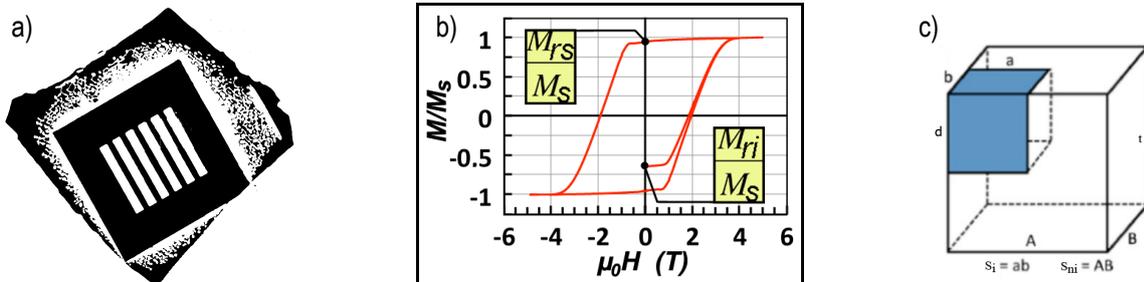


Figure A-10 – a – Image obtenue par un MOIF-Uniaxial d'une structure TMP en bande. Cette image, binaire, nous permet de connaître la proportion en surface des zones renversées et non renversées, b – Courbe d'hystérésis (perpendiculaire au plan) enregistrée au VSM (Vibrating Sample Magnetometer) pour un échantillon TMP en bande (celui imagé en a). Ce graphique permet de connaître l'aimantation initiale rémanente et l'aimantation rémanente après saturation. En supposant que les aimantations (de directions perpendiculaires au substrat et de sens opposées) sont homogènes dans le matériau, ce graphique nous donne des précisions sur les volumes renversés. c – Géométrie parallélépipédique idéale considérée pour estimer la profondeur de renversement d'aimantation. La partie bleue correspond à la zone renversée.

En utilisant cette approche macroscopique, nous avons estimé la profondeur de renversement à $1,2 \pm 0,3 \mu m$.

Une deuxième approche utilisée pour estimer d est basée sur une mesure localisée de la composante B_z du champ de fuite produit par les structures TMP réalisées. Un microscope équipé d'une micro-sonde de Hall et basé sur le modèle des microscopes à champ proche est développé à l'Institut Néel par Klaus Hasselbach (Scanning Hall Probe Microscope, SHPM). Il travaille, depuis de nombreuses années, sur le développement d'un appareil SHPM, utilisé dans ce manuscrit. Les têtes de mesures avec des surfaces sensibles de $40 \times 40 \mu m^2$, $10 \times 10 \mu m^2$ et $4 \times 4 \mu m^2$ en GaAs ont été fournies par la Société Itron Inc. (Vincent Mosser). De 2007 à aujourd'hui, de nombreux étudiants et post-doctorants, que je remercie ici, ont travaillé continuellement afin d'améliorer et d'optimiser le système de mesure de l'Institut Néel. Je citerai, Piotr Laczkowski (**Master2R – 2008, P. Laczkowski**), Mikhail Kustov (**Thèse 2007 – 2010, G2Elab-Neel, M. Kustov**) et Gorky Show (**Post-doc – 2012 – 2015, G. Show, [Show'16]**). Ce microscope permet de mesurer le champ de fuite à différentes distances de l'échantillon, grâce à des micro-sondes utilisant l'effet Hall. Plus la surface de la tête de mesure est petite, plus la résolution est élevée.

[♦] L'aimantation rémanente à saturation est considérée égale à (M_{rs}) dans tout le matériau.

Des structures TMP ont été balayées avec la sonde, à 26 μm au-dessus de la surface de l'échantillon. La mesure Figure A-11 fait apparaître une image de damier, similaire à celle obtenue par MOIF-U (Figure A-4) mais les motifs réalisés sont deux fois plus grands (cellule unitaire surfacique 100 \times 100 μm^2). Parallèlement à cette mesure, des simulations par calcul analytique ont permis d'estimer la composante du champ de fuite B_z produit par un damier, pour différentes profondeurs de renversement magnétique. En comparant les mesures par micro-sonde de Hall et les calculs analytiques, nous pouvons estimer la profondeur de renversement magnétique. Des valeurs d'amplitudes de pic à pic de 22 mT, 45 mT et 87 mT pour des profondeurs de renversement de 1 μm , 2 μm et 4 μm ont été simulées. Une valeur de 24 mT a été mesurée par SHPM conduisant à une profondeur de 1,1 $\mu\text{m} \pm 0,2 \mu\text{m}$, en remarquable accord avec les mesures précédentes.

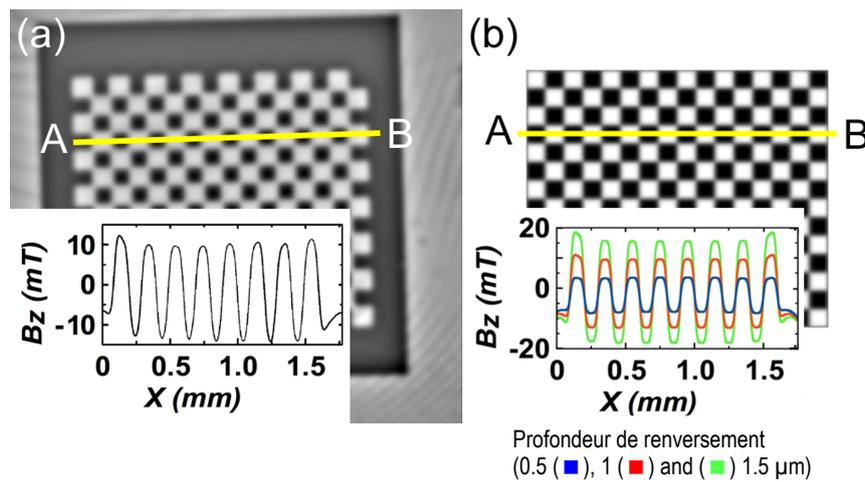


Figure A-11 – a – Cartographie en échelle de gris obtenue avec une micro-sonde de hall (SHPM) de la composante B_z du champ de fuite au-dessus de la surface d'un échantillon TMP à 26 μm . En insert – composante B_z du champ de fuite mesurée lors du balayage d'une ligne AB. b – Structure modèle calculée analytiquement. En insert – composante B_z du champ de fuite calculée lors du balayage d'une ligne AB.

Dans le cadre du stage de Master2 de Luiz F. Zanini (**Master2R – 2009, L.F. Zanini**), nous avons essayé d'étendre le modèle aux trois dimensions de l'espace. Pour cela la loi de diffusion de la chaleur a été modélisée dans les mêmes conditions que précédemment sur COMSOL Multiphysics. Des profils en température sont obtenus et tracés sur la Figure A-12.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + q \quad \text{eq. 6}$$

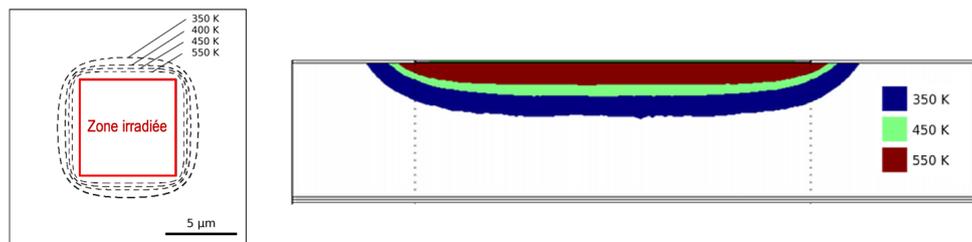


Figure A-12 – Vue de dessus et vue en coupe des températures calculées atteintes dans l'échantillon.

Les simulations font logiquement apparaître une diffusion de la chaleur dans les trois dimensions de l'espace (matériau isotrope). Des désaccords entre ce modèle et les mesures sont apparus.

Afin d'augmenter le rapport d'échelle entre (x,y) et (z) et favoriser une profondeur de renversement élevée sur une zone surfacique étroite, la synthèse de matériau fortement anisotrope est recommandée. Sous certaines conditions de synthèse, le NdFeB peut répondre à ce cahier des charges. D'autres paramètres du procédé sont à pondérer. Ainsi, des tests et des mesures (non présentés ici) ont permis de moduler sensiblement la profondeur de renversement avec l'augmentation de la température initiale de l'échantillon, l'augmentation du champ magnétique externe appliqué (bobine impulsionnelle synchronisée), l'augmentation de la fluence laser et la diminution de la coercivité du film. Enfin, une hypothèse nous conduit à imaginer un matériau composé de cristallites étendues sur toute l'épaisseur du film (matériau très fortement colonnaire). Une nucléation à la surface d'une cristallite serait suffisante pour renverser l'aimantation dans tout son volume et ainsi augmenter considérablement la profondeur de renversement.

A.2. Micro-aimants par TMP : différentes applications

A.2.1. Micro-objets modèles pour le développement de caractérisations magnétiques

A.2.1.i. Focus sur les "Magneto-Optical Indicator Films", les MOIFs♦

En collaboration avec Rostislav Grechishkin, de l'Université de Tver en Russie, nous avons développé, à l'Institut Néel, une certaine expertise sur les simulations et les utilisations de MOIFs-Uniaxiaux et Planaires. Cette expertise existait au laboratoire Louis Néel avant ces travaux (Pierre Molho, Laurent Ranno, Nora M. Dempsey), et la création de micro-objets magnétiques a permis d'approfondir le développement de la microscopie par effet Kerr et effet Faraday au travers notamment des MOIFs. Les MOIFs, utilisés dans l'étude présentée, ont été fabriqués par épitaxie en phase liquide (LPE, Liquid Phase Epitaxy) de 3 à 7 µm de $(\text{Bi,Lu})_3(\text{Fe,Ga})_5\text{O}_{12}$ sur un substrat paramagnétique de grenat de gallium gadolinium [Grechishkin'08].

♦ *Magneto-optical imaging and analysis of magnetic field micro-distributions with the aid of biased indicator films*, R. GRECHISHKIN, M. KUSTOV, S. ILYASHENKO, O. GASANOV, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, *Journal of Applied Physics* 120(17) (2016) 174502 - Journal cover page – November 2016.

La réalisation de micro-objets magnétiques par TMP ou par TOPO permet d’approfondir et d’améliorer des techniques de caractérisations magnétiques. Rotislav Grechishkin travaille depuis plus de deux décennies sur les MOIFs et leurs caractéristiques. Ces micro-objets magnétiques constituent des outils formidables d’analyses afin d’améliorer la compréhension de ces films si caractéristiques et si pratiques. Une partie des objets considérés dans cette étude ont été réalisés par TMP. Ils sont schématisés sur la Figure A-13. Avec Michael Kustov (**Thèse 2007 – 2010, G2Elab-IN, M. Kustov**), un étudiant qui a commencé sa thèse l’année de mon arrivée au laboratoire et avec lequel j’ai fortement interagi, nous avons imaginé des structures modèles. Il s’agit de micro-aimants en NdFeB considérés comme parallélépipédiques de dimensions $a = 100 \mu\text{m}$, $d = 1,3 \mu\text{m}$. Ils sont espacés de $28 \mu\text{m}$ dans un milieu homogène de NdFeB d’épaisseur $t = 4 \mu\text{m}$ et d’induction résiduelle $B_r = 1,3 \text{ T}$.

Le champ magnétique de fuite est ici calculé en utilisant une approche Coulombienne (Figure A-13 – c), i.e., des charges de surface. Le calcul analytique suit le formalisme du solénoïde équivalent en utilisant la loi de Biot et Savart.

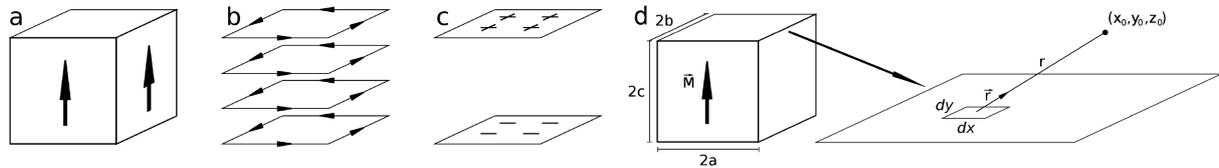


Figure A-13 – a – Un aimant cubique peut-être modélisé par l’approche des courants équivalents, soit le schéma b – approche ampérienne – le champ magnétique $d\mathbf{B}$ créé par un courant I continu parcourant un élément dl à une distance r peut être calculé par la loi de Biot et Savart : $d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I}{4\pi} \frac{dl \times \mathbf{r}}{r^3}$, c – Un aimant cubique peut aussi être modélisé par l’approche des charges de surfaces, soit le schéma c – approche Coulombienne – le champ créé par l’élément de surface du schéma d peut s’écrire $d^2\mathbf{B} = \frac{\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}}{4\pi} \frac{\mathbf{r}}{r^2} dx dy$, \mathbf{M} est l’aimantation de l’aimant et \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface. Nous avons choisi cette approche.

En un point d’observation $P(x_0, y_0, z_0)$, on peut calculer les composantes de champ de fuite \mathbf{B} . Pour éviter des relations dont l’écriture est fastidieuse, on peut utiliser ici l’écriture proposée par R. Grechishkin. ♦

Les composantes sont définies par :

$$B_x = -\frac{\beta_r}{4\pi} \left\{ \left(\left[\ln(\beta + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}) \right]_{\alpha_1}^{\alpha_2} \right)_{\beta_1}^{\beta_2} \right\}_{\gamma_1}^{\gamma_2} \quad B_y = -\frac{\beta_r}{4\pi} \left\{ \left(\left[\ln(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}) \right]_{\alpha_1}^{\alpha_2} \right)_{\beta_1}^{\beta_2} \right\}_{\gamma_1}^{\gamma_2}$$

$$B_z = -\frac{\beta_r}{4\pi} \left\{ \left(\left[\arctan \frac{\gamma \cdot \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}{\alpha \cdot \beta} \right]_{\alpha_1}^{\alpha_2} \right)_{\beta_1}^{\beta_2} \right\}_{\gamma_1}^{\gamma_2} \quad \text{eq. 7}$$

avec :

$\left\{ \left(\left[f(\alpha, \beta, \gamma) \right]_{\alpha_1}^{\alpha_2} \right)_{\beta_1}^{\beta_2} \right\}_{\gamma_1}^{\gamma_2} = f(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) - f(\alpha_1, \beta_2, \gamma_2) - f(\alpha_2, \beta_1, \gamma_2) + f(\alpha_1, \beta_1, \gamma_2) - f(\alpha_2, \beta_2, \gamma_1) + f(\alpha_1, \beta_2, \gamma_1) + f(\alpha_2, \beta_1, \gamma_1) - f(\alpha_1, \beta_1, \gamma_1)$
où β_r est l’induction rémanente des micro-aimants, $\alpha_{1,2} = x_0 \pm a$, $\beta_{1,2} = y_0 \pm a$, $\gamma_{1,2} = z_0 \pm h$, les signes + et - correspondent respectivement aux indices 1 et 2.

♦ *Magnetic characterization of micropatterned Nd-Fe-B hard magnetic films using scanning Hall probe microscopy*, M. KUSTOV, P. LACZKOWSKI, D. HYKEL, K. HASSELBACH, F. DUMAS-BOUCHIAT, D. O'BRIEN, P. KAUFFMANN, R. GRECHISHKIN, D. GIVORD, G. REYNE, O. CUGAT, N.M. DEMPSEY, **Journal of Applied Physics** 108 (2010) 063914.

Les trois composantes créées par la face négative sont calculées de la même façon et sont superposées aux composantes calculées ci-dessus, donnant accès au champ individuel créé par un aimant. Le champ créé par plusieurs aimants (Figure A-14– a) dans un point de l'espace est calculé par superposition des champs individuels.

Un calcul de la composante du champ de fuite B_z du système représenté à une et trois dimensions permet de connaître l'intensité du champ de fuite au-dessus de la surface (x,y) pour différentes hauteurs z_0 ($1 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, Figure A-14 – b). Logiquement, l'intensité des valeurs est bien plus élevée pour de petites distances.

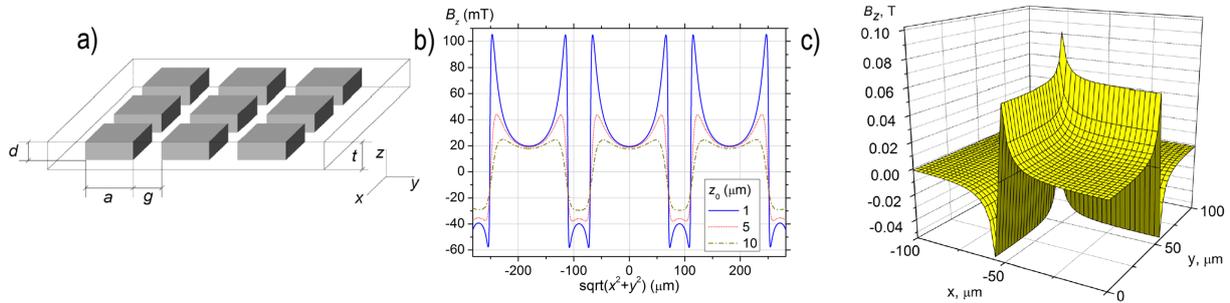


Figure A-14 – a – Schéma d'une structure modèle réalisée par empreinte thermo-magnétique par irradiation laser (TMP), les parallélépipèdes gris sont les volumes renversés, b – B_z calculé sur une diagonale du carré de la surface d'un micro-aimant à une distance de $1 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. c – Distribution de la composante $B_z(x, y)$ du champ de fuite magnétique à une distance de $1 \mu\text{m}$ au-dessus de l'échantillon (100 mT max), seul un "coin" d'un parallélépipède est représenté, la structure entière est obtenue par symétrie.

Nous avons réalisé des images magnéto-optiques de cet échantillon à l'aide d'un MOIF-Uniaxial et appliqué simultanément un champ magnétique homogène externe (Bias field). Sur la Figure A-15, l'utilisation du champ magnétique externe permet d'induire une isoligne de champ nul ($B_z = 0$). La modification de la valeur de ce champ (dans le sens positif ou négatif) change graduellement la position de l'isoligne de champ nul et la proportion surfacique de zones blanches et noires révélées par le MOIF-U. Dans cette configuration, une information quantitative, sur la valeur du champ de fuite B_z est accessible. La Figure A-15 montre une comparaison entre un calcul du champ de fuite (a) et la mesure d'un MOIF (b) avec différentes valeurs d'un champ magnétique homogène externe (0 mT, 22 mT, 33 mT, 38mT). Cette procédure nous permet de construire un empilement d'une succession d'images (x,y) pour plusieurs valeurs de champ. Une pseudo forme 3D est ainsi réalisée à partir des valeurs de l'induction magnétique correspondant à différentes valeurs de z . L'expérience montre un très bon accord avec la simulation et ouvre la voie à des approches quantitatives basées sur les MOIF-U (Figure A-15 – b). Le procédé TMP, à travers la qualité des micro-aimants réalisés, fait ici la preuve de sa polyvalence et de son utilité dans le développement de caractérisations micro-magnétiques.

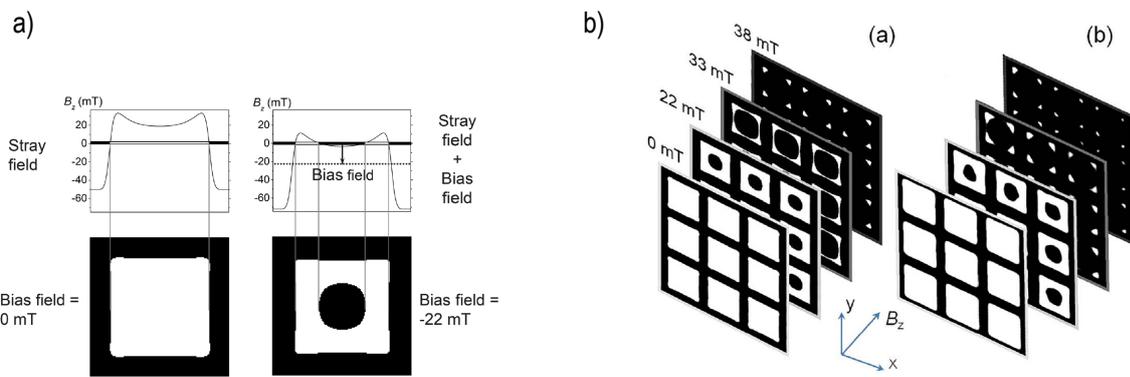


Figure A-15 – a – Composante B_z du champ de fuite créé par une micro-source avec l'addition (à droite) ou sans addition (à gauche) d'un champ magnétique et les représentations schématiques correspondantes de la surface d'un MOIF-Uniaxial polarisé par ces champs. b – Différentes sections de la composante B_z du champ de fuite magnétique (cellule unité de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$), (a) calcul, (b) imagerie au moyen d'un MOIF-Uniaxial

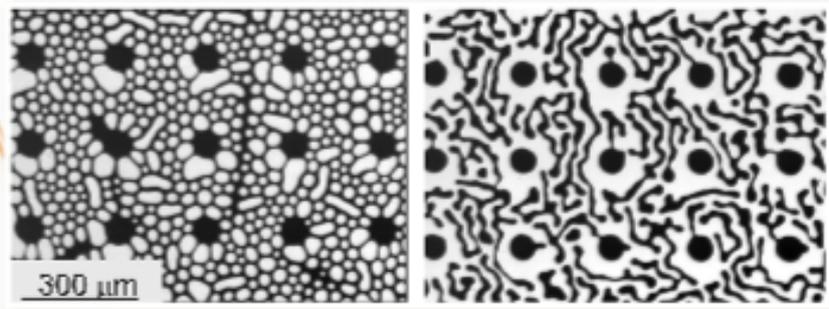
Il est connu que la structure en domaines magnétiques d'un film de grenat de fer ne dépend pas seulement des paramètres intrinsèques du matériau mais aussi de son histoire thermique et magnétique. Il en est exactement de même concernant les MOIFs. En conséquence, il faut être prudent sur l'interprétation des motifs observés à leurs surfaces. La Figure A-16 montrant un microsysteme imagé par un MOIF-Uniaxial mais à deux moments différents, illustre cet effet. Deux types de géométries magnétiques, des bulles et des lignes sont formés entre des disques noirs[♦]. Pourtant, il s'agit d'un même échantillon magnétique donc de la même distribution spatiale du champ de fuite magnétique à sa surface. Cette différence s'explique uniquement par l'histoire magnétique du MOIF précédant l'analyse. L'exemple présenté démontre certaines particularités qui peuvent résulter de l'interprétation des données obtenues avec un MOIF-U. L'application de procédures de polarisation, y compris l'alternance magnétique par des champs impulsionnels changeant de signes, peut être utile pour éviter les interprétations erronées. Par exemple, des données en 3D peuvent être récoltées avec succès en suivant la procédure précédente et après saturation de la structure en domaines. Le champ de fuite au-dessus de la structure sera alors mesurable.

[♦] *Magneto-optical imaging and analysis of magnetic field micro-distributions with the aid of biased indicator films*, R. GRECHISHKIN, M. KUSTOV, S. ILYASHENKO, O. GASANOV, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, *Journal of Applied Physics* 120(17) (2016) 174502 – Journal cover page – November 2016.

7 November 2016

Volume 120 Number 17

AIP | Journal of Applied Physics



jap.aip.org

Figure A-16 – Journal of Applied Physics, cover page 2016 – géométries formées au sein d'un MOIF-U placé au-dessus de structures en NdFeB aimanté perpendiculairement à la surface de l'échantillon magnétique formé de cavités régulièrement espacées. Les cavités topographiques sont réalisées par photolithographie. Comme il s'agit de la même structure magnétique à gauche et à droite, la distribution spatiale du champ de fuite magnétique est identique. Cependant, la cartographie révélée par le MOIF-U est différente car elle ne dépend pas seulement du champ magnétique imagé mais aussi de son histoire magnétique.

A travers cet exemple, l'intérêt de la réalisation de micro-aimants de dimensions (10-200 μm) par TMP est évident et nous a permis d'approfondir les techniques de caractérisations par MOIF-U. D'autres développements sur des MOIF-Planaires ou encore sur des films de GdCo déposés directement sur des structures TMP ont été réalisés mais ne seront pas exposés dans ce manuscrit. Ces deux catégories de films, très complémentaires des MOIF-U, ont permis de compléter les caractérisations des objets magnétiques décrits précédemment. Pour plus de renseignements, l'auteur renvoie le lecteur à l'ouvrage suivant [McCord'15].

Après avoir démontré que le procédé TMP est idéal pour la réalisation d'objets magnétiques de dimensions avoisinant la centaine de micromètres, naturellement, l'objectif de réduction d'échelle, favorable aux microsystèmes et au magnétisme, impose la réalisation d'objets de quelques micromètres. En considérant le procédé TMP et la diffusion de la chaleur sur environ 1 à 2 μm dans le matériau pendant les 25 nanosecondes de l'irradiation, cet objectif semble accessible. Des outils de caractérisations plus précis doivent alors être utilisés et notamment la microscopie à force magnétique (MFM).

*A.2.1.ii. Focus sur la Microscopie magnétique à champ proche, la MFM**

Des micro-objets de l'ordre de quelques micromètres ont été réalisés par TMP. Ces micro-aimants ont fait l'objet d'une analyse par MFM qui permet une caractérisation spatialement plus précise que celle obtenue avec des MOIFs. En complément, ces objets permettent d'approfondir et d'étudier plus finement certains aspects de la MFM.

La microscopie à force magnétique, souvent symbolisée par l'acronyme anglais MFM (Magnetic Force Microscopy) est un dérivé du Microscope à Force Atomique (AFM) [Binnig'82_i, 82_{ii}]. Elle fut étudiée pour la première fois en 1987 [Martin'87], [Sáenz'87]. Une pointe, placée à sa fréquence de résonance, typiquement 10-400 kHz vient sonder la surface magnétique d'un échantillon (Figure A-17). L'interaction de la pointe avec le champ de fuite magnétique produit un décalage de la fréquence de résonance, induisant un déphasage (la phase). La construction de l'image de phase permet d'imager le champ de fuite sondé [Abelmann'87]. La MFM présente une résolution spatiale d'environ 50 nm et permet donc l'étude de domaines magnétiques plus petits qui ne pourraient être imagés au moyen de la microscopie optique magnétique (MOKE (effet Kerr), MOIF + effet Faraday) ou encore par effet Hall à l'aide d'une micro-sonde (SHPM). La MFM offre une très bonne résolution magnétique mais elle ne permet quasiment pas d'obtenir de résultats quantitatifs.

Georgeta Ciuta, en Master Recherche puis en thèse à l'Institut Néel sous la direction de Dominique Givord et Nora M. Dempsey (**Thèse 2010 – 2013, Neel, G. Ciuta**) et avec laquelle j'ai étroitement collaboré, a travaillé sur la compréhension de la coercivité dans des films de NdFeB. A ce titre, elle a finement étudié par MFM des films magnétiquement durs de SmCo et de NdFeB synthétisés par pulvérisation triode. Nous avons réalisé des micro-

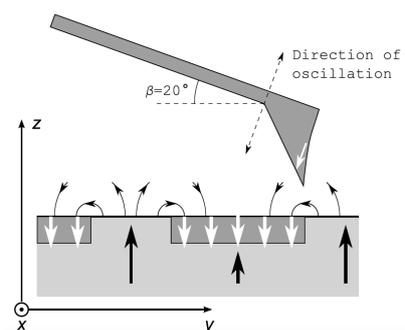
* *Some Aspects of Magnetic Force Microscopy of Hard Magnetic Films*,
G. CIUTA, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, O. FRUCHART,
IEEE Transactions on Magnetics 52(9) (2016) 1-8 – Journal cover page – September 2016.

aimants de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ par TMP sur ces films de SmCo et de NdFeB. Les films de SmCo se prêtent mieux à une étude par MFM car leur rugosité (10-50 nm) est bien plus faible que celle des films de NdFeB (potentiellement $>1\mu\text{m}$). De plus, les films de SmCo ne nécessitent pas de couche de protection comme le tantale utilisé dans le cas du NdFeB. Au moyen d'une pointe magnétiquement douce (revêtement $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, constante de raideur : $k \approx 4 \text{ N/m}$), les micro-aimants sont imagés avec une grande précision (Figure A-18 – b) et permettent de confirmer que le TMP est une méthode de synthèse adaptée pour la réalisation de micro-aimants de quelques micromètres seulement. Les aimantations sont ici perpendiculaires au plan du film, vers le haut ou vers le bas. En regardant plus attentivement l'image de phase obtenue, la surface des micro-aimants n'est pas homogène. On voit très nettement les plus petits domaines intrinsèques de la couche magnétique liée à la microstructure du matériau (ceci est aussi vérifié sur les images c et d, Figure A-18). En faisant varier la hauteur de balayage de la pointe MFM, il est possible de perdre l'information (gommage) des plus petits domaines magnétiques (liée au champ de fuite magnétique très localisé) et de ne garder que l'information liée à la structuration par irradiation laser, i.e., les micro-aimants TMP.

En utilisant ensuite des revêtements (50 nm) magnétiquement durs (CoPt) sur des pointes MFM de raideur de 2 ou 40 N/m, nous avons entrepris avec Olivier Fruchart, l'analyse des images MFM en les comparant à une modélisation. Compte tenu de fortes interactions entre la pointe et l'échantillon (qui peuvent modifier l'état des domaines magnétiques de l'échantillon et/ou de la pointe), il était préférable d'utiliser des pointes présentant des raideurs faibles, soit un coefficient de 2 N/m. En nous basant sur des tracés du champ de fuite de l'échantillon $H_{d,z}$, de sa dérivée première $\frac{dH_{d,z}}{dz}$ et de sa dérivée seconde $\frac{d^2H_{d,z}}{dz^2}$, nous avons montré que l'image de phase MFM est très proche de la cartographie du champ de fuite de l'échantillon $H_{d,z}$ plutôt que de la dérivée première ou seconde, comme souvent reporté dans la littérature. Comme nous pouvons le voir sur les images Figure A-18 – c,d, nous obtenons une symétrie planaire de deux alors que les modélisations laissent présager une symétrie planaire de quatre avec un contraste noir/blanc sur les bords de chaque prisme (Figure A-18 – a). Cette différence s'explique par la présence d'une composante planaire dans le procédé MFM et prise en compte lors de la modélisation. Cette composante rentre en interaction avec la composante planaire du champ de fuite magnétique émis par la structure (Figure A-17). Elle est très souvent oubliée et prête souvent à confusion dans l'interprétation de nombreux résultats MFM.

Figure A-17 – Représentation schématique d'une pointe MFM et des champs de fuite magnétiques

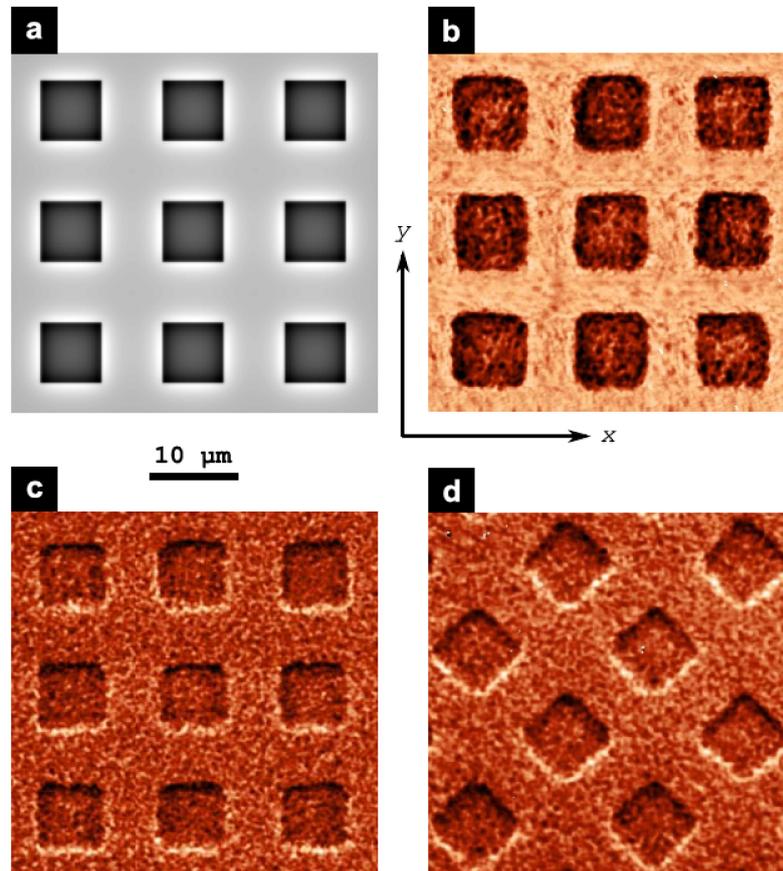
Au travers de cette étude, il paraît évident que la MFM et les micro-aimants TMP sont très complémentaires et le lecteur pourra approfondir ce sujet en lisant la thèse de Georgeta Ciuta et cette publication associée.



IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS

A PUBLICATION OF THE IEEE MAGNETICS SOCIETY

SEPTEMBER 2016 VOLUME 52 NUMBER 9 IEMGAQ (ISSN 0018-9464)



(a) Calculated map of the vertical component of the stray field at a height of 100 nm above the patterned SmCo film. (b) Phase shift map measured with a flexible cantilever soft coating probe. (c) and (d) Phase shift maps measured with a stiff cantilever hard coating probe.

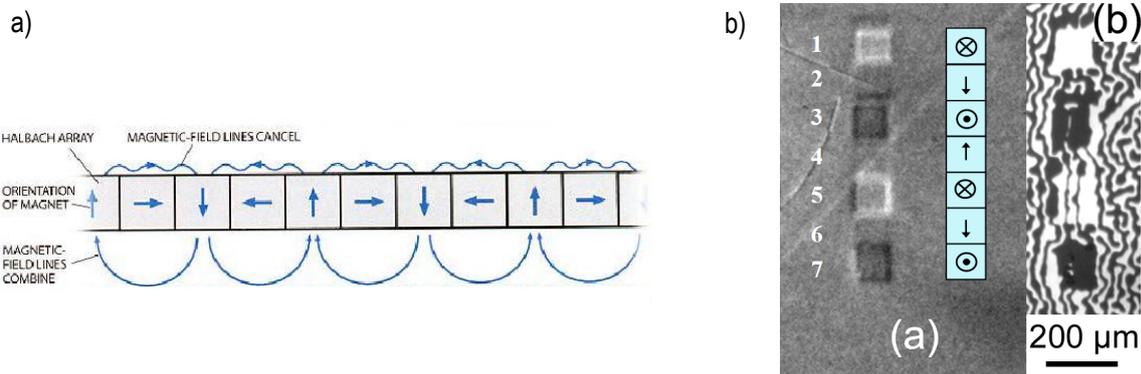
From the paper, "Some Aspects of Magnetic Force Microscopy of Hard Magnetic Films," by G. Ciuta *et al.*, Art. no. 6500408.



Figure A-18 –*IEEE Transaction on Magnetics*, cover page 2016 – (a) Cartographie obtenue par un calcul analytique de la composante verticale du champ de fuite magnétique à une hauteur de 100 nm au-dessus de la surface du SmCo. (b) Cartographie de l'image de phase MFM obtenue en utilisant une pointe magnétiquement douce. (c) et (d) Cartographie de l'image de phase MFM obtenue en utilisant une pointe magnétiquement dure. (c) → (d) – Echantillon identique subissant une rotation de 45° dans le sens horaire.

A.2.2.i. *micro-Halbach*♦

A l'échelle macroscopique, des configurations et des dispositions d'aimants bien particulières permettent de moduler les champs magnétiques de fuites. Ainsi, en fonction des structures réalisées, il est possible d'augmenter la valeur du champ de fuite statique dans un espace "réduit" (la valeur maximale du champ statique de fuite générée par un aimant permanent en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ (le meilleur actuel en terme de densité d'énergie, $((B \cdot H)_{max})$ est théoriquement de $\frac{\mu_0 \cdot M_s}{2}$, soit 0,7 T. Avec des structures comme les cylindres magiques, "Halbach cylinder, Halbach sphere", des valeurs de 5 T sont aisément obtenues ou encore des zones d'espace où le champ de fuite est parfaitement homogène. Une autre configuration, les réseaux linéaires d'aimants, les "linear Halbach array", permet de maximiser le champ de fuite d'un côté de la structure et de le minimiser de l'autre en obtenant un champ quasi-nul. Profitant de la flexibilité du procédé TMP, nous avons essayé de réaliser ce type de structures aux échelles micrométriques. La première étape a consisté à fabriquer des micro-aimants dans un échantillon magnétiquement isotrope de NdFeB et à valider l'orientation magnétique de chacun de ces micro-aimants. C'est ce que nous avons fait dès 2009 et ce que nous pouvons voir sur la Figure A-19. Pour visualiser un effet Halbach aux échelles micrométriques (maximisation et minimisation du champ magnétique) à la surface d'un échantillon, il faut que les aimants aient au minimum une des deux dimensions de surfaces dans le même ordre de grandeur que la troisième dimension dans la profondeur. Une succession de micro-aimants cubiques est idéale. Or, lors du procédé TMP, le renversement magnétique n'est effectif que sur $1,3 \mu\text{m}$ (A.1.3), dimension bien trop faible par rapport aux $100 \mu\text{m}$ de côté de l'aimant (Figure A-19 – b) pour observer un quelconque "effet Halbach".



♦ Thermomagnetically patterned micromagnets,

F. DUMAS-BOUCHIAT, L. F. ZANINI, M. KUSTOV, N.M. DEMPSEY, R. GRECHISHKIN, K. HASSELBACH, J. ORLIANGES, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, D. GIVORD,
Applied Physics letters 96 (2010) 102511.

Afin de réaliser des structures environ 100 fois plus petites (de l'ordre du micromètre), de tailles cohérentes avec les 1,3 μm de profondeur de renversement d'aimantation, nous avons procédé à l'acquisition, en 2011, d'une platine x-y en déplacement, précise à 300 nm (Platine PILine, M-686). Cette platine nous a permis de réaliser des structures avec des résolutions de l'ordre de 500 nm. Nous présentons ici un micro-halfbach array réalisé avec deux masques de respectivement 10 μm et 5 μm de large et 5 mm de long. Le réseau de micro-aimants réalisé (en changeant le sens du champ extérieur appliqué entre 2 impulsions laser) a été imagé avec un MOIF-Planaire et sondé avec une micro-sonde de Hall (SHPM). La micro-sonde de Hall permet de mesurer la valeur du champ magnétique de fuite des échantillons à des hauteurs de 15,7, 35,7, 55,7, et 75,7 μm (Figure A-20). Aux deux premières hauteurs, courbes noire et rouge, le champ de fuite est relativement élevé aux interfaces. En éloignant la sonde de la surface, il semble que dans le cas (a) le champ tende vers 15 G, (15 G @ 55,7 μm) et dans l'autre (b) vers 0 G, (4 G @ 55,7 μm), probable preuve d'un effet Halfbach à des dimensions micrométriques. Ces résultats demandent à être confirmés mais sont très prometteurs.

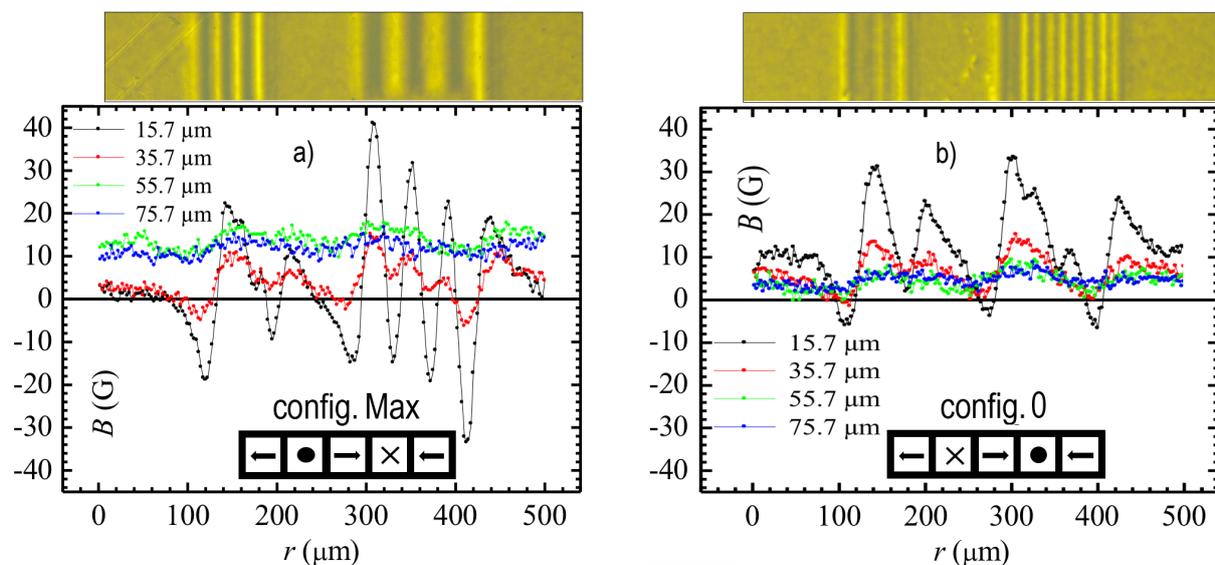


Figure A-20 – Réseau Halfbach de micro-aimants réalisé par irradiation laser (TMP) et caractérisé avec un MOIF-Planaire. La composante B_z du champ de fuite est mesurée à différentes distances de la surface (15,7 μm , 35,7 μm , 55,7 μm et 75,7 μm) grâce à une micro-sonde de Hall (SHPM). (a) config. "Max", (b) config. "0".

Plus la surface de la tête de mesure est petite, plus la résolution est élevée. Gorky Show, qui a réalisé les dernières mesures présentées dans ce manuscrit, a utilisé des surfaces d'intérêts de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Avec des résolutions de scan de 2,5 μm et 1 μm , les mesures du champ de fuite sur des réseaux de micro-aimants deviennent suffisamment précises pour constater un éventuel effet Halfbach.

A.2.2.ii. MEMS – 3D – Magnétomètre 3 axes[♦]

L'exemple des micro-Halbach nous permet d'entrevoir le potentiel de la méthode TMP quant à la réalisation de micro-systèmes magnétiques. En profitant de matériaux isotropes et de la possibilité de les aimanter dans toutes les directions de l'espace, nous avons travaillé, dans le cadre d'un projet **ANR-CNRS-NAno-INNOV/RT : CAPUCINE (2009-2011)**, en collaboration avec le CEA-LETI Grenoble (Dirk Ettelt (**Thèse 2009-2012, G2Elab, D. Ettelt**), Patrice Rey (IR-CEA)) et le G2Elab – INP – Grenoble (Jérôme Delamare), à la réalisation d'un magnétomètre 3 axes, un nouveau type de capteur de champ magnétique MEMS 3D. Différent de l'approche classique utilisée pour des magnétomètres MEMS 3D, le capteur conçu, sur une approche low-cost, n'a pas comme base le principe de la force de Lorentz, mais se sert des avantages qu'offrent les matériaux magnétiques intégrés dans des systèmes MEMS. Le matériau magnétique subit un moment provoquant la rotation de la structure lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe environnant. Pour que la détection dans les trois directions de l'espace soit effective, il faut que l'aimantation soit présente indépendamment dans au moins deux directions de l'espace. L'approche TMP s'est naturellement imposée pour aimanter deux volumes adjacents d'une structure de NdFeB. Le principe de détection du signal est basé sur la piézorésistivité et utilise des nano-jauges en silicium. Deux pistes ont été étudiées pour l'intégration du matériau magnétique. Une première option consiste en l'intégration d'aimants (RE-TM) comme le SmCo et le NdFeB. Une deuxième option a eu pour objet l'intégration des multi-couches antiferromagnétiques (AF) et ferromagnétiques (F), couplées par le couplage d'échange. La réalisation technologique, trop exigeante concernant les terres-rares, n'a pas permis l'obtention de NdFeB ou SmCo de qualité suffisante ! Des bons résultats ont par contre été obtenus concernant les matériaux AF/F (antiferromagnétique/ferromagnétique).

A.2.3. Positionnement, piégeage et tri de particules magnétiques par magnétophorèse

La magnétophorèse est à l'origine des forces d'attraction et de répulsion magnétiques en présence d'un champ magnétique inhomogène. Elle est exploitée pour le tri, la séparation, le mélange et le transport de particules. Le marquage d'objets biologiques par des particules les rendent manipulables.

En développant des micro-aimants performants par les procédés TMP ou TOPO, nous avons envisagé un certains nombres d'applications mais probablement sous-estimé le potentiel de ces micro-objets dans le domaine de la biologie. Le succès du magnétisme en biologie est lié à l'essor des nanoparticules (NPs) magnétiques et la propriété remarquable de superparamagnétisme. Le superparamagnétisme est un comportement des matériaux ferromagnétiques qui se manifeste lorsqu'ils sont réduits à un unique domaine, généralement à des dimensions nanométriques, sous la forme d'une NP. L'ensemble des moments atomiques se comporte comme un moment magnétique géant, appelé "macrospin". L'application d'un champ magnétique

[♦] *A new low consumption 3D compass using integrated magnets and piezoresistive nano-gauges*, D.ETTELT, P. REY, C. COUTIER, M. CARTIER, O. REDON, M. AUDOIN, A. WALTHER, P. ROBERT, Y. ZHANG, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, J. DELAMARE, *IEEE Transducers* (2011) 40-43.

externe induit alors une aimantation qui suit la loi de Langevin (H/T) d'où le terme de superparamagnétisme en référence au paramagnétisme. La susceptibilité magnétique* est cependant bien supérieure à celle du paramagnétisme ($\chi \sim 1$ voire $\chi > 1$). La saturation est, en conséquence, atteinte pour des champs excitateurs appliqués H plus faibles. La première conséquence, primordiale en termes d'applications nanoparticulaires, est l'absence d'agglomération en l'absence de champ magnétique externe appliqué. De plus, une NP superparamagnétique est très sensible à un champ extérieur faible. Ces deux propriétés remarquables font des NPs superparamagnétiques des nano-objets aisément manipulables au moyen de champs magnétiques externes.

A.2.3.i. Principe de piégeage de particules magnétiques

Nous allons développer, dans ce qui suit, des manipulations de NPs en utilisant l'attraction magnétique. Notons qu'il existe un autre type de manipulation par lévitation (répulsion) d'objet diamagnétique ($\chi < 0$) qui ne sera pas traité dans ce document. Néanmoins, cette méthode de manipulation a été réalisée avec succès sur des structures de types, micro-aimants – TOPO dans la thèse de Paul Kauffmann (Thèse 2007 – 2009, G2Elab-CEA, P. Kauffmann). Le lecteur pourra se référer aux ouvrages suivants pour plus de précision [Kauffmann'10,11_i,11_{ij}].

La force magnétique agissant sur un objet magnétique, identifié par un dipôle magnétique (ou moment magnétique) \mathbf{m} , plongé dans une induction \mathbf{B} peut s'écrire :

$$\mathbf{F}_m = \frac{1}{\mu_0} \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) \quad \text{eq. 8}$$

On considère l'aimantation \mathbf{m} comme un vecteur constant. Quand la source de \mathbf{B} est considérée suffisamment éloignée, alors $\nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{0}$. L'entité $\nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B})$ devient :

$$\nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{m} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{m}) + (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{B} + (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{m} = (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{B}$$

L'expression de l'équation 8 peut s'écrire :

$$\mathbf{F}_m = \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{B} \quad \text{eq. 9}$$

Nous voyons apparaître le gradient magnétique du champ qui est nécessaire à l'existence d'une force. Un champ magnétique uniforme peut générer un moment mais ne peut induire un déplacement. Par exemple, si \mathbf{m} est constant dans une direction x , alors $(\mathbf{m} \cdot \nabla) = m_x \cdot \frac{\partial}{\partial x}$. Une force sera exercée sur l'objet de moment \mathbf{m} parce qu'il existe un gradient magnétique dans la direction de x . Pour minimiser son énergie, un système magnétique aura tendance à attirer des matériaux ferromagnétiques ou paramagnétiques dans la zone où le champ est maximal, par contre, cela sera le contraire pour les matériaux diamagnétiques.

* La susceptibilité magnétique χ représente la faculté d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique, $\chi \gg 1$ matériau ferromagnétique, $\chi \sim 10^{-4}$ - 10^{-5} matériau paramagnétique, $\chi < 0$ matériau diamagnétique.

Dans le cadre d'une NP superparamagnétique, immergée le plus souvent dans un milieu hôte de susceptibilité magnétique χ_m , on peut écrire, à champ faible ($\chi_{NP} = Cste$, (cf. Figure A-21)) une relation linéaire : $\mathbf{m} = V_{NP} \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{M} = V_{NP} \cdot \mu_0 \cdot \Delta\chi \cdot \mathbf{H}' = V_{NP} \cdot \Delta\chi \cdot \mathbf{B}$ avec \mathbf{M} l'aimantation d'une entité individuelle de volume V_{NP} et $\Delta\chi = \chi_{NP} - \chi_m$, différence de la susceptibilité magnétique entre l'entité et le milieu environnant. L'équation 9 pour une NP superparamagnétique dans le régime linéaire devient :

$$\mathbf{F}_m = \frac{V_{NP} \cdot \Delta\chi}{\mu_0} (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad \text{eq. 10}$$

La variation de l'aimantation \mathbf{M} , pour un matériau paramagnétique, n'est pas toujours linéaire avec le champ appliqué. Cette aimantation est donnée par la fonction de Langevin $L(x)$:

$$M = M_0 \cdot L(x) = M_0 \left\{ \coth(x) - \frac{1}{x} \right\} \quad \text{eq. 11}$$

avec M_0 représentant l'aimantation à 0 Kelvin et $x = \frac{\mu_0 \cdot V_{NP} \cdot M_0 \cdot H}{k_B \cdot T}$

L'aimantation de certaines des particules utilisées lors de nos expérimentations a été mesurée par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et simulée avec l'équation 11 (Figure A-21). Ici, il s'agit de sphère en polystyrène de 1,0 μm et 2,8 μm de diamètre contenant des inclusions d'oxyde de Fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

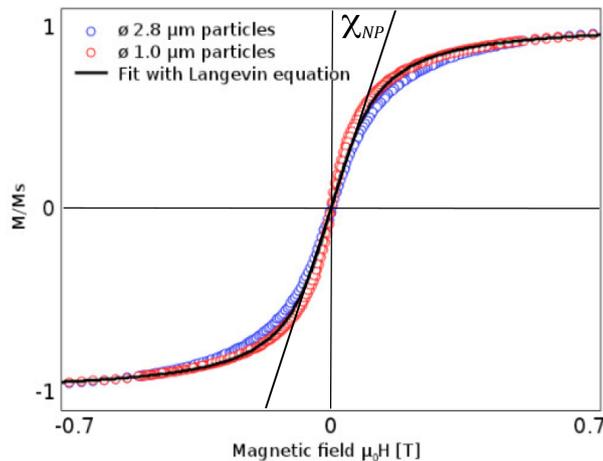


Figure A-21 – Courbe d'aimantation normalisée de particules superparamagnétiques (1,0 μm et 2,8 μm de diamètre) et approximation avec la fonction de Langevin. L'approximation avec la loi de Langevin permet de connaître les propriétés des inclusions d'oxyde de fer contenues dans les particules en polystyrène. Pour les PS de 1,0 μm , (resp. 2,8 μm) des inclusions de 3,3 nm, (resp. 3,6 nm) ont été mesurées. Une aimantation moyenne de 460 kA/m a été calculée.

Nous venons de voir que pour observer une force, le champ doit être non uniforme dans la particule. Autrement dit, pour obtenir une force dans une direction donnée, il est nécessaire d'aimanter la particule dans cette direction avec un champ variant dans cette même direction. Cette interprétation du phénomène est nécessaire parce qu'elle permet de comprendre que la force est d'autant plus grande que le champ est important mais aussi que le gradient de champ est important. Ainsi pour augmenter une force d'attraction magnétique, nous disposons de deux verrous, i.e., soit l'augmentation de la valeur du champ magnétique, soit l'augmentation du gradient de champ magnétique (soit l'augmentation des deux !). L'approche utilisée dans ce mémoire, basée sur l'utilisation d'aimants magnétiques, impose au champ de fuite magnétique une valeur limite maximale théorique de 0,7 T (concernant la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ anisotrope). A l'échelle macroscopique, cette intensité de champ peut être largement augmentée avec l'utilisation de bobines supraconductrices pouvant désormais générer des champs de 30 à 40 Teslas. La réduction d'échelle aux dimensions microscopiques, est ici très favorable à l'augmentation du gradient de champ magnétique. Des gradients de champ calculés puis mesurés à 10^6 T/m ont été obtenus aux interfaces entre les micro-aimants de directions d'aimantations opposées. Ils permettent d'envisager des forces d'attractions importantes à ces échelles. Une cartographie de la composante de la force d'attraction magnétique F_{m_z} sur une microparticule de $3 \mu\text{m}$ de diamètre est présentée Figure A-22. Sa valeur est maximale aux interfaces, zones qui doivent constituer des pièges magnétiques efficaces. Cette observation va être à l'origine d'un très grand nombre d'applications et de développements en biologie. Remarquons ici que la qualité des interfaces magnétiques est donc essentielle pour le piégeage d'objets magnétiques.

Composante en z du champ de fuite magnétique calculée à $10 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface des micro-aimants TMP.

Composante en z de la force d'attraction magnétique agissant sur une particule superparamagnétique de $3 \mu\text{m}$ de diamètre composée de 20%(wt) d'oxyde de fer et 80%(wt) de polystyrène calculée à $10 \mu\text{m}$ au-dessus de la surface des micro-aimants TMP.

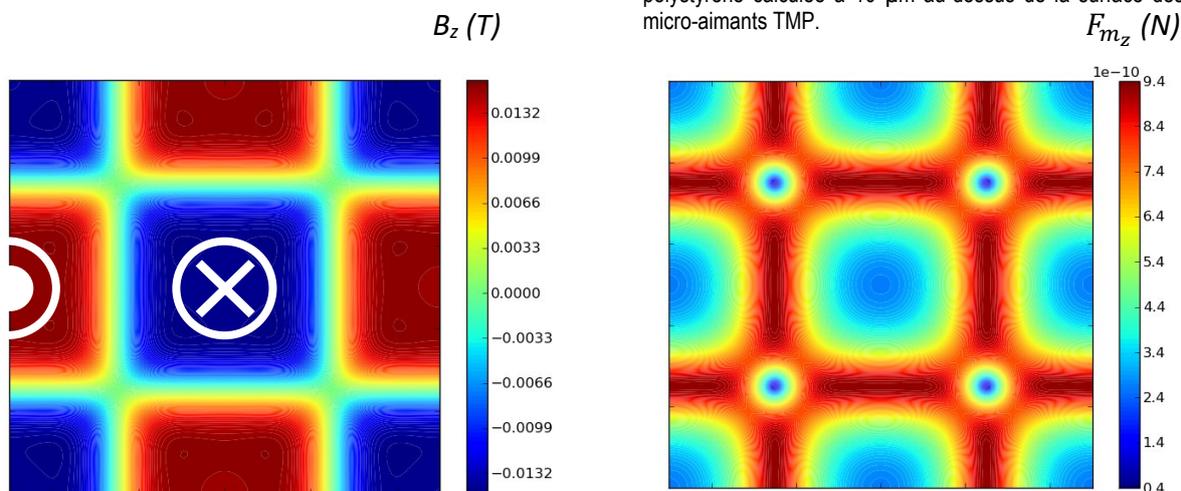


Figure A-22 – Représentation en échelle de couleurs de la valeur de la composante du champ de fuite magnétique B_z et de la composante de la force exercée F_{m_z} sur une particule superparamagnétique à $10 \mu\text{m}$ de distance de la surface des micro-aimants.

Dans le cadre de la thèse de Luiz F. Zanini (**Thèse 2010 – 2013, G2Elab-Neel, L.F. Zanini**) et du master de Tatiana Nemtanu (**Master2R – 2011, T. Nemtanu**) que j'ai respectivement co-encadrés, des premiers tests révèlent l'efficacité de piégeage de particules superparamagnétiques fluorescentes. Les résultats, regroupés pour différentes tailles de particules, sont présentés sur la Figure 23-A.

Compte tenu du succès de ces tests et de la facilité expérimentale de mise en œuvre, de nombreuses applications biologiques ont été envisagées. Différentes collaborations avec des laboratoires de thématiques plus biologiques furent initiées. Historiquement, nous avons débuté avec un groupe Grenoblois, (Franz Brückert, Marianne Weidenhaupt) du LMGP et un groupe du laboratoire Ampère de l'Ecole Centrale à Lyon (Pascal Simonet, Marie Frénéa-Robin). L'équipe Grenobloise travaillait notamment sur l'étude de l'adhésion d'organismes cellulaires eucaryotes, comme le système modèle, le Dictyostelium, tout en jouant parfois avec des forces électrostatiques ou magnétiques, en répulsion ou en attraction [Brückert'10], [Kauffmann'11], [Socol'10].

Le positionnement magnétique de Liposome, de cellules et de bactéries, préalablement marqués, est démontré sur la Figure A-24. Un projet ANR, **ANR-CNRS-EMERGENT (2009-2012)** sur le marquage magnétique de brin d'ADN pour définir le rôle des transferts horizontaux de gènes entre bactéries dans les sols, fut sélectionné*. Je fus un des responsables de ce projet pour l'Institut Néel en partenariat avec les laboratoires AMPERE (Lyon) (*porteur*), l'IPCMS (Strasbourg) et le G2Elab (Grenoble).

Ces premières organisations magnétiques cellulaires nous ont permis d'envisager la construction de réseaux neuronaux. Ce développement, réalisé entièrement à l'Institut Néel, fut développé en collaboration avec Catherine Villard, Cécile Delacour et Ghislain Bugnicourt (**Thèse 2007 – 2011, Néel, G. Bugnicourt**)*. L'idée générale est de comprendre la circulation, le stockage et l'émission d'informations dans un système nerveux. Pour cela, l'interfaçage de l'électronique (transistors) avec des cellules du vivant doit permettre d'obtenir des informations précieuses. Catherine Villard, de l'équipe "Thermodynamique et Biophysique des Petits Systèmes" de l'Institut Néel, pilotait ce projet et travaillait sur ces développements en tentant de répondre aux questions fondamentales des neurosciences [Roth'12, 12_i], [Tomba'14], [Villard'14]. Afin de réaliser des NeuroFET, (Neurones+Transistors), un positionnement "en étoile" magnétique des neurones fut réalisé permettant l'étude de signaux électriques au niveau des axones (les brins communicatifs entre neurones). A ce titre, j'ai co-encadré Mme Tatiana Fomina en (**Master2R – 2012, T. Fomina**) sur le positionnement de neurones en canal microfluidique. D'autres applications ont été réalisées mais ne seront pas développées dans ce manuscrit. Nous pouvons citer le matricage cellulaire,

* *Selective isolation of bacteria cells within a microfluidic device using magnetic probe-based cell fishing*, J. PIVETAL, M. FRENEA-ROBIN, N. HADDOUR, S. CECILLON, G. CIUTA, N.M. DEMPSEY, F. DUMAS-BOUCHIAT, P. SIMONET, **Sensors & Actuators B-Chemical** 195 (2014) 581-589.

* *Combined magnetic and chemical patterning for neural architectures*, C. DELACOUR, G. BUGNICOURT, N.M. DEMPSEY, F. DUMAS-BOUCHIAT, C. VILLARD, **Journal of Physics D-Applied Physics** 47(42) (2014) 425403.

l'influence de champs magnétiques sur le positionnement de cellules (aimants TOPOs) ♦ ou encore la mise en évidence de mécanismes biologiques comme l'endocytose*.

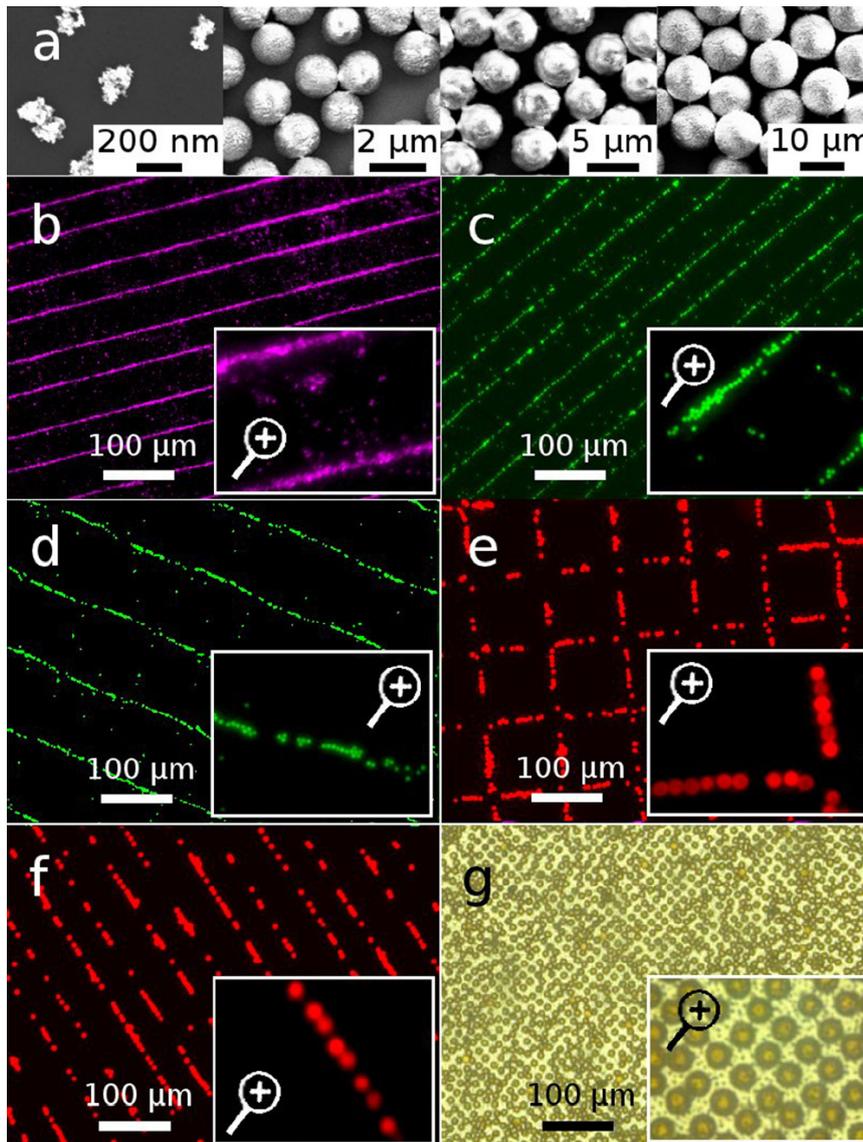


Figure A-23 – a – Images de microscopie à balayage (MEB) de particules superparamagnétiques achetées chez Chemicell GmbH © et Micro Particles GmbH ©, diamètres respectifs : 200 nm, 1,4 μm, 4,9 μm et 10,3 μm. b, c, d, e, f – images en fluorescences de particules superparamagnétiques piégées sur des structures magnétiques réalisées par irradiation laser (TMP). b – Particules de 200 nm de diamètre sur NdFeB-TMP-bandes aimantées perpendiculairement au plan, c – Particules de 1,4 μm de diamètre sur NdFeB-TMP-bandes aimantées perpendiculairement au plan, d – Particules de 1,4 μm de diamètre sur SmCo-TMP-bandes aimantées dans le plan, e- resp. f – Particules de 4,9 μm de diamètre sur NdFeB-TMP-échequier-resp. bandes aimantées perpendiculairement au plan, g – Particules de 10,3 μm de diamètre sur NdFeB-TMP-(cellule unité de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ séparée de 5 μm). Compte tenu de la répartition des pièges, cette dernière configuration permet le matricage de micro-objets (voir insert).

♦ Life on Magnets: Stem Cell Networking on Micro-Magnet Arrays, V. ZABLOTSKII, A. DEJNEKA, S. KUBINOVA, D. LE-ROY, F. DUMAS-BOUCHIAT, D. GIVORD, N.M. DEMPSEY, E. SYKOVA, *PloS One*, 8(8) (2013) e70416.

* Monitoring the endocytosis of magnetic nanoparticles by cells using permanent micro-flux sources, O. OSMAN, L.F. ZANINI, M. FRENEA-ROBIN, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, G. REYNE, F. BURET, N. HADDOUR, *Biomedical Microdevices* 14(5) (2012) 947-954.

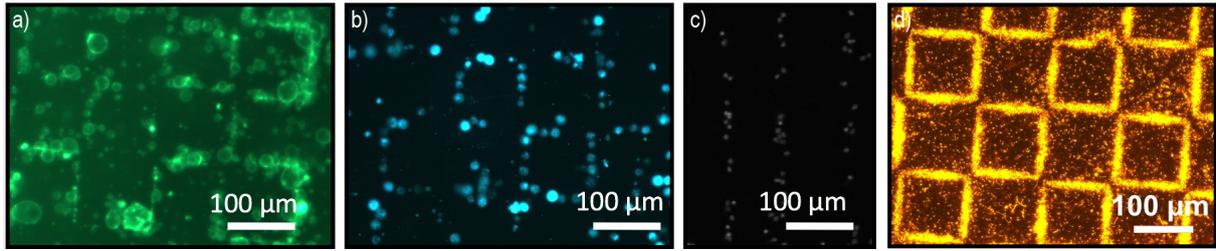


Figure A-24 - Piégeage et positionnement d'espèces biologiques marquées – a – Liposome – b – Cellule HEK 293 (dérivées de cellules de rein humain) – c – Neurones – d – Bactéries *Escherichia Coli*

A.2.3.ii. Tris magnétiques dynamiques en canal microfluidique

Parallèlement à ces premiers tests dits "statiques", nous avons développé des microsystèmes fondés sur les micro-aimants TMP mais permettant d'effectuer des tris en "dynamique". Pour cela, entouré de N.M. Dempsey, L.F. Zanini (**Thèse 2010 – 2013, G2Elab-Neel, L. F. Zanini**) et de Guillaume Blaire (**Master2R – 2011, G. Blaire**) que j'ai co-encadrés, nous avons monté et équipé deux salles (l'une à l'Institut Néel, l'autre au LMGP-G2Elab-MINATEC) permettant la synthèse en polymère Polydiméthylsiloxane (PDMS) de canaux microfluidiques et l'utilisation de ces microsystèmes fluidiques avec des contrôleurs de pression (Fluigent®).

Les canaux réalisés ont été positionnés sur des microsystèmes magnétiques TMP et des tests de tri de micro-particules et de cellules ont été menés. Le "pouvoir" d'attraction des motifs magnétiques en fonction de la taille des particules a été simulé et nous a permis d'adapter leur taille (Figure A-25).[♦]

[♦] Profitant de l'efficacité des dispositifs et de leur relative facilité de mise en œuvre, nous avons construit dès 2010-2011, deux Travaux Pratiques couplés, dans le cadre de Masters internationaux Grenoblois et de la formation INPG-PHELMA. Le premier TP est focalisé sur la synthèse de micro-aimants par irradiation laser. Le deuxième, permet de réaliser des dispositifs microfluidiques et de les tester. Ils sont depuis aussi enseignés à l'école d'été ESSON. <http://esson.fr> (Practical Work n°60). Le développement de ces travaux pédagogiques ont fait l'objet d'une publication dans j3eA :

Autonomous magnetic devices for micro/nano particle handling,
L.F. ZANINI, F. DUMAS-BOUCHIAT,
J3eA 13 (2014) 0006.
http://www.j3ea.org/index.php?option=com_toc&url=/articles/j3ea/abs/2014/01/contents/contents.html

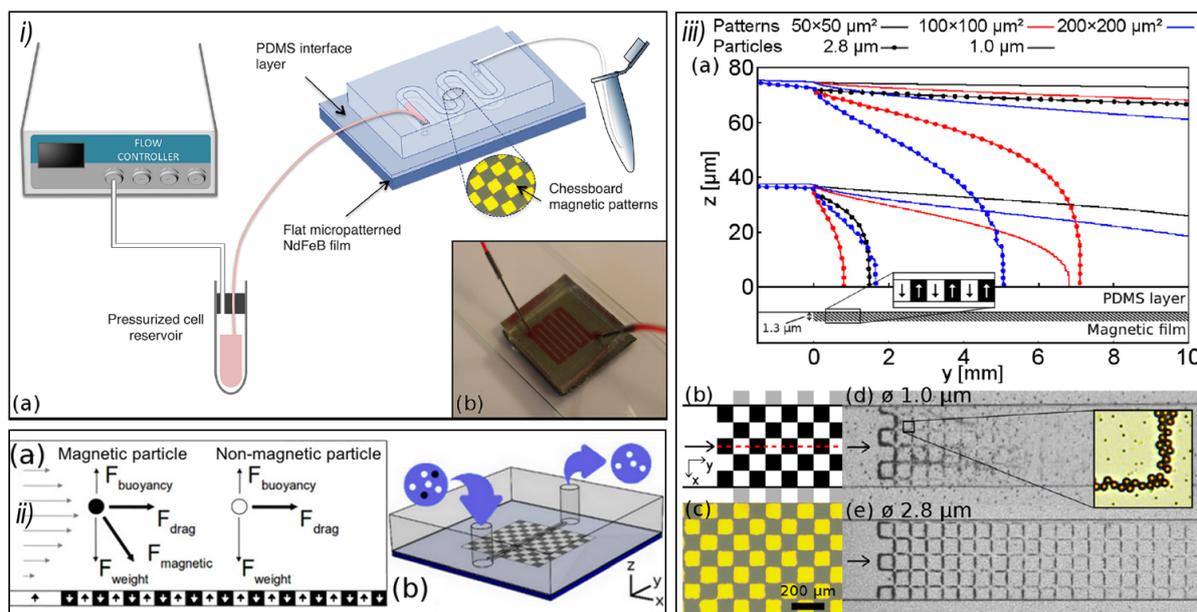


Figure A-25 – i – a – Schéma de principe d'un dispositif de microfluidique conventionnel (contrôleur de flux – MFCS-Fluigent®), b – Photographie d'une puce microfluidique en PDMS intégrée sur un réseau de micro-aimants. ii – a – Résumé des forces agissant sur des particules, magnétiques ou non, circulant dans un canal microfluidique intégré à un réseau de micro-aimants, b – Schéma d'un dispositif (puce microfluidique + damier-micro-aimants). iii) – a – Trajectoires simulées de particules évoluant à l'intérieur d'un canal microfluidique au-dessus d'un réseau de micro-aimants TMP de tailles différentes, les particules sont injectées dans le système à 38 ou 76 μm de la base. b – Schéma de la trajectoire latérale la plus défavorable dans le cadre d'un piégeage. c – Image MOIF-U d'un réseau de micro-aimants de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. d, e – Vues de dessus de canaux microfluidiques de $500 \mu\text{m}$ de large obtenues au microscope optique révélant le piégeage de micro-particules superparamagnétiques de 1,0 et 2,8 μm de diamètre.

La qualité du tri magnétique a été évaluée grâce à l'analyse des compositions des solutions en sortie des canaux microfluidiques. Les solutions ont été analysées par cytométrie en flux.

A l'entrée d'un canal, une solution, composée de 34,4% de particules magnétiques de 1 μm de diamètre et de 65,6% de particules en polystyrène (PS) de 2 μm de diamètre est injectée. Après le passage dans le canal microfluidique de 38 μm de haut, 500 μm de large et 15 mm de long, la solution analysée présente 99,9% de particules PS. En augmentant ensuite considérablement le flux à l'entrée du canal, il est possible de "relâcher" les particules initialement piégées. Les mesures par cytométrie en flux montrent une solution présentant 99,5% de particules magnétiques. L'efficacité du tri est prouvée. ♦ En collaboration avec le laboratoire AMPERE de Lyon, nous avons mené les mêmes types de tests mais cette fois-ci avec des cellules. La solution initiale est composée de 25% de cellules Jurkat marquées magnétiquement et de 75% de cellules HEK. A la suite de l'étape finale dit "de rinçage" du canal, l'analyse de la solution fait apparaître un taux de 94,6% de cellules Jurkat et 4,8% de cellules HEK. Ce tri cellulaire a montré de meilleurs résultats que des kits commerciaux (MiniMACS® - Miltenyi Biotec, DynaMag®).*

♦ *Autonomous micro-magnet based systems for highly efficient magnetic separation*, L.F. ZANINI, N.M. DEMPSEY, D. GIVORD, G. REYNE, F. DUMAS-BOUCHIAT, *Applied Physics Letters* 99 (2011) 232504.

* *Microfluidic immunomagnetic cell separation using integrated permanent micromagnets*, O. OSMAN, S. TORU, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, N. HADDOUR, L.F. ZANINI, F. BURET, G. REYNE, M. FRENEA-ROBIN, *Biomicrofluidics* 7(5) (2013) 054115.

A.2.3.iii. Piégeage *in-vivo*

Le marché des marqueurs *in-vivo* pour faire du diagnostic en phase amont ou de la thérapie est un marché très prometteur en devenir et est amené à connaître un essor considérable dans les vingt prochaines années.

Une stratégie nouvelle de micro capture sur puce à silicium micro-structurée et chimiquement modifiée a été développée et validée au laboratoire GIN (Grenoble Institut des Neurosciences) en partenariat avec le CEA-Grenoble pour l'exploration des zones inaccessibles du cerveau. Un essai clinique a été mené en 2008. Une version magnétique du dispositif a été développée utilisant une stratégie de NPs magnétiques encore moins invasives car délivrées par la circulation et guidées par attraction magnétique. Profitant de l'autonomie des micro-aimants réalisés par voie TMP ou par voie TOPO et du développement des particules superparamagnétiques, nous avons utilisé les microsystèmes magnétiques comme implant *in-vivo*. Sur la base d'un outil déjà existant, déjà breveté par le CEA-Grenoble, le Protool [Patent-Protool'06], nous avons développé un outil magnétique, appelé MAGPI (MAGnetic Probe for In-vivo Experiments) permettant de piéger des NPs magnétiques préalablement injectées dans un organisme vivant (Figure A-26). Ce développement est donc né d'une collaboration avec François Berger, alors directeur de Clinattec (2012-2016), une clinique implantée dans le CEA Grenoble, destinée à l'application d'une médecine basée sur des nanotechnologies.

La possibilité de piégeage de NPs magnétiques ayant séjourné dans le corps humain fait émerger trois applications : la purification, le traitement, le diagnostic amont :

- La purification sanguine lors d'injection de produit de contraste IRM chargé en NPs par exemple, est envisagée.

- Les NPs pourraient "véhiculer" une substance curative spécifique localisée sur des organes ciblés.

- Les NPs sont des vecteurs-collecteurs de protéines. L'analyse de ces protéines doit permettre de réaliser des diagnostics en amont afin de déceler d'éventuelles pathologies futures. Pourquoi les protéines ? Un problème majeur pour la recherche de biomarqueurs protéomiques dans les liquides biologiques est l'existence de 90 % de protéines majoritaires et d'une grande gamme dynamique sur 10 ordres de grandeurs. Ainsi, pour l'instant, aucun biomarqueur de cancer vraiment pertinent n'a pu être mis en évidence. Accéder au protéome minoritaire est donc une priorité.

Des tests de capture *ex-vivo* dans du sang, puis *in-vivo*, très encourageants, ont été menés sur des rats, des cochons et un chimpanzé. L'efficacité de la capture a commencé à être évaluée *ex-vivo* grâce à des analyses d'échantillons, menées par Pascal H. Fries du CEA-INAC-Grenoble, par résonance magnétique nucléaire de solutions appauvries en NPs. Des NPs, pouvant être fonctionnalisées pour des fonctions spécifiques, ayant séjourné dans le sang, se recouvrent naturellement de protéines. Ces protéines, constituent les marqueurs biologiques de l'organisme sondé et permettent de connaître ses particularités. Des cartographies protéomiques, réalisées à partir d'implants et de la capture de NPs, sont apparues aussi détaillées voire plus précises que de la protéomique *ex-vivo* réalisée de façon conventionnelle. De plus, le piégeage magnétique s'est révélé efficient pour

de très petites NPs, Chemicell – fluimAG-D ® de 5 à 30 nm de diamètre, déjà injecté chez l'homme pour de l'imagerie à résonance magnétique (IRM). Beaucoup d'expérimentations restent à mener, mais ce sujet sur les marqueurs in-vivo est probablement l'un des plus prometteurs.

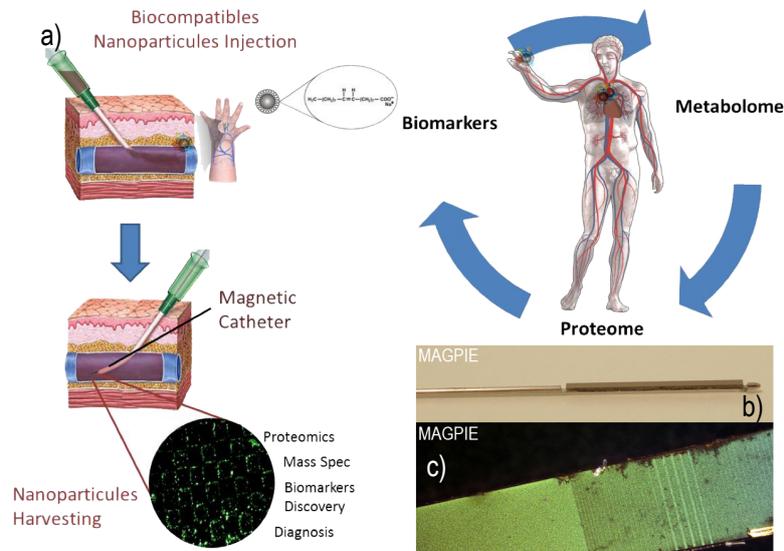


Figure A-26 – a – Schéma de principe de l'utilisation d'implant magnétique pour faire de la récupération de nanoparticules. b – Photographie d'une sonde-dispositif MAGPI (MAGnetic Probe for In-vivo Experiments) utilisant la base d'un outil précédemment breveté au CEA-Grenoble. L'implant au bout du dispositif mesure 2 cm de long pour 600 µm de large. c – Implant magnétique TMP vu au microscope optique après utilisation sous forme de sonde dans du sang en circulation (ex-vivo). La géométrie des pièges magnétiques est clairement visible preuve d'une capture efficace de particules (fluimAG-D ®- 30 nm diamètre). Des tests-captures ont été réalisés directement chez l'animal et ont prouvé l'efficacité des dispositifs magnétiques.

A.3. Procédés dérivés du TMP

A.3.1. Micro-magnetic Imprinting (MMI)

Les micro-aimants réalisés par TMP constituent de formidables pièges à NPs. En partant de ce constat, nous avons développé un autre procédé de synthèse permettant de réaliser des structures magnétiques à moindre coût, procédé que nous avons breveté *et publié*.

En remplacement des NPs superparamagnétiques très fréquemment utilisées dans les applications biologiques précédentes, nous avons utilisé des NPs de matériaux ferromagnétiques durs (NdFeB, powders

* Method for producing a film comprising three-dimensional magnetic microstructures, N.M. DEMPSEY, F. DUMAS-BOUCHIAT, L.F. ZANINI, D. GIVORD, Patent 22/05/2012 FR n°1254667, 11/28/2013, US 20,150,235,763.

* Micro-magnetic imprinting of high field gradient magnetic flux sources, M.N. DEMPSEY, D. Le ROY, H. MARELLI-MATHEVON, G. SHAW, A. DIAS, R.B.G. KRAMER, L.V. CUONG, M. KUSTOV, L.F. ZANINI, C. VILLARD, K. HASSELBACH, C. TOMBA, F. DUMAS-BOUCHIAT, Applied Physics letters 104 262401 (2014) 262401.

Magnequench ®) ou doux (Fe). Les micro-aimants TMP nous ont permis de structurer spatialement ces NPs (Figure A-27, étape 1). Profitant de la surface parfaitement plane des structures réalisées par TMP, nous avons ensuite noyé ces particules dans une couche de polymère, du PDMS, transparent et qui s'avère parfois biocompatible (Figure A-27, étape 2). La couche de polymère réticulée est ensuite délamée mécaniquement (Figure A-27, étape 3). L'échantillon, constitué de particules noyées et ordonnées dans du PDMS, est alors aimanté sous un champ de 8 T dans une bobine supraconductrice. Nous disposons, in-fine, de microparticules équivalentes à des micro-aimants, ordonnées dans une matrice polymère. Ce type de micro-aimants bénéficie des propriétés de la matrice polymère, à savoir, un très bas coût de synthèse, une flexibilité, une transparence dans le visible. De plus, notons que l'on peut utiliser un moule TMP afin de réaliser des milliers de prototypes MMI. Des mesures réalisées par micro-sonde de Hall (SHPM) ont montré que les valeurs du champ de fuite générées par ces structures sont en tout point comparables aux champs émis par des structures TMP. Ces mesures confirment donc la qualité des objets MMI réalisés. Une application biologique, en fin de ce chapitre, permettra de présenter l'intérêt de tels outils.

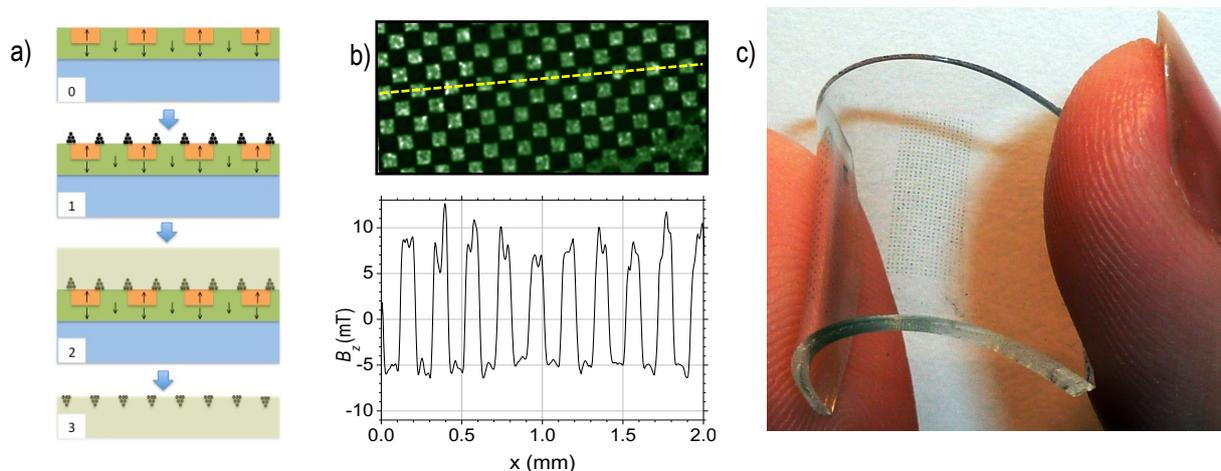


Figure A-27 – a – Schéma de principe du procédé dit de l'empreinte micro-magnétique (Micro-Magnetic Imprinting (MMI)). b – Mesure par micro-sonde de Hall (SHPM) de la composante magnétique du champ de fuite d'un échantillon MMI à 18 μm de distance. Les valeurs obtenues sont comparables aux valeurs mesurées pour des échantillons TMP. c – Photographie d'un dispositif réalisé par une empreinte micro-magnétique. Les micro-aimants sont ordonnées régulièrement dans un polymère, ici du PDMS. Ce procédé a fait l'objet d'un brevet.

A.3.2. Autres procédés

A.3.2.i. Laser assisted Heating, (LAH)

Un procédé très similaire à celui développé dans nos travaux a été réalisé dans un laboratoire à Yokohama au Japon. Les auteurs utilisent un laser YVO_4 (Keyence Corp. MD-S9910) à une longueur d'onde de 532 nm et une fréquence de 400 kHz. La puissance de ce laser est comprise entre 0 et 6 W. Afin de contrôler la densité de puissance surfacique, les auteurs peuvent contrôler la vitesse de balayage d'un substrat par le laser (maximum 12 m/s) [Fujiwara'14]. Ils ont obtenu des structures en bandes de 100 μm de large sur des profondeurs de

renversement de 4,5 μm , améliorant ainsi le rapport d'échelle et démontrant que le renversement par laser permet d'obtenir des structures magnétiques dans des profondeurs relativement importantes.

A.3.2.ii. Langmuir-Blodgett Thermo-Magnetic Patterning (LB-TMP)

Actuellement, nous sommes en train de développer au SPCTS (Limoges) une autre méthode basée sur le TMP dite LB-TMP. Nous en discuterons dans les perspectives liées à nos travaux dans le chapitre D.

A.4. Génération de micro-forces magnétiques

A.4.1. Mesure de forces magnétiques d'attraction[♦]

Comme nous l'avons vu précédemment, la MFM permet de sonder les forces magnétiques générées entre une pointe-sonde AFM et une surface magnétique. Afin de mesurer plus précisément ces forces d'interaction, nous avons développé une collaboration avec une équipe du groupe "Nano-Optique et Forces" du département "PLUM" de l'Institut Néel et notamment Florence Marchi. Cette équipe est engagée historiquement dans le développement d'une station de micro et nano-manipulation en 3D pour l'étude de propriétés physiques et chimiques d'objets individuels submicroniques et/ou nanométriques.

Afin de mesurer les forces d'interaction, nous devons connaître les propriétés exactes de la pointe, c'est-à-dire la nature, la quantité et la distribution de matériau magnétique sur la pointe. Grâce à une sonde ionique focalisée, une FIB, disponible à l'Institut Néel, Jean François Motte, du pôle "Nano-fabrication", a réussi l'exploit de coller (vapeur de Platine générée par faisceau d'électrons) des microsphères de 1 à 5 μm , ferromagnétiques, sur des pointes diamagnétiques (Figure A-28 – a). Ces microsphères, dont les caractéristiques magnétiques sont parfaitement connues, permettent de sonder les pièges magnétiques à l'interface, entre deux micro-aimants TMP.

Grâce à ce dispositif, les forces d'interaction peuvent être mesurées et simulées. Ainsi, concernant une sphère de 3,5 μm (PS+20%Wt d'inclusions d'oxyde de fer), des forces de 25 nN sont mesurées pour une distance de 2 micromètres au-dessus de la surface de la sphère. La différence sur le graphique de la Figure A-28 – b, entre la mesure et le calcul de la force pour une sphère de 3,5 μm de diamètre peut s'expliquer par la répartition aléatoire des inclusions d'oxyde de fer au sein de la particule en PS. Cette répartition n'a pas été prise en compte dans le modèle et son effet augmente en fonction de la taille de la particule. Concernant l'utilisation d'une sphère de 1,7 μm de diamètre de NdFeB, une force de 80 nN à 1 μm de la surface a été mesurée. Ces travaux ont été menés par Heidi Marelli dans le cadre de son Master2, (**Master2P – 2012, H. Marelli**) que j'ai co-encadré et poursuivis par Svetlana Ponomareva qui vient de terminer sa thèse à l'Institut Néel (**Thèse 2013 – 2017, Tomsk(TPU)-Néel, S. Ponomareva**).

[♦] *Measuring the Force Gradient Acting on a Magnetic Microsphere above a Micro-Magnet Array*, S. PONOMAREVA, L.F. ZANINI, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, D. GIVORD, F. MARCHI, *Advanced Materials Research* 872 (2014) 167-173.

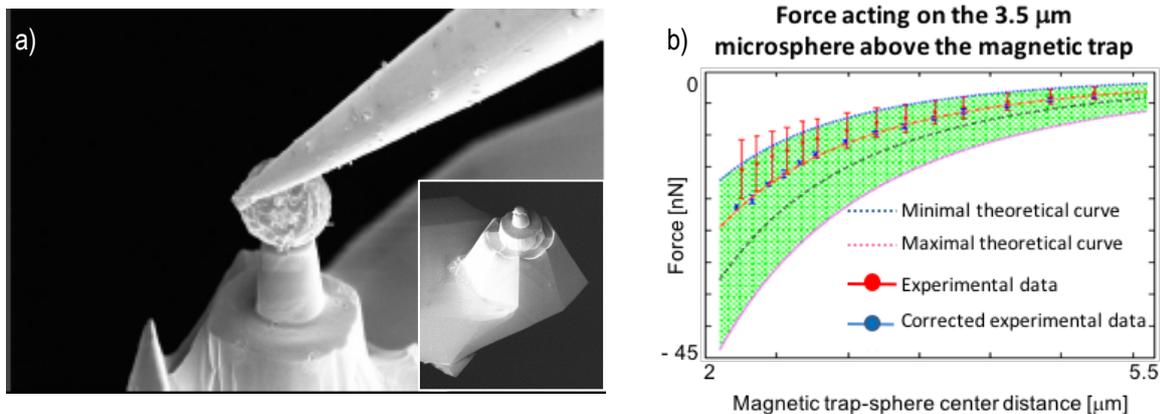


Figure A-28 – a – Image MEB d'une microparticule de 5 μm collée sur une pointe AFM par l'utilisation d'une sonde ionique focalisée, FIB. Attention, la pointe située sur le haut de l'image est le micromanipulateur du FIB. En insert, résultat final pour une particule de 3,5 μm . b – Composantes en z (mesurées et calculées) de la force magnétique exercée sur deux tailles de particules superparamagnétiques en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

Bien que les forces magnétiques ne soient de l'ordre que de quelques nano-newtons à quelques micromètres de distance, beaucoup d'applications sont envisageables et notamment la génération de contraintes sur des embryons.

A.4.2. Générations de micro-forces magnétiques sur des parois embryonnaires

L'équipe d'Emmanuel Farge de l'Institut Curie (Paris) étudie le rôle des contraintes et déformations mécaniques des structures biologiques à l'échelle macroscopique cellulaire et multicellulaire [Farge'11]. Ces contraintes entraînent des dérégulations et la génération de processus biologiques actifs microscopiques à l'échelle moléculaire. Ils travaillent depuis un certain nombre d'années sur des stimulations extérieures mécaniques de l'embryon tel que celui de la drosophile ou celui du poisson Danio Rerio (Zebra Fish) qui constituent des systèmes embryonnaires modèles. Certaines expériences, réalisées à partir d'indenteurs - pointes mécaniques, ont révélé l'importance de ces stimulations sur le développement cellulaire et embryonnaire.

A la suite de discussions entre Emmanuel Farge et Dominique Givord, N.M. Dempsey et moi-même, nous avons envisagé une stimulation mécanique par attraction entre des micro-aimants et des liposomes magnétiques, préalablement injectés dans des embryons. L'avantage du magnétisme est de pouvoir induire des forces à distance. Les premiers essais, en 2011 dans les locaux de l'Institut Curie, menés avec Démosthène Mitrossilis (Post-doc, Inst. Curie) furent très concluants, au-delà de nos espérances, puisque l'attraction fut si forte, que les liposomes brisèrent la membrane embryonnaire.

A l'aide de micro-aimants noyés en polymère et réalisés par le procédé MMI (Figure A-27), il a été possible de stimuler localement et à distance certaines cellules des embryons tout en profitant du caractère transparent du polymère. Un des avantages des dispositifs MMI est le fait de pouvoir réaliser des structures magnétiques

permanentes micrométriques de toutes formes. Ainsi pour la stimulation d'un embryon de poisson Zebra Fich (Thibaut Brunet), nous avons utilisé un micro-anneau d'une circonférence de 800 μm et d'une section de 50 μm (Figure A-29).

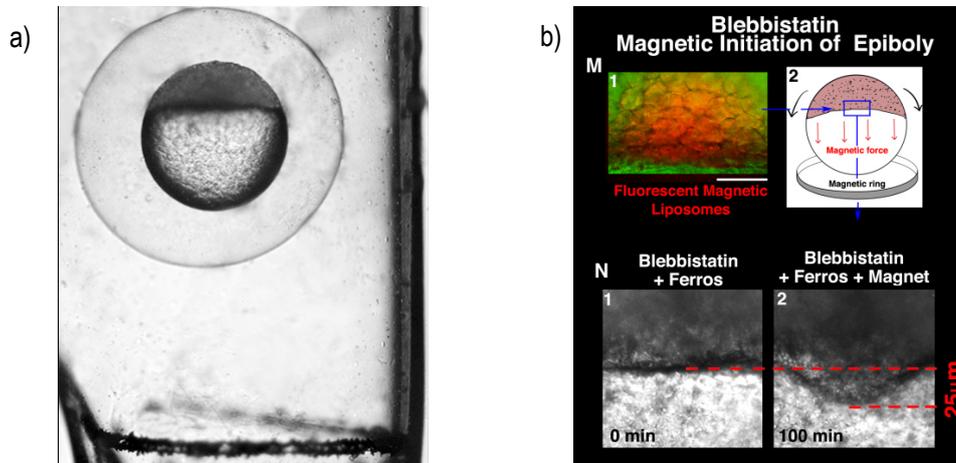


Figure A-29 – a – Embryon de Zebra fish disposé à l'intérieur d'un tube en PDMS dans lequel un anneau magnétique (localisé en bas de l'image) a été réalisé en utilisant le procédé MMI, vu avant dans ce manuscrit. b – (M) – 1 – Embryon contenant des liposomes magnétiques fluorescents (rouge). (M) – 2 – Schéma des forces magnétiques appliquées par l'anneau micro-aimants MMI. (N) – 1 – Tissu de l'embryon après injection des liposomes magnétiques et disposition près de l'anneau-aimant à $t = 0 \text{ min}$. 2 – Même image à $t = 100 \text{ min}$. Le déplacement tissulaire est indéniable.

L'utilisation de structures magnétiques a permis de montrer que le développement embryonnaire pouvait être induit uniquement par des contraintes mécaniques sur certaines cellules en provoquant l'invagination.*

Dans un second temps, nous avons cherché à reproduire des mouvements stochastiques très proches de ceux habituellement observés lors du développement embryonnaire naturel. Pour cela, la fonction magnétique ON/OFF était nécessaire, les micro-aimants ne pouvaient alors être utilisés.

Damien Le Roy, alors en post-doctorat à l'Institut Néel, a réalisé des structures à partir de matériaux doux en suivant le protocole des structures MMI (Initialement le matériau a été structuré par voie TOPO). Ces travaux récents, menés par D. Mitrossilis (Post-doc, Inst. Curie) sur des embryons de Drosophiles, mettent en lumière une fois de plus les qualités des microstructures magnétiques et les avantages du magnétisme à l'échelle micrométrique.*

* Evolutionary conservation of early mesoderm specification by mechanotransduction in Bilateria, T. BRUNET, A. BOUCLET, P. AHMADI, D. MITROSSILIS, B. DRIQUEZ, A-C. BRUNET, L. HENRY, F. SERMAN, G. BEALLE, C. MENAGER, F. DUMAS-BOUCHIAT, D. GIVORD, C. YANICOSTAS, D. LE-ROY, N.M. DEMPSEY, A. PLESSIS, E. FARGE, *Nature Communications* 4 (2013) 2821.

* Mechanotransductive cascade of Myo-II dependent mesoderm and endoderm invaginations in embryos gastrulation, D. MITROSSILIS, J.C. RÔPER, D. Le ROY, B. DRIQUEZ, A. MICHEL, C. MENAGER, G. SHAW, S. LE DENMAT, L. RANNO, F. DUMAS-BOUCHIAT, N.M. DEMPSEY, E. FARGE, *Nature Communication* 8 (2017) 13883.

A travers ce chapitre A, le lecteur a pu entrevoir le potentiel du magnétisme aux échelles microscopiques, tant au niveau du développement et de la synthèse de matériaux magnétiques, que dans les caractérisations ou encore les domaines applicatifs basés sur l'utilisation de NPs.

Les microsystèmes bénéficiant de l'autonomie et de l'énergie emmagasinée par des micro-aimants feront partie de notre quotidien, ce n'est probablement qu'une question de temps. L'utilisation et la manipulation de NPs magnétiques seront très probablement à la source d'avancées biologiques majeures.

Chapitre B

De tout temps, les chercheurs ont été attirés par les dimensions extrêmes, grandes et petites, de l'exploration de l'Univers à celle de l'atome. Il y a environ cinquante ans, le monde nanométrique semblait réservé aux théoriciens et à la modélisation. Aujourd'hui on sait avec certitude, au vu d'exemples de notre quotidien que les NPs et le monde nanométrique sont et seront un enjeu majeur dans le développement des technologies des cinquante prochaines années. Quels exemples citer tant ils sont désormais nombreux ? Nous pourrions nous concentrer sur des sujets récents polémiques comme les NPs d'oxyde de titane, "peut-être cancérigène", contenu dans le colorant alimentaire E171* mais aussi évoquer les NPs du même oxyde de titane, formidable protecteur dans les crèmes solaires... et que dire du potentiel des NPs superparamagnétiques en biologie et énumérer toutes les applications que nous avons entrevues dans le chapitre A de ce manuscrit. Les NPs font peur car leurs propriétés sont encore trop souvent méconnues. Elles n'en restent pas moins un formidable enjeu sociétal d'avenir. Je l'avais déjà mentionné il y a douze ans dans mon manuscrit de thèse, Richard Feynman avait été un grand visionnaire, en nous suggérant en 1959 qu'il y avait "plein de place en bas", à l'échelle de l'atome et du nanomètre, "there is plenty of room at the bottom" [Feynman'92,93].

Les NPs doivent aussi leur succès à l'évolution des sciences, aidée par les progrès réalisés dans les techniques de caractérisation à l'échelle submicronique (microscopie électronique à transmission, microscopie à champ proche ...) qui ont conduit à la mise en évidence de particules nanométriques (NPs), pour beaucoup naturellement produites sans qu'on le sache et dont les propriétés sont exploitées, parfois depuis longtemps (NPs dans les vitraux des cathédrales). Ces amas d'atomes, constituent un lien direct entre la physique et la chimie, l'atome et le solide, la physique théorique et la physique appliquée.

L'importance de ces objets impose une maîtrise de leur synthèse et une compréhension de leur comportement. Nous avons donc "et ce fut mon premier défi scientifique de taille (sans jeu de mot)" développé durant ma thèse (**Thèse 2002 – 2005, SPCTS-Xlim, F. Dumas-Bouchiat**) un générateur de NPs intégralement réalisé au laboratoire SPCTS. Dans ce deuxième chapitre, nous nous focaliserons exclusivement sur la synthèse par voie physique de NPs en vol grâce au développement d'un générateur par ablation laser. Nous montrerons, à travers l'élaboration et la caractérisation d'empilements de NPs métalliques et/ou oxydes, noyées dans des matrices synthétisées par ablation laser conventionnelle, les modifications engendrées par ces NPs sur les propriétés physiques de l'édifice macroscopique qu'elles composent.

En préambule, nous allons définir ce que nous entendons par NP. Une NP est un édifice constitué d'atomes dont le nombre est compris entre deux et quelques milliers. Certains auteurs différencient l'"agrégat" (traduction de "cluster" en anglais) et la NP, qui est en général plus grosse. Par simplification, nous utiliserons dans

* *Des nanoparticules cachées dans nos assiettes,*
"60 millions de consommateurs" n°529 – septembre 2017

ce chapitre, le terme générique de NP car le terme "agrégat" peut être synonyme "d'ensemble hétérogène" ou "d'ensemble qui n'a pas d'organisation", ce qui d'un point de vue cristallographique peut prêter à confusion.

La structure d'un édifice peut fortement varier en fonction de la nature et du nombre des atomes qui le composent. Ainsi des NPs formées d'atomes d'argent ou de carbone présentent des géométries bien différentes, l'une est une géométrie dense, l'autre une structure cage, le fameux C₆₀ ([Kroto'85]), (Figure A-30 – a, b).

En se focalisant sur des NPs denses et en considérant une géométrie icosaédrique, structure caractéristique d'une formation en vol et habituellement rencontrée, nous pouvons déterminer le nombre d'atomes exact N constituant la particule ainsi que la proportion d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume. Une NP compacte, de forme icosaédrique est composée d'un atome entouré de " n coquilles" successives, chacune composée d'un nombre d'atomes bien défini Figure A-30 – c. Le nombre d'atomes y composant chaque n ème "coquille" est donné par l'équation 12 :

$$y = 10 \cdot n^2 + 2 \text{ pour } n > 0 \quad N = \frac{5n(n+1)(2n+1)}{3} + 2n + 1 \quad \text{eq. 12}$$

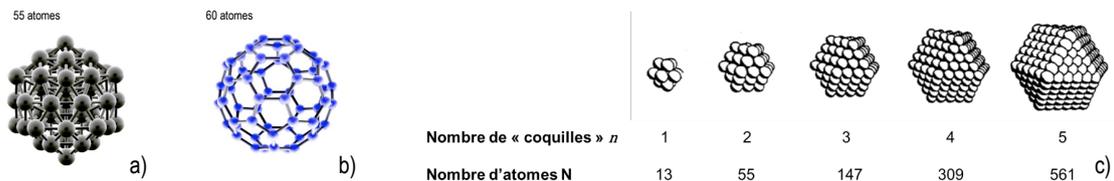


Figure A-30 – Simulation de l'agencement atomique de petites nanoparticules. a – Nanoparticule en forme d'icosaèdre régulier composé de 55 atomes d'argent. b – Nanoparticule de type "cage" formée de 60 atomes de carbone. c – Structures icosaédriques en fonction du nombre n de "coquilles" et du nombre d'atomes N correspondant [49].

Nombre d'atomes N		13	55	147	309	561	923	1415	2057	2869
Proportion d'atomes en surface N_{surface}/N (%)		92	76	63	52	45	39	35	31	28
Diamètre (nm)	Argent	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,7	4,3	4,9	5,5
	Vanadium	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

Tableau 2 – Nombre d'atomes N total d'une nanoparticule, N_{surface}/N et diamètre caractéristique associé.

A travers l'exemple des NPs denses d'argent et de vanadium présenté dans le Tableau 2, l'augmentation du rayon d'une NP entraîne un changement rapide de la proportion d'atomes en surface par rapport au nombre d'atomes total N . Ainsi une NP de 0,5 nm de diamètre présente 92% de ces atomes en surface par comparaison

à une NP de 5,0 nm de diamètre qui en présente moins de 30 %. Comme les propriétés des NPs sont notamment directement liées à leur proportion d'atomes en surface, il est évident que les propriétés d'une NP de 1 nm seront bien différentes de celles d'une de 5 nm, elles-mêmes très différentes de celles d'une de 50 nm. Ce chapitre se focalise sur des NPs denses métalliques de 2 à 6 nm de diamètre.

B. Laser impulsionnel nanoseconde : développement d'un générateur de nanoparticules

B.1. Principe de la génération des NPs

Le principe de la génération de NPs, basé sur l'ablation de matière par laser à impulsions dans un jet de gaz, a été proposé par R.E. Smalley en 1981 [Dietz'81], [Smalley'83]. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet tout d'abord d'obtenir une pression partielle d'espèces vaporisées très élevée (mais difficile à évaluer exactement) puis de réaliser une trempe très efficace de la vapeur ($dT/dt \sim 10^8\text{-}10^9 \text{ K.s}^{-1}$) dans un gaz de refroidissement tel que l'hélium. Cette méthode a donné de très bons résultats pour la formation de "petites" NPs (nombre d'atomes N compris entre 2 et 100) de carbone ($N \leq 100$) [Bloomfield'85], de silicium $N \leq 50$ [Bloomfield'85], ou de fer $N \leq 25$ [Whetten'85]. Cependant, ce procédé permet difficilement d'obtenir de plus "grosses" NPs ($N \geq 160$ atomes). P. Milani et W. de Heer [Milani'90] ont modifié le système en y ajoutant une petite cavité de thermalisation. Le temps de séjour des espèces dans le réacteur étant augmenté, le nombre de collisions entre elles croît, et conduit à la formation de NPs de taille plus importante. De plus, le temps de contact entre les NPs et le gaz sous forte pression est accru ce qui améliore l'efficacité du refroidissement.

B.2. Dispositifs expérimentaux

Un dispositif, dont le fonctionnement est fondé sur les principes décrits précédemment, a été conçu et entièrement réalisé au laboratoire SPCTS. Il est schématisé sur la Figure B-1. Les différentes étapes de la génération de NPs sont décrites brièvement ci-dessous :

- Le faisceau du laser à excimères ou Nd : YAG (KrF 248 nm, 25 ns, Nd : YAG 532 nm, 7 ns) irradie une cible avec une énergie suffisante pour vaporiser une certaine quantité de matière et créer un plasma à température élevée dans la chambre de nucléation.

- Une vanne impulsionnelle, dont le déclenchement est synchronisé avec l'impulsion laser, envoie une "bouffée" de gaz inerte, ici de l'hélium initialement sous haute pression dans la chambre de nucléation pendant un temps d'ouverture de l'ordre de la centaine de micro-secondes. Ce gaz entre en contact et diffuse dans le panache plasma de vapeur, éjecté de la cible, qui se détend au même moment dans la chambre de nucléation.

Ceci conduit à un refroidissement très brutal de la vapeur ($10^8\text{-}10^9 \text{ K/s}$), qui induit des phénomènes de condensation avec formation de nuclei puis croissance de NPs jusqu'à ce que le mélange (hélium + NPs + éventuellement atomes de vapeur résiduels) subisse une détente supersonique à travers une tuyère convergente-divergente, donnant ainsi naissance à un jet directif. Cette détente est adiabatique, la température "d'agitation" des

NPs et atomes dans le jet devient très basse (\approx quelques K). Une fois le col de la tuyère passé, la probabilité de collision entre une NP et un atome ou entre deux NPs devient extrêmement faible. La taille des NPs se fige donc au passage dans la tuyère. Les NPs sont déposées ensuite sur un substrat placé dans la trajectoire du jet.

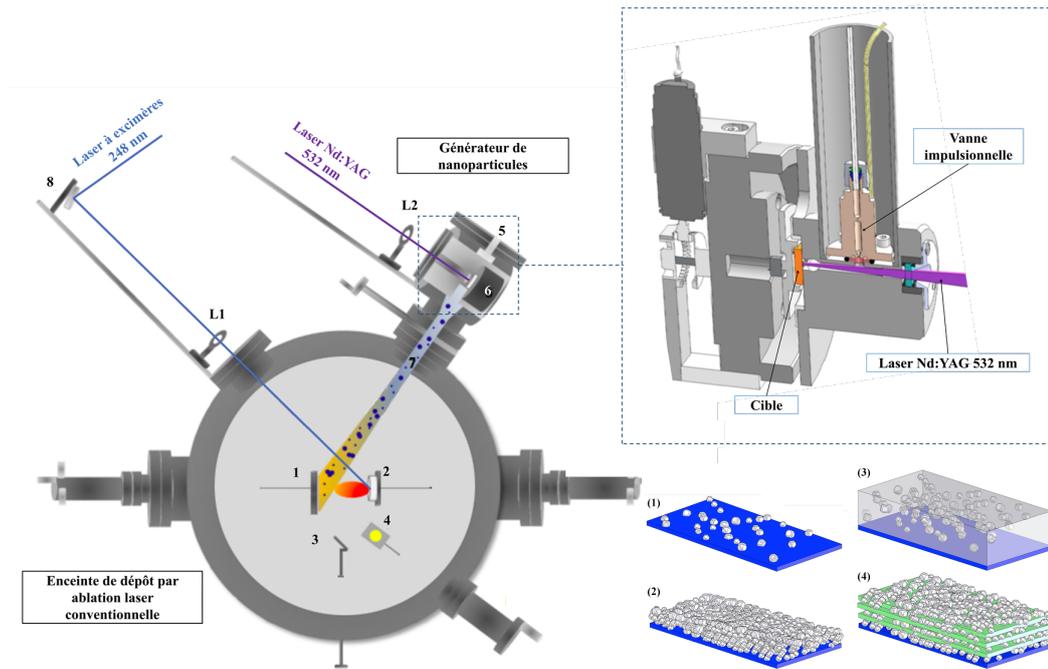


Figure B-1 – Dispositif expérimental entièrement conçu au laboratoire SPCTS couplant un générateur de nanoparticules et une enceinte conventionnelle de dépôt par ablation laser. Ce système réunissant deux lasers et une vanne impulsions nécessite un générateur de délai pour synchroniser l'ensemble des éléments. La flexibilité du dispositif permet d'envisager quatre modes de dépôt : nanoparticules déposées sur un substrat (1), empilées (2), noyées dans une matrice (3) ou multi-réseaux (4).

Ce générateur de NPs est couplé à une enceinte de dépôt par ablation laser conventionnelle. Le procédé utilise deux lasers indépendants. Ils peuvent être utilisés séquentiellement, simultanément ou indépendamment. Cette flexibilité permet la réalisation de différents types de matériaux nanostructurés : NPs déposées sur un substrat, empilements de NPs, NPs noyées dans une matrice ou super-réseaux. Dans le cadre d'un projet ANR récemment sélectionné (**ANR-CNRS-PRC-SHAMAN 2016-2021**) en collaboration avec l'Institut Néel (Grenoble) (*Porteur*), l'ILM (Lyon) et l'ESRF (Grenoble), ce réacteur permet notamment d'envisager la synthèse de NPs de FeCo noyées en matrice de NdFeB. Le réacteur a été réalisé et construit dans le cadre de ma thèse (**Thèse 2002 – 2005, SPCTS-Xlim, F. Dumas-Bouchiat**), présenté pour la première fois en 2004^{*}, puis a subi des évolutions successives de 2005 à 2007 et à partir de septembre 2012, dans le cadre de la thèse de Michael Gaudin (**Thèse 2013 – 2017, SPCTS, M. Gaudin**) que j'ai co-encadrée.

^{*} *Nanometric copper and cobalt clusters deposited using pulsed laser ablation; AFM and MFM investigations.*
F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, H.S. NAGARAJA, F. ROSSIGNOL, N. LORY, A. CATHERINOT, P. BLONDY, D. CROS,
Thin Solid Films 453–454 (2004) 296–299.

En sortie de la tuyère, les NPs, dont la taille est figée, vont atteindre le substrat avec une certaine énergie cinétique, E_{cin} qui est très inférieure à l'énergie de cohésion, E_{coh} . Les NPs gardent donc leurs caractéristiques en vol (cristallinité et forme) ce qui est recherché dans notre cas. Dans le cas où E_{cin} est égale voire supérieure à E_{coh} , les NPs sont profondément modifiées lors de leur interaction avec le substrat (modifications structurales, phénomènes de coalescence). L'énergie cinétique d'une NP est estimée par rapport à la vitesse d'éjection du gaz porteur :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \cdot n \cdot m \cdot v_{\infty}^2 = n \cdot m \cdot \frac{k_B}{m_{He}} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \cdot T = \frac{5 \cdot n \cdot m \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot m_{He}} \quad \text{eq. 13}$$

où n est le nombre d'atomes de masse m , γ est la constante des gaz parfaits et vaut $\frac{5}{3}$ pour un gaz parfait monoatomique comme l'hélium, k_B est la constante de Boltzmann, T la température de l'hélium (293 K) sous haute pression avant la détente et m_{He} la masse de l'atome d'hélium. Cette vitesse est estimée à environ 1700 m.s⁻¹ et réduite à 500 m.s (phénomène de glissement des vitesses), comme mesurée par P. Kéghélian [Kéghélian'98].

L'énergie de cohésion a été calculée pour l'Ag, le Co, le Cu, l'Au et le V et trouvée entre 3 et 6 eV/at, valeur au moins 10 à 50 fois supérieure à l'énergie cinétique par atome calculée (0,07-0,25 eV/at). La probabilité de fragmentation d'une NPs à l'impact sur le substrat est donc, à priori, faible et nous pouvons considérer que la NP déposée garde les caractéristiques de la NP en vol. La fragmentation d'une NP sur un substrat en fonction de son énergie cinétique a été simulée par différents auteurs ([Haberland'95], [Meinander'06]) et lorsque $E_{cin} < 10 \cdot E_{coh}$, les NPs gardent leurs formes originelles. Une conséquence de ce mode de dépôt appelé parfois LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) est la faible densité des matériaux obtenus (50% du monocristal). Ainsi, en très bon accord avec des simulations, des valeurs de 53% de densité ont été mesurées par VSM (Magnétomètre à Echantillon Vibrant) pour des empilements de NPs de cobalt. Cette très forte porosité du nanocomposite représente un avantage lors de recuit sous oxygène. Nous verrons cet aspect lors de l'oxydation de NPs de vanadium.

B.3. Modélisation des processus de formation et croissance des nanoparticules

Pour modéliser la croissance des NPs, une nucléation homogène par addition de monomères a d'abord été envisagée. Thermodynamiquement, la taille critique du nucleus métallique est très faible. Le nucleus est stable à partir de 2, 3 atomes. Cette stabilité de dimère ou trimère est prometteuse pour la viabilité de plus grosses NPs métalliques. Un modèle de grossissement nanoparticulaire, basé sur des phénomènes de coalescence, décrit par Soler et al. [Soler'82] permet d'approcher la distribution en taille en fonction d'un unique facteur, le degré de condensation " τ ". En partant de l'hypothèse que la sursaturation est suffisamment importante pour négliger les effets d'évaporation à partir des NPs, on considère alors les monomères comme des NPs de taille critique n^* . Soit

$V(t)$ le volume comprenant un nombre N de monomères de masse m_1 et de rayon R_1 au temps t , et N_i le nombre de NPs de taille i , on pose :

$$n_i^* = \frac{N_i}{N} \quad \tau = \int_0^t 16 \cdot \pi \cdot R_1^2 \cdot \left(\frac{k \cdot T(t')}{\pi \cdot m_1} \right)^{1/2} \cdot \frac{N}{V(t')} dt' \quad \text{eq. 14}$$

$$\frac{dn_k^*}{d\tau(t)} = \sum_{\substack{i+j=k \\ i \leq j}} C_{ij}^* \cdot n_i^* \cdot n_j^* - \sum_i C_{ik}^* \cdot n_i^* \cdot n_k^* \quad \text{eq. 15}$$

où le premier terme à droite de l'équation 15 représente le taux de formation de NPs de taille k formées par coalescence d'une NP i et d'une NP j et le second terme représente le taux de disparition de ces NPs de taille k au profit de la formation de NPs plus grosses. n_i est la concentration volumique de NPs de taille i . Le coefficient C_{ij} représente le taux de coalescence de NPs i avec des NPs j^* .

Que ce soit pour le vanadium ou l'argent, on observe un grossissement des NPs ainsi qu'un élargissement des distributions en taille avec l'augmentation du taux de condensation (Figure B-2). Cet élargissement traduit la succession de différents processus en jeu dans la formation des NPs : grossissement par accrétion de monomères puis coalescence. Ce modèle confirme bien les distributions en taille de NPs mesurées.

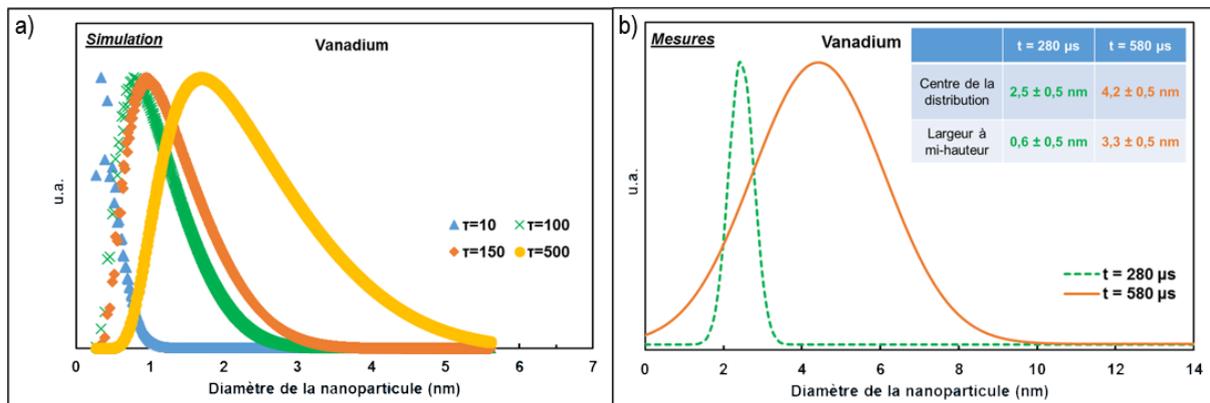


Figure B-2 –Modèle de grossissement par coalescence concernant le vanadium (population (u.a.) vs. diamètre (nm) de la nanoparticule). Seul le paramètre τ varie. b – Distributions en taille obtenues à partir d'images par microscopie électronique en transmission (MET) de nanoparticules élaborées en fonction de la durée d'ouverture t de la vanne impulsjonelle.

♦ A dual pulsed laser set-up for the synthesis of nano-sized clusters, M. GAUDIN, C. CHAMPEAUX, F. DUMAS-BOUCHIAT, soumis

Parallèlement à ces travaux menés au cours de ma thèse et de celle de Michael Gaudin (**Thèse 2013 – 2017, SPCTS, M. Gaudin**), une modélisation par dynamique moléculaire des processus de formation et de croissance des NPs à partir d'une vapeur à pression et température données a été menée au cours de la thèse de Sébastien Rives (**Thèse 2004 – 2007, SPCTS, S. Rives**). Elle a permis de déterminer la structure cristallographique de NPs de cobalt de 4 à 600 atomes et notamment les fameuses structures magiques, d'apporter des informations sur les différents régimes temporels de croissance des NPs (Figure B-3), en fonction de la densité atomique présente dans le système : régime de nucléation par agrégation de monomères (évolution linéaire des premiers instants) ou régime de coalescence avec fusion des petites NPs (décroissance aux temps plus longs)♦.

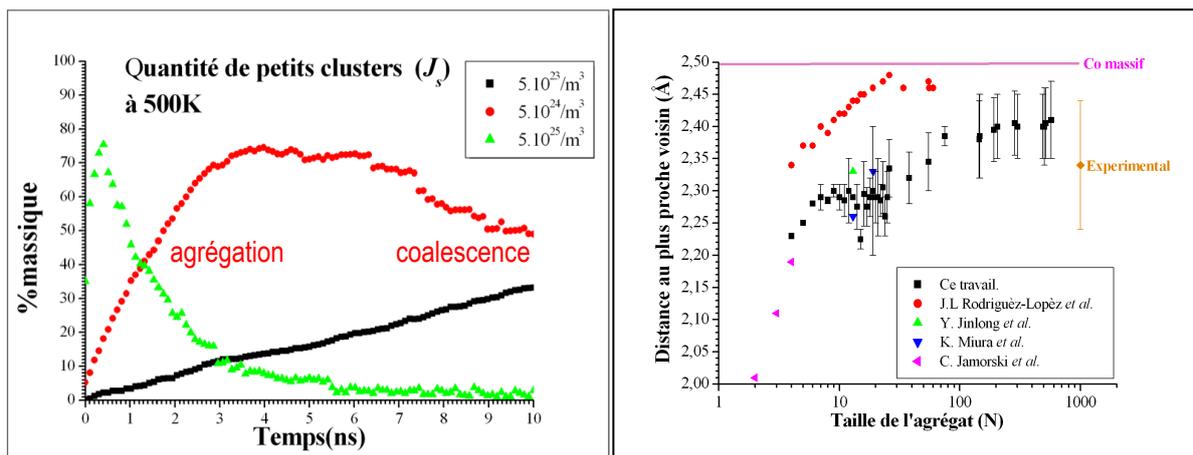


Figure B-3 – a – Simulation de l'évolution temporelle de la quantité de petites nanoparticules pour trois différentes densités initiales à 500 K. b – Evolution de la distance interatomique entre atome-plus proche voisin en fonction du diamètre de la nanoparticule de cobalt. Comparaison avec une caractérisation expérimentale et le matériau massif.

De plus cette simulation a mis en évidence la réduction du paramètre de maille avec la diminution de la taille des NPs, résultat qui a été corrélé avec les résultats expérimentaux extraits d'analyses MET (Figure B-4) ainsi qu'avec la littérature [Jamorski'97], [Jinlong'93], [Miura'94], [Rodríguez-López'03].

♦ Growth of Co isolated clusters in the gas phase: Experiment and molecular dynamics simulations, S. RIVES, A. CATHERINOT, F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, A. VIDECOQ, R. FERRANDO, *Physical Review B* 77 (2008) 085407.

B.4. Caractérisation des nanoparticules

Du fait de la très petite taille des objets générés, l'éventail des techniques de caractérisation se trouve réduit. Certaines méthodes classiques sont inadaptées et il faut faire appel à des méthodes plus sophistiquées. Parmi celles-ci, citons notamment la microscopie électronique à transmission (MET, METHR) et les microscopies à champ proche (microscopie à force atomique (AFM) et ses dérivés (MFM, PFM...)).

Notons ici que les caractérisations sont idéales quand elles permettent de sonder une particule unique.

Les NPs de Cu, d'Ag, de Co et de V ont fait l'objet d'analyses systématiques. Nous présentons ici un exemple représentatif des nombreuses images MET que nous avons pu obtenir avec Gilles Trolliard et Pierre Carles que je remercie. Des NPs d'Ag ont été déposées sur une membrane carbone d'une grille MET. Ces NPs peuvent être recouvertes d'une fine couche de protection de carbone synthétisée par PLD conventionnelle pour les prémunir des phénomènes d'oxydation à la pression atmosphérique.

Grâce à la qualité des images, plusieurs remarques sont immédiates. La distribution en taille est très étroite, centrée autour de 2,5 nm de diamètre, ce qui fait de ce générateur un outil vraiment adapté pour l'étude des propriétés des NPs en fonction de leur taille. L'augmentation du temps d'ouverture de la vanne impulsionnelle permet une croissance de la taille moyenne des NPs au détriment de la largeur de la distribution, phénomène attendu au regard de la modélisation précédente. Une focalisation sur une particule montre une cristallite (monocristal) d'atomes organisés dans la structure (cfc). Cette structure a été confirmée par image de diffraction au MET (non présentée). Par contre, la distance de l'ordre atomique trop petite explique l'absence de diffraction en DRX (θ , 2θ)- (non présentée). La géométrie de la particule semble être de symétrie cinq, preuve de la formation particulaire en vol et donc conforme aux attentes du procédé.

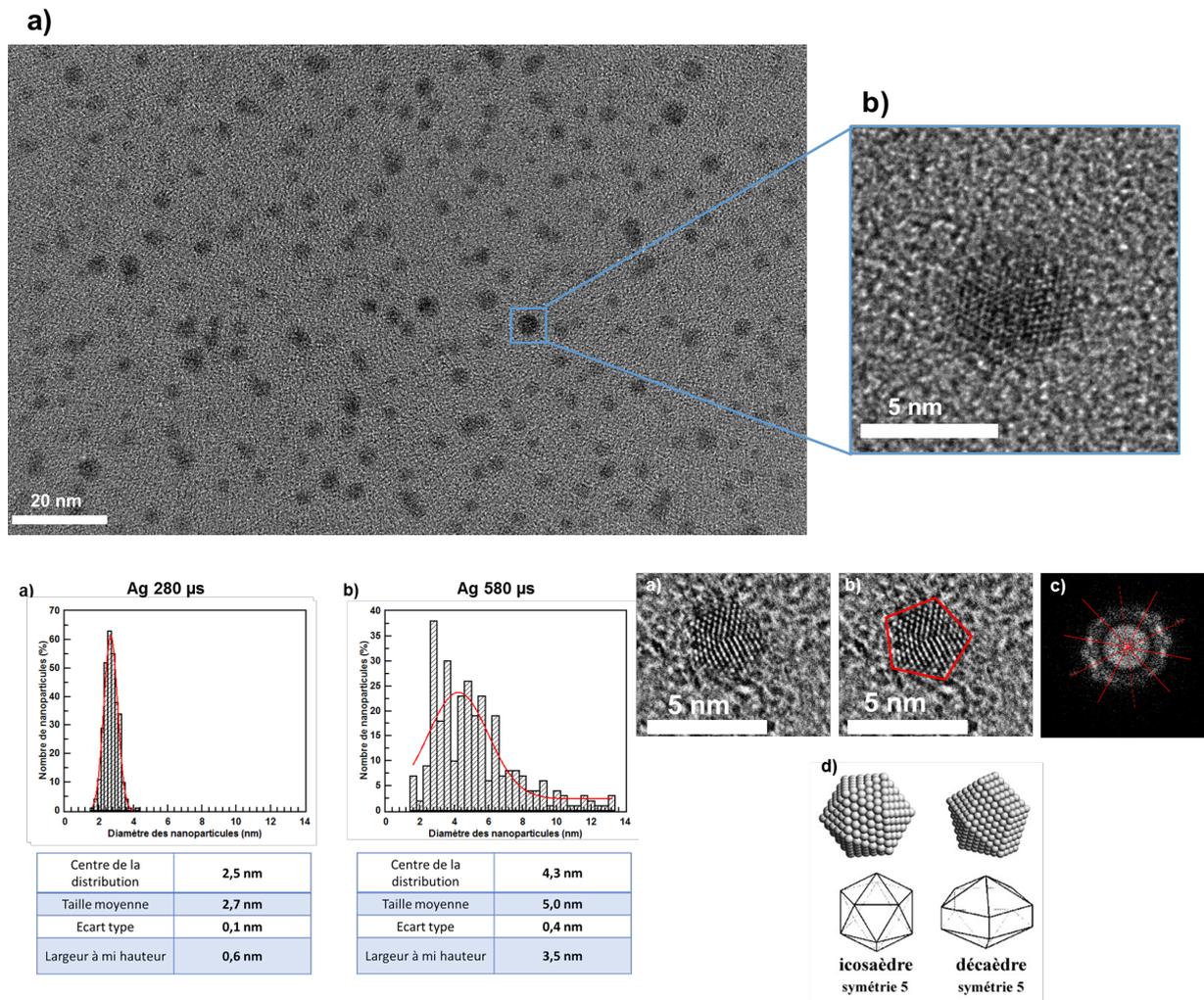


Figure B-4 – Analyse par microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'Ag déposées sur une membrane carbone et recouverte de 2 nm de carbone par PLD. Les nanoparticules sont cristallisées, monocristallines dans la phase cfc. Des symétries d'ordre cinq sont observées et sont compatibles avec la formation de nanoparticules en phase gazeuse. Deux durées d'ouverture de la vanne impulsionnelle (280 μ s, 580 μ s respectivement) influencent nettement la distribution en taille des nanoparticules (centrée sur 2,5 et 4,3 nm, respectivement).

B.5. Les composites étudiés

Les composites formés de l'association de NPs synthétisées en vol et d'un film généré par PLD possèdent des propriétés très particulières. Chacun des éléments, considéré indépendamment, NP ou film, possède des propriétés spécifiques intrinsèques. L'interaction des éléments entre eux peut générer d'autres caractéristiques, que l'on ne retrouverait pas dans les éléments pris individuellement. La recherche sur les matériaux composites est donc particulièrement stimulante car elle permet la découverte de propriétés exotiques.

Au cours de mon parcours, nous avons étudié les propriétés d'empilement de NPs de cobalt^{♥♦}, de NPs de cobalt isolées en matrice, les propriétés optiques de NPs d'Ag et de Cu noyées en matrice d'Al₂O₃ synthétisées par PLD*. Ces derniers échantillons ont aussi des propriétés diélectriques modulables car le taux de dopage en NPs métalliques d'une matrice diélectrique conditionne la permittivité diélectrique et les pertes du nanocomposite. Je ne présenterai pas ici toutes les études de ces matériaux, effectuées pendant ma thèse, mon année d'ATER et dans le cadre des thèses de Vanessa Orozco Montes (**Thèse 2014 – 2017, SPCTS, V. Orozco Montes**) et Michael Gaudin (**Thèse 2013 – 2017, SPCTS, M. Gaudin**). Je fais le choix de me concentrer ici sur un résultat plus original et récent obtenu pendant la thèse de Michael Gaudin et qui reflète parfaitement la spécificité des NPs par rapport à un film continu.

B.5.1. Empilement de nanoparticules d'oxyde de vanadium

Parmi les nombreuses familles de matériaux, celle des matériaux fortement corrélés est notamment prisée pour la réalisation de dispositifs accordables basés sur un changement de résistivité. Au sein de ces matériaux, de fortes interactions électroniques sont créées par la présence de certaines orbitales atomiques, particulièrement celles de type *d*. Ces orbitales induisent la formation de bandes d'énergie plus étroites, partiellement remplies et proches du niveau de Fermi. Dans ces conditions, les électrons n'étant plus indépendants les uns des autres, le modèle des électrons libres (Drude) n'est plus valable pour décrire leur comportement. Il est alors nécessaire de faire appel à des théories plus complexes comme le modèle d'Hubbard [Hubbard'63]. Dans ce modèle, les électrons se déplacent d'un atome d'un métal de transition à un autre, quel que soit son environnement. Les propriétés de transport sont ainsi déterminées en ne prenant en compte que la compétition entre la propagation des électrons et leurs interactions. Du fait de ces interactions, ces matériaux présentent des propriétés tout à fait remarquables. C'est le cas des oxydes des métaux de transition qui sont caractérisés soit par une sous-couche *d* incomplète, soit par la possibilité de donner un cation aboutissant à une sous-couche *d* incomplète. Certains d'entre eux présentent une transition de phase réversible isolant-métal appelée par la suite MIT (acronyme anglais de "Metal-Insulator-Transition"). Cette transition est caractérisée, d'une part, par une température de transition T_C et d'autre part, par un changement abrupt des propriétés (électriques ou/et optiques) suite à l'application de stimuli externes comme la température, le courant, la pression : on parle alors de matériaux intelligents. Parmi ces matériaux, le dioxyde

♥ *Magnetic domains in Co-cluster assembled films deposited by LECBD*,
F. DUMAS-BOUCHIAT, H.S. NAGARAJA, F. ROSSIGNOL, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT,
Applied Surface Science, 247 (2005) 76-82.

♦ *Cobalt cluster-assembled thin films deposited by LECBD; structural and magnetic investigations of deposited layers*,
F. DUMAS-BOUCHIAT, H.S. NAGARAJA, F. ROSSIGNOL, C. CHAMPEAUX, G. TROLLIARD, D. GIVORD, A. CATHERINOT,
Journal of Applied Physics 100 (2006) 064304.

* *Optical and Electrical Properties of Metal Nanoclusters Embedded in a Dielectric Medium*,
F. DUMAS-BOUCHIAT, SYED SALMAN ASAD, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, A. CRUNTEANU, P. BLONDY,
Materials and Devices for Smart Systems 888 (2006).

de vanadium VO₂, découvert par F.J. Morin [Morin'59], il y a plus de 50 ans, est d'autant plus intéressant qu'il présente une MIT réversible à une température proche de l'ambiante 68°C (341 K) dans le cas d'un monocristal. Cette transition de phase est accompagnée par un changement structural passant d'une structure monoclinique (M1), à basse température, à une structure quadratique/rutile (R) au-delà de la température de transition [4].

Nous travaillons au Laboratoire SPCTS, depuis 2005, à la synthèse du VO₂ en films minces par PLD et son intégration dans des dispositifs RF (voir chapitre C). Profitant du générateur de NPs, nous avons entrepris récemment la synthèse de NPs de VO₂. L'idéal serait une synthèse des NPs de VO₂ en vol mais compte tenu du nombre potentiellement important d'oxydes de vanadium (17), elle est apparue complexe.

Nous avons préféré dans un premier temps, une solution d'oxydation par recuit. Des NPs de VO_x sont synthétisées par recuit d'empilements de NPs de vanadium sous oxygène. Profitant de la forte porosité des empilements de l'ordre de 50% par rapport au film massif, la forte réactivité chimique de la structure permet de réduire la température de recuit à 550-600 K (contre 800-900 K lors de la synthèse du film mince par PLD). Les empilements de NPs de VO_x, à majorité de VO₂ ont été obtenus sur différents substrats (MgO, Saphir R-C et surtout Verre). Ces empilements, recuits pendant 10 min (~550 K) présentent des caractéristiques bien différentes des films PLD conventionnels. Un aperçu est donné Figure B-5 pour ce qui concerne la transmittance dans le proche I.R. et la résistivité.

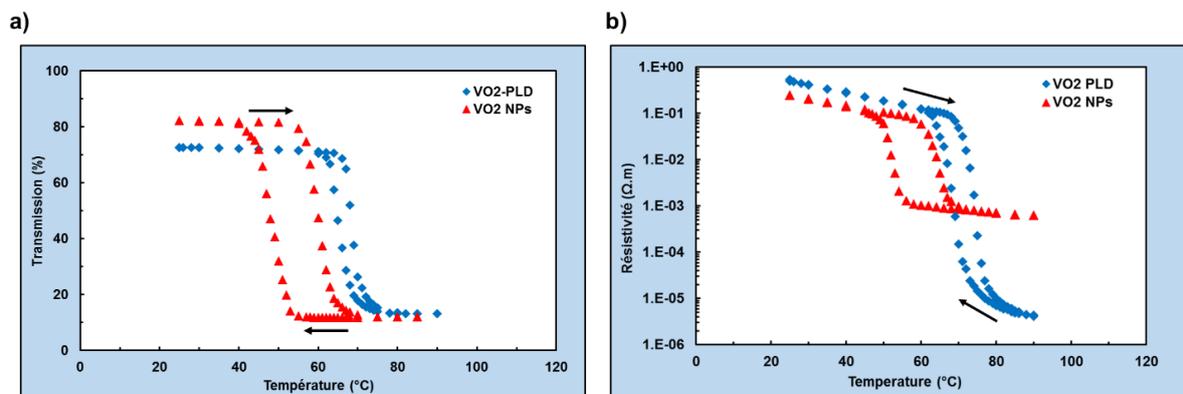


Figure B-5 – Transmission ou Résistivité en fonction de la température. Comportements hystériques d'empilements de nanoparticules de VO₂ (triangle rouge) ou de films minces de VO₂ (losange bleu) présentant des différences importantes.

Ces cycles mettent en évidence la transition brutale de l'état semi-conducteur (à basse température) à l'état métallique (à haute température) à la température de transition. Pour les empilements et pour le film mince, les comportements sont manifestement différents, tant par la position du centre de l'hystérésis, sa largeur ou encore la dynamique des cycles. Le cycle d'hystérésis de l'empilement de NPs est décalé vers les basses températures par rapport à celui du film mince avec une diminution de la température de transition T_C passant d'environ 67°C pour le film mince à environ 53°C pour les NPs. De plus, on observe un élargissement conséquent de l'hystérésis passant de 3-4°C pour le film mince à 12-13°C pour l'empilement de NPs. Pour les deux échantillons l'état semi-conducteur est très peu affecté par la microstructure avec des valeurs de résistivité très proches. L'état métallique quant à lui l'est fortement avec un rapport de résistivité $\rho_{20^\circ\text{C}}/\rho_{90^\circ\text{C}}$ plus important dans le cas du film

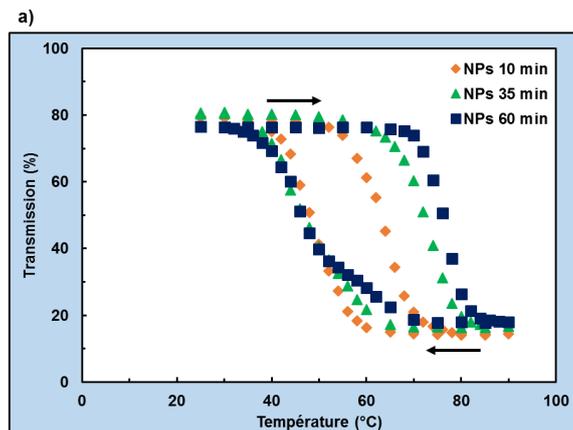
mince, 10^5 , que dans le cas de l'empilement, 10^2 . La forte porosité des empilements, la présence de joints de grains résistifs entre les NPs pourraient expliquer cette différence.

Une analyse fine des corrélations entre les propriétés des empilements de NPs et la microstructure a été menée. Un modèle basé sur la taille des NPs et la densité de défaut volumique nous a permis de mieux comprendre les phénomènes d'élargissement d'hystérésis observés. Si l'on considère que la probabilité de trouver un défaut potentiel dans un volume dV peut s'écrire $\rho.dV$ alors, la probabilité F qu'une particule de volume V contienne au moins un défaut est donnée par la relation suivante :

$$\rho = C. \Delta g_{ex}^m \qquad F = 1 - e^{(-\rho.V)} \qquad \text{eq. 16}$$

ρ représente la densité de défauts potentiels par unité de volume considérée comme fonction de Δg_{ex} où m est un exposant, C une constante phénoménologique de proportionnalité et la dépendance en température est introduite par le terme Δg_{ex} proportionnel à $|T-T_C|$. Cette fonction F permet de simuler la courbe de transmission afin d'obtenir la densité de défauts. Certains raisonnements sur la nucléation sont proches de raisonnement sur les propriétés magnétiques de films réalisés dans le chapitre A ou encore de NPs magnétiques. En cela, mon expérience à l'Institut Néel fut un avantage pour l'interprétation des phénomènes observés dans ce cas présent.

Partant de ces observations, des empilements de NPs de vanadium de 100 nm d'épaisseur déposés sur substrat de saphir-C ont subi différents recuits de 10, 35, 60 minutes sous $3,3.10^{-2}$ mbar d'oxygène afin de modifier la microstructure. Les hystérésis en transmission, à une longueur d'onde de 3 μm , sont présentées sur la Figure B-6. Pour les 3 échantillons, le contraste optique $(T\%)_{20^\circ\text{C}}/(T\%)_{90^\circ\text{C}} \sim 4,5$ est similaire. En revanche et comme attendu, un recuit prolongé des empilements de NPs conduit à un élargissement progressif de l'hystérésis ΔT passant de 14°C, à 26°C puis à 30°C respectivement. Il est important de noter que cet élargissement est essentiellement lié au décalage de la température de transition "de la montée" $T_{\text{montée}}$ qui s'établit à 64°C, à 72°C puis 76°C respectivement alors que la transition au cours de la descente en température s'effectue toujours à la même température, environ $T_{\text{descente}} = 48^\circ\text{C}$.



b)

	T_c (°C)	ΔT (°C)	$(T\%)_{20^\circ\text{C}} / (T\%)_{90^\circ\text{C}}$
Recuit 10 min	56	14	5,7
Recuit 35 min	64	26	5,3
Recuit 60 min	67	30	4,3

Figure B-6 – a – Cycles d'hystérésis obtenus à partir de la mesure de la transmission à une longueur d'onde de $3 \mu\text{m}$ pour des empilements de nanoparticules de vanadium recuits 10, 35 et 60 min sous une pression de $3,3 \cdot 10^{-2}$ mbar. b – Principales grandeurs caractéristiques

Ces résultats, cohérents avec la littérature [Appavoo'12], prouvent que la microstructure d'un film permet de moduler ses propriétés. Pour plus de précision, le lecteur pourra se référer à la thèse de Michael Gaudin et à la publication qui en découle. ♦ Cette étude nous permet d'imaginer l'association de deux films de microstructures de propriétés différentes. Par exemple, un système composé de deux films (empilement de NPs et film continu PLD) devrait avoir des propriétés originales. Nous développerons ce système dans un paragraphe du chapitre D, "Perspectives".

♦ From metallic vanadium nanoparticle assemblies to thermochromic VO₂ behavior, M. GAUDIN, C. CHAMPEAUX, F. DUMAS-BOUCHIAT, soumis

Chapitre C

Les travaux résumés dans ce chapitre C concernent la réalisation de couches minces par ablation laser nanoseconde. Depuis le début de mes recherches, j'ai principalement utilisé des lasers KrF de durée d'impulsion de l'ordre de la vingtaine de nanosecondes. En préambule, il est important de rappeler brièvement quelques ordres de grandeur des caractéristiques du plasma issu de l'interaction laser – matière qui fait de la PLD un procédé de réalisation de couches minces si différent des autres. Le plasma est constitué d'espèces neutres, excitées, ionisées, atomiques ou moléculaires, d'électrons et de nano- microparticules. Selon les conditions expérimentales, les espèces neutres représentent entre 10 et 90% des espèces. Leur énergie moyenne est de l'ordre de 10 eV. Le spectre en énergie des ions s'étend, pour des durées d'impulsion laser nanoseconde, jusqu'à plusieurs keV avec une énergie moyenne de 100 à 400 eV. On comprend dès lors l'importance de l'analyse de ce milieu afin, d'une part, de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de l'interaction et, d'autre part, de coupler ses propriétés à celles des films déposés, d'autant que le procédé peut être complexifié en ajoutant par exemple un champ magnétique externe invariant dans l'espace et le temps pour agir directement sur les espèces du plasma. J'ai travaillé sur de la PLD sous champ magnétique avec Dominique Givord à l'Institut Néel. Un champ magnétique externe fut généré au moyen d'aimants permanents en NdFeB. Les résultats, difficiles à interpréter et que je ne développerai pas dans ce manuscrit, ont été obtenus dans le cadre de deux stages de Master 2 Recherche que j'ai co-encadré, Idriis Maafa et Candice Blin (**Master2R – 2010, I. Maafa, – 2011, C. Blin**).

Mes recherches ont commencé au début des années 2000 avec mon stage de DEA, en février 2002 et s'inscrivent dans un parcours beaucoup plus long de l'équipe PLD du SPCTS. Il est utile ici de résumer ce parcours afin d'avoir une vision juste de l'état de la PLD au moment de mon intégration.

Du fait de la naissance (plutôt renaissance) du procédé PLD à la fin des années 1980 (la PLD à Limoges a commencé en 1987, [Catherinot'88], [Girault'89,^{i,ii}], [Champeaux'93]), lié à ses potentialités de dépôts de matériaux supraconducteurs à haute température critique, eux aussi nouvellement découverts, les études du début des années 1990 concernaient plus particulièrement la mise en forme de couches minces de matériaux, avec pour objectif une optimisation des propriétés cristallographiques et physico-chimiques. Puis, grâce aux compétences acquises couplées au succès de la PLD, les recherches menées au SPCTS ont évolué depuis le début des années 2000 dans une démarche qui consistait à utiliser l'interaction laser/matière pour développer des procédés complémentaires de la PLD (PLD couplée à un canon à ions, générateur de NPs, modification de surfaces par irradiation laser, ...) et penser à l'introduction de films minces dans des composants fonctionnels, en veillant à la maîtrise du procédé indispensable à l'optimisation des propriétés des films dont découlent les performances des composants. Mon arrivée au laboratoire se situe dans ce contexte.

Ce chapitre n'a pas pour but de faire une liste exhaustive des différents matériaux que nous avons élaborés par PLD, mais plutôt de montrer à travers deux exemples les potentialités du procédé et l'évolution de notre démarche.

Après avoir très brièvement présenté les dispositifs expérimentaux et les paramètres d'élaboration les plus importants, nous aborderons les cas de deux oxydes élaborés en couches minces, à savoir, le VO₂ et le BaSrTiO₃. Nous montrerons ensuite l'introduction de ces couches minces dans des composants microélectroniques en mettant notamment en évidence leurs propriétés remarquables.

C. Dépôt par ablation laser impulsionnelle, films minces et composants

C.1. Dispositif expérimental PLD et paramètres d'élaboration

Même si, dans son principe, le procédé PLD semble simple, de nombreux paramètres, souvent interdépendants, entrent en jeu. En effet, l'interaction laser – matière fait en particulier appel à des mécanismes physiques extrêmement complexes qui dépendent des caractéristiques du faisceau laser (longueur d'onde, profil énergétique du faisceau, durée d'impulsion), aussi bien que des propriétés morphologiques, optiques et thermodynamiques de la cible, sans oublier les considérations géométriques (surface irradiée, fluence), le taux de répétition du laser et la durée d'irradiation. Lorsque le faisceau laser est absorbé à la surface de la cible, l'énergie électromagnétique est convertie en excitation électronique convertie à son tour en énergie thermique, chimique et aussi mécanique conduisant, dans le cas qui nous intéresse ici, à la formation d'un panache plasma constitué d'espèces énergétiques (atomes, ions, molécules, électrons, ions, clusters) et de particules de taille micrométrique. Le libre parcours moyen des espèces dans ce milieu dense est très court. L'expansion de cette plume s'effectue rapidement dans le gaz ambiant. Cette étape est fortement tributaire, hors paramètres évoqués précédemment, de la nature et de la pression du gaz environnant, de par son effet sur l'hydrodynamique du panache ainsi que de par les réactions chimiques qu'il peut engendrer avec les espèces du plasma.

Ces espèces très énergétiques (énergie cinétique moyenne des espèces pouvant atteindre plusieurs centaines d'eV) arrivent sur le substrat en un temps très bref (de l'ordre de quelques microsecondes) conduisant à un flux instantané très élevé (de 10^{14} à 10^{22} cm⁻².s⁻¹), largement supérieur à celui des autres méthodes de dépôt. La croissance de la couche sur le substrat est donc influencée par le type d'espèces incidentes, leur densité, leur énergie, leur état d'ionisation, par le gaz ambiant, et par les caractéristiques physico-chimiques du substrat, nature, structure cristalline, paramètre de maille...

De manière générale, afin de favoriser la croissance des films, certaines propriétés des substrats sont requises et préférables :

- une faible rugosité de surface,
- une structure cristalline orientée de façon à présenter un désaccord de maille minimal avec le matériau à déposer,
- l'absence de transition de phase de la température ambiante à la température de dépôt,
- un coefficient de dilatation thermique proche de celui du dépôt pour limiter la fissuration lors du refroidissement post-dépôt,
- une bonne stabilité chimique à la température de dépôt afin de limiter la diffusion d'éléments à l'interface film – substrat.

Bien entendu, afin de faciliter la migration des espèces à la surface du substrat et ainsi favoriser la croissance d'une phase cristalline particulière, le substrat peut être chauffé, introduisant dans la liste des

paramètres à optimiser la température et la nature du refroidissement (gaz, pression, vitesse) de l'échantillon après la fin de l'étape de dépôt.

Il ne faut pas, non plus, négliger l'influence de la distance cible – substrat, mais ce paramètre est en général l'un des premiers fixés du fait des contraintes géométriques imposées par la configuration de l'enceinte et le chemin optique du faisceau laser.

Le procédé de dépôt par ablation laser requiert une enceinte, par exemple comme photographiée Figure C-1, réalisée en technologie ultravide, comprenant ou non un sas indépendant équipé d'une canne de transfert pour la manipulation des cibles et substrats sans remise à l'atmosphère de l'enceinte de dépôt à proprement parlé. Cette enceinte est munie de différentes brides permettant d'accueillir les systèmes porte-cible (avec rotation de la cible) et porte-substrat (chauffant), les systèmes de pompage comprenant pompe primaire et pompe turbomoléculaire pour assurer d'une part la "propreté" de l'enceinte entre dépôts et un bon contrôle de la pression en cours de dépôt d'autre part, les vannes d'arrivée de gaz, les jauges de pression, et éventuellement les dispositifs d'analyse in situ, sans oublier des hublots pour le contrôle visuel et bien sûr pour le passage du faisceau laser.

Les lasers que nous utilisons sont essentiellement des lasers à excimères Krypton Fluor (KrF) émettant à 248 nm, de durée d'impulsions de l'ordre de la vingtaine de nanosecondes. Les photons auront donc une énergie d'environ 5 eV, ce qui favorisera les processus photochimiques. La courte impulsion impose une puissance de l'ordre de 10^8 W.

Les surfaces d'intérêts en PLD sont typiquement de 1×1 cm² et dépassent rarement 4 cm². Toutes les caractéristiques développées au début de ce chapitre et cette particularité font de la PLD un outil idéal concernant la recherche scientifique et le développement de films minces. Par contre, cette spécificité constitue un handicap majeur quant à l'industrialisation de ce procédé et sa mise en chaînes de production. Ainsi, pour l'instant, le monde industriel préférera utiliser des procédés comme la pulvérisation magnétron, les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), les dépôts par couche atomique (ALD), etc. Dans le cadre de mon Post-doctorat sur un projet Européen-NUOTO-2007, j'ai travaillé sur un bâti développé chez ST-Microelectronics à Tours dédié aux grandes dimensions (4-6 pouces). Avec François Gervais et Jérôme Wolfman du LEMA, qui travaillaient notamment sur le développement d'un matériau, le $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, nous avons débuté par l'amélioration de certains paramètres du procédé. Ayant été recruté à l'Institut Néel, je n'ai pas pu participer pleinement au développement de ce bâti, ce que je regrette.

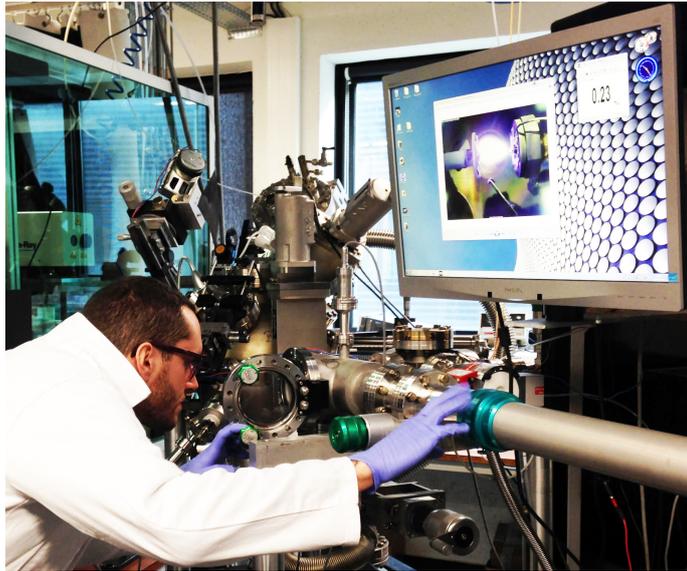


Figure C-1 – Dispositif expérimental de dépôt par ablation laser (PLD) du laboratoire SPCTS.

C.2. Elaboration de matériaux sous forme de couches minces, corrélation paramètres d'élaboration - propriétés

La qualité des couches dépend de nombreux paramètres tels que de la nature et qualité de la cible, la température du substrat, la pression dans l'enceinte au cours du dépôt, de l'énergie du laser couplée à la taille de l'impact sur la cible ainsi que, dans une moindre mesure, de la distance cible-substrat, sans oublier la nature de la méthode de refroidissement du substrat à la fin du dépôt.

Il s'ensuit que la réalisation de films par ablation laser doit permettre l'optimisation des propriétés du matériau réalisé qui ne peut être effective que grâce à des corrélations systématiques entre caractérisations structurales et physico-chimiques des films et paramètres d'élaboration.

C.2.1. Le matériau VO_2

Les vanadates constituent une classe privilégiée des matériaux de Mott. Cependant la complexité du système Vanadium – Oxygène, due à la multiplicité de l'état de valence de l'ion vanadium mais aussi au grand nombre de structures associées à des défauts d'empilement (lacunes...), conduit à l'existence de nombreuses phases de formulation générale $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ (phases de Magnéli) et $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ ($\text{V}_6\text{O}_{13}, \dots$). Un grand nombre d'entre elles présente une transition de phase isolant – métal pour des températures allant de -203°C pour V_8O_{15} à 147°C

pour V_3O_5 [Adler'68]. Parmi elles, le dioxyde de vanadium VO_2 présente une transition abrupte isolant-métal du premier ordre, passant d'un état semi-conducteur (gap $\approx 0,8\text{eV}$) à un état métallique à la température de 68°C . Cette transition est réversible, le matériau redevient semi-conducteur pour une température inférieure à 65°C . Cette transition s'accompagne d'un changement de structure qui passe de monoclinique à tétragonale, d'une variation de conductivité de $10^3 (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à quelques $10^{-2} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et d'un changement des propriétés optiques, le matériau passant de transparent à opaque, fortement absorbant et réfléchissant dans la gamme de longueurs d'onde de l'infrarouge aux hyperfréquences. Ce matériau est donc fascinant.

Si l'interprétation de son comportement reste encore très controversée (transition de Mott ou modèle à transfert de charge [Wentzcovitch'68], [Zaanen'85]), depuis les premiers travaux de Morin [Morin'59], ce matériau a fait l'objet de nombreuses études. Il a été montré que la transition pouvait être induite thermiquement, optiquement [Cavalleri'01], électriquement par injection de charges [Stefanovich'00] permettant d'atteindre des temps de commutation très faibles (ps), et même par un effet de pression [Sakai'08].

Ce matériau de par ses propriétés est un bon candidat pour de nombreuses applications, comme pour les microbolomètres, les fenêtres thermochromiques intelligentes [Manning'02], les modulateurs optiques [Richardson'98] et les commutateurs électriques [Guzman'96].

Plusieurs méthodes de dépôt ont été utilisées pour sa synthèse en couches minces : pulvérisation, sol-gel, ablation par laser... Le matériau est déposé le plus souvent sur substrats saphir *C*, ou *R* du fait de son faible désaccord de maille (4, 5%), mais de par la multitude de phases de compositions proches, l'élaboration de la phase VO_2 pure est difficile.

C.2.1.i. Les films de VO_2 et leurs propriétés

Historiquement, ce matériau fascinant a été introduit au laboratoire par Guy Garry en 2004 qui travaillait pour Thales-Palaiseau et ses applications militaires [Garry'04]. En connaissant les particularités et les avantages de la PLD pour la synthèse de matériaux oxyde, nous avons naturellement, à la fin de ma thèse (2005) et pendant mon année d'A.T.E.R. (2006-SPCTS-Limoges), cherché à synthétiser et développer ce matériau. Dans notre cas, des substrats de saphir *R* ou *C* et de silicium Si/SiO_2 ont été utilisés. Les paramètres expérimentaux qui conduisent à la croissance de la seule phase VO_2 à partir d'une cible métallique de vanadium (pureté 99,95%) sont une température de dépôt dans la gamme $500 - 550^\circ\text{C}$, une pression d'oxygène de $2,2.10^{-2}$ mbar et une fluence de 3 J.cm^{-2} . Les films sont constitués de grains de taille 5-15 nm, indépendants de la nature du substrat ce qui prouve que les mécanismes de croissance sont essentiellement gouvernés par les processus d'interaction laser-matériau. Leur structure et leur orientation dépendent du substrat : monoclinique, (0k0) sur saphir *C* et orthorhombique (011) sur Si/SiO_2 .

Activation thermique

La transition isolant–métal est caractérisée par une hystérésis présentant un saut de résistivité de 4 à 5 ordres de grandeur (Figure C-2) qui s'effectue sur environ 2°C à 4°C, et s'accompagne d'un changement du coefficient de transmission d'un facteur 4 à 8 et d'une modification de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction k (Figure C-3).

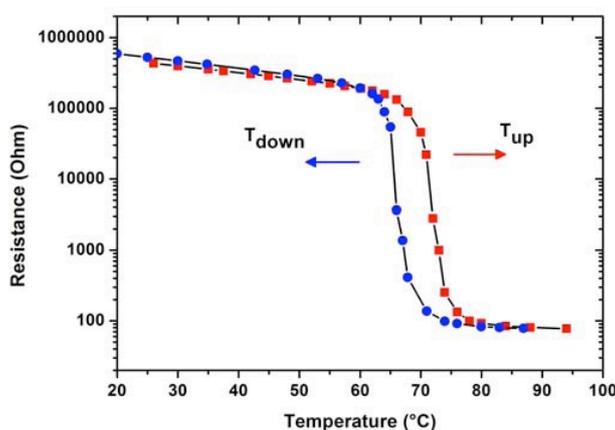


Figure C-2 – Résistance électrique d'un film de VO₂ en fonction de sa température, hystérésis caractéristique d'une transition isolant–métal d'un film de VO₂ de 200 nm d'épaisseur sur substrat saphir. Le film présente un saut de résistivité d'au moins quatre ordres de grandeur.

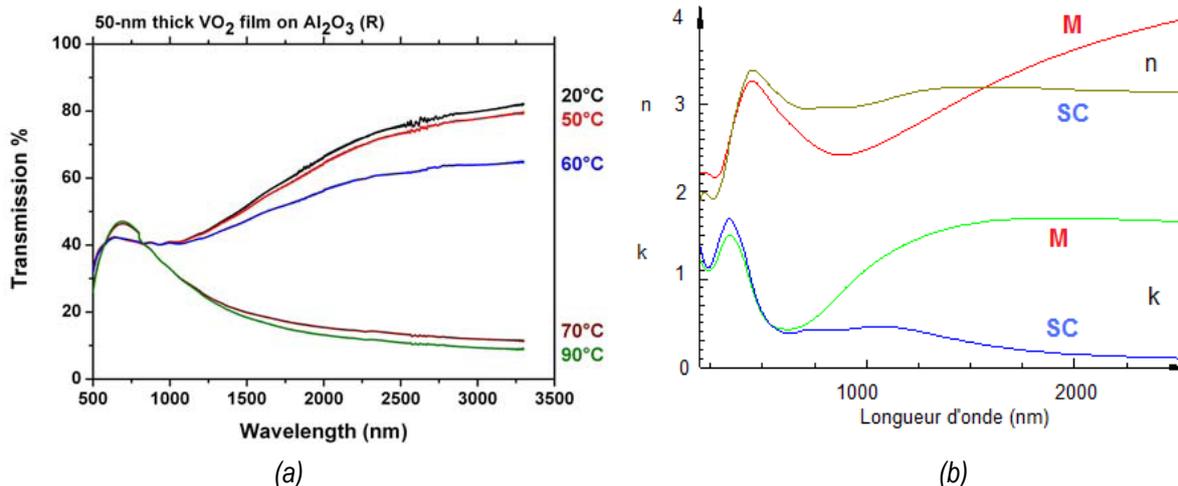


Figure C-3 – Transition isolant–métal de films de VO₂ de 200 nm d'épaisseur sur substrat saphir. a – en transmission spectrométrique. b – indices mesurés par ellipsométrie spectrométrique.

Activation électrique

Bien que l'activation thermique de la transition isolant–métal soit intéressante, le champ d'application du dioxyde de vanadium serait nettement élargi si l'on pouvait l'activer électriquement, d'autant plus que l'activation électrique est théoriquement beaucoup plus rapide [Stefanovich'00]. Afin d'étudier l'activation électrique des films, un composant spécifique défini par une ligne de VO₂ de 35 – 40 μm de long, 95 μm de large et 200 nm d'épaisseur

prise entre deux contacts métalliques a été fabriqué. A partir du tracé des caractéristiques courant / en fonction de la tension appliquée V_{ap} à ce composant placé en série avec une résistance R_s de valeur comprise entre 100 et 1500 Ω (Figure C-4), nous avons pu mettre en évidence l'activation du matériau, déterminer la tension seuil d'activation de l'ordre de 10 V, et estimer le temps de commutation à environ 100 à 250 ns. Ce temps est plus faible que celui que nous avons estimé à partir d'un modèle thermique simple (700 ns) mais bien plus élevé que celui attendu pour des transitions induites électriquement (qq ps). Il n'est donc pas possible de conclure quant aux mécanismes induisant la transition : phénomènes thermiques ou injection de charges. Il est à noter cependant que ce temps de commutation est plus faible que le temps le plus faible obtenu pour des commutateurs MEMS [Van Spengen'04]. Au vu de ces propriétés, l'idée même d'une intégration du VO_2 dans des microsystèmes est séduisante. C'est ce que nous avons entrepris et que nous développerons dans la partie C.3.

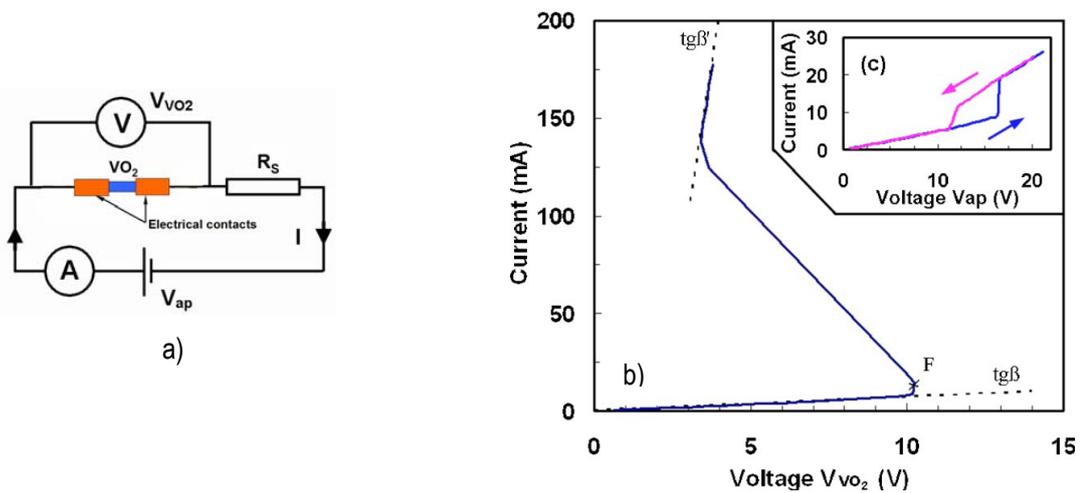


Figure C-4 – a – Schéma du circuit permettant l'activation électrique de la transition isolant-métal de films de VO_2 de 200 nm d'épaisseur, 35 μm de long, 95 μm de large sur substrat saphir. b – caractéristiques $I(V)$ correspondantes.

C.2.2. Le matériau BST

2.1.2. Le matériau ferroélectrique $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST)

Au début des années 2000 et comme nous l'avons vu dans le chapitre A pour le magnétisme, une course à la miniaturisation des composants s'est engagée. Le but étant, tout en augmentant les performances, d'intégrer le maximum de fonctionnalités dans les appareils électroniques, notamment de téléphonie mobile. Les condensateurs présents en nombre dans ces appareils, notamment pour assurer le filtrage des signaux, ont été l'une des premières cibles. Sachant que la capacité d'un condensateur plan obéit à la relation

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{e} \quad \text{eq. 17}$$

où S est la surface de l'armature du condensateur, e l'épaisseur du diélectrique entre les armatures, ϵ_0 et ϵ_r sont les permittivités électriques respectives du vide et du diélectrique, la valeur capacitive du condensateur peut être augmentée dans un premier temps en jouant sur ses facteurs géométriques (S, e). Cette première solution a conduit au développement de nouvelles géométries [Waser'99] telles que des structures en tranchées ou multicouches qui ont engendré souvent une augmentation des courants de fuite [Kawahara'96]. On cherche donc à remplacer maintenant les diélectriques usuels (SiO_2 et Si_3N_4) par des matériaux de plus forte permittivité. Parmi eux, les oxydes de tantale Ta_2O_5 ($\epsilon_r = 25$), d'yttrium Y_2O_3 ($\epsilon_r = 17$), de titane ($\epsilon_r = 35$), et de zirconium ($\epsilon_r = 20$), ont été étudiés, vite concurrencés par certains oxydes ferroélectriques présentant des permittivités bien supérieures (jusqu'à plusieurs milliers), comme par exemple, les matériaux dérivés du titanate de baryum BaTiO_3 . Parmi eux, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, (BST), avec une température de transition variant avec le taux de substitution x en baryum est apparu être un bon candidat. Une étude approfondie sur les conditions de synthèse de ce film et leur introduction dans des composants à base de supraconducteur YBaCuO a été initialement réalisée au laboratoire en 2003 dans la thèse de Thierry Delage (**Thèse 2000 – 2003, SPCTS, T. Delage**). En se basant sur ces travaux, nous avons entrepris depuis septembre 2012, la synthèse de BaSrTiO_3 et l'intégration de ce matériau dans des systèmes antennaires avec une équipe "Antennes & Signaux" d'Xlim de Limoges.

Les films $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ avec $x = 2/3$ ou $x = 1/2$ ont été réalisés sur substrats monocristallins d'oxyde de magnésium (MgO), saphir (SiO_2) ou SiO_2/Si orienté (100), (110) et (111) (fluence 3 J/cm^2 , sous une pression d'oxygène comprise entre 1.10^{-2} et 4.10^{-1} mbar, à des températures allant de 500 à 800 °C, et refroidis sous une pression d'oxygène variable 0-200 mbar). Le $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) est un matériau qui présente une permittivité diélectrique élevée $\epsilon_r = 700 - 1300$, donc des effets capacitifs importants. Le BST, en fonction de sa composition (x) est un matériau ferroélectrique ou paraélectrique à la température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$). En plaçant ce matériau près de sa température de Curie T_c , des changements drastiques de ses propriétés sont observés et notamment une variation importante de la permittivité diélectrique, ϵ_r en fonction de la température (Figure C-5 – a). Cette variation de permittivité traduit directement l'effet capacitif variable du matériau et donc son potentiel à être une capacité accordable.

Dans certaines applications, l'effet hystérétique est recherché et l'utilisation des propriétés ferroélectriques recommandée. Dans l'exemple présenté ici, la polarisation spontanée du matériau n'est pas souhaitée. Nous avons cherché la synthèse d'un matériau sans hystérésis dans son état paraélectrique, possédant une grande accordabilité donc proche de sa température de Curie. De plus, le matériau souhaité, est, dans l'idéal, sans perte diélectrique (tangente de perte, $\tan \delta < 10^{-4}$). En utilisant la composition comme variable ajustable et d'après la Figure C-5 – b, des valeurs de x comprises entre 0,4 et 0,7 sont idéales pour les propriétés recherchées. Des études ont donc été menées sur deux compositions ciblées, le $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ et le $\text{Ba}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{TiO}_3$, le matériau est dans une structure cubique pérovskite. Ces études sont menées dans le cadre d'une **ANR-CNRS-BLANC-INTERNATIONAL-MAESTRO (2014-2017)** en partenariat avec le laboratoire NIMP de Bucarest et Xlim de Limoges, porteur du projet. Celui-ci est focalisé sur les propriétés du matériau mais surtout sur l'architecture et le fonctionnement d'un composant antennaire hyperfréquence agile.

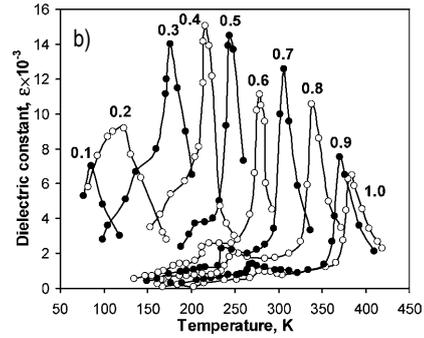
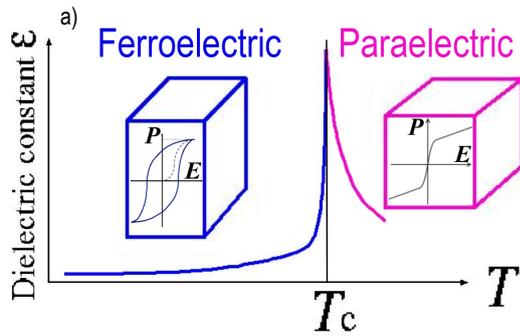


Figure C-5 – a – Evolution de la constante diélectrique d'un matériau ferro-parra en fonction de sa température et sa variation importante autour de la température de Curie. b – Variation de la constante diélectrique du $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ en fonction de la composition x du matériau et en fonction de sa température.

Deux configurations capacitives ont été étudiées, la configuration métal/isolant/métal (MIM) et la configuration interdigitée (IDC) (Figure C-6). La structure MIM impose au matériau, une croissance sur une électrode métallique et potentiellement la présence de diffusion et de couches d'interfaces, altérant les propriétés du matériau et par conséquent celles du composant. La capacité IDC est dépendante des résolutions de la photolithographie conventionnelle et permet d'obtenir des distances "seulement" micrométriques entre les deux électrodes, valeurs très éloignées des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres obtenues en configuration MIM. De plus, en configuration IDC, la surface du matériau est primordiale car elle supporte les deux électrodes. Ces deux configurations présentent des particularités propres et sont donc très complémentaires. Remarquons enfin que si le matériau, la structure ou la microstructure ne sont pas isotropes, le champ électrique est appliqué dans un cas perpendiculairement au plan (out-of-plane, oop-MIM) et dans l'autre, dans le plan (in-plan, ip-IDC), situations bien différentes.

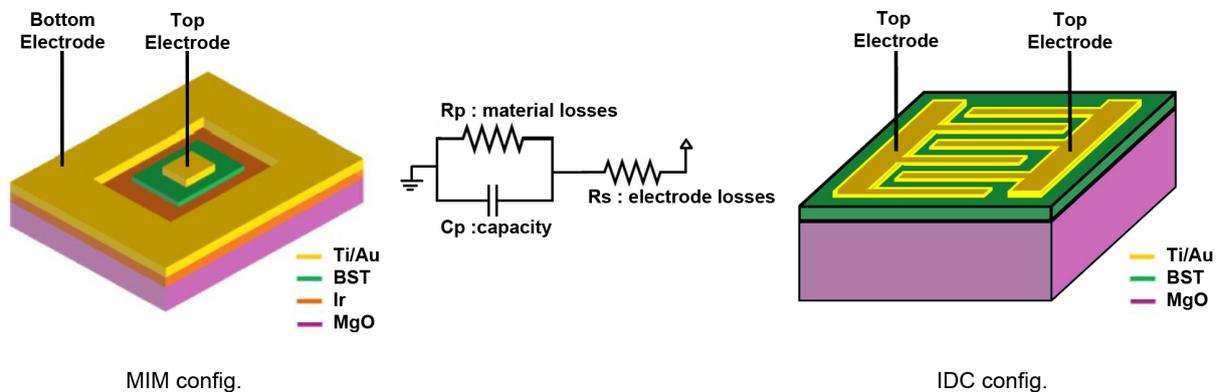


Figure C-6 – Schémas des deux configurations utilisées pour la caractérisation du matériau BST.

Dans ces conditions, l'impédance électrique du circuit équivalent nous servira à simuler les comportements du composant à haute fréquence grâce à l'équation 18 :

$$Z = \frac{R_p}{(R_p \cdot C_p \cdot \omega)^2 + 1} + R_s - j \cdot \frac{R_p^2 \cdot C_p \cdot \omega}{(R_p \cdot C_p \cdot \omega)^2 + 1} = \frac{1}{R_p (C_p \cdot \omega)^2} + R_s - j \cdot \frac{1}{C_p \cdot \omega} \quad \text{eq. 18}$$

De nombreux paramètres ont été sondés et ajustés durant la synthèse par PLD. L'épaisseur (10 – 2000 nm), la pression environnante (0,01 à 0,5 mbar), la fluence (1 – 10 J/cm²), le taux de répétition (5 – 25 Hz), la nature des substrats (MgO, Ir/MgO, Pt/MgO, Pt/SiO₂ ...) ont fait l'objet d'études rigoureuses mais ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Les approches systémiques, entreprises dans le cadre du post-doctorat de Perrine Dutheil (**Post-doc 2014-2015, SPCTS, P. Dutheil**) que j'ai co-encadré, ont permis de corréler cristallisation (organisation atomique), microstructures (organisation des cristallites), paramètres de synthèse du procédé et propriétés hyper-fréquences. Comme souvent dans les films minces, les effets intrinsèques du matériau sont souhaités et recherchés (propriétés du monocristal) mais les effets de la microstructure peuvent interférer et prédominer (croissance colonnaire, organisation granulaire, densité, rugosité, etc.). L'organisation atomique est vérifiée par DRX, φ -scan et MET, la microstructure sondée principalement par MEB et AFM.

La microstructure d'échantillons (100 nm de $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$) réalisés sur MgO(100), (110) et (111) est présentée sur la Figure C-7. Nous pouvons observer des grains de face apparente circulaire-carrée (symétrie 4), des grains plus allongés (symétrie 2) et enfin des grains présentant des faces triangulaires (symétrie 3), résultats cohérents avec les orientations préférentielles imposées par le substrat. Sur certaines zones, plusieurs formes de grains sont parfois observées, preuve d'une probable poly-orientation (qui sera confirmée par DRX). Les croissances sont colonnaires, comme bien souvent en PLD et s'expliquent par une dissymétrie prononcée du procédé (très directif) mais aussi par les caractéristiques du dépôt et du substrat (croissance Volmer-Weber).

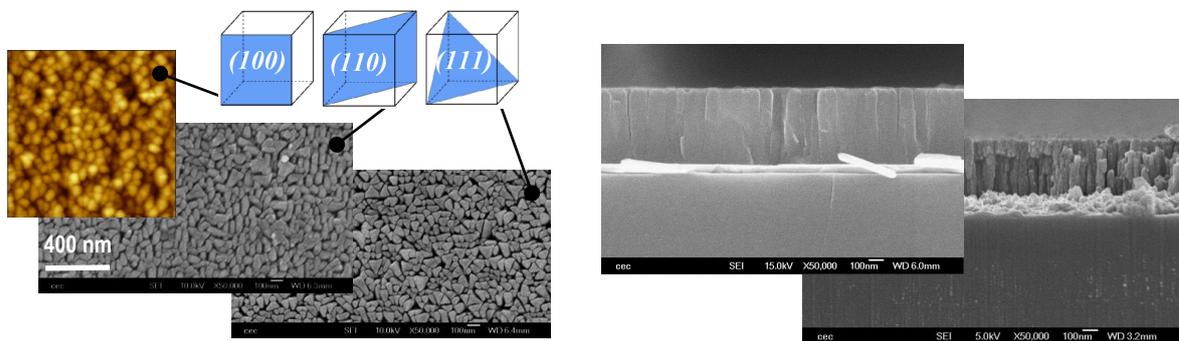


Figure C-7 – a – Images AFM et MEB de la surface d'échantillons, à la même échelle, permettant de relier la forme des grains observés et l'orientation du film induite par l'orientation spécifique du substrat MgO (100), (110) et (111). b – Vues en coupe de BST déposé par PLD sur Ir/MgO et MgO. Les croissances/structures colonnaires sont mises en évidence et la densité du BST semble plus élevée sur électrode métallique.

Un exemple de DRX est présenté sur la Figure C-8. Comme recherchée, une seule phase de BST est présente. De façon assez attendue, une mono-orientation du film BST, constatée pour des épaisseurs relativement faibles, disparaît avec l'augmentation du temps de dépôt et donc avec l'augmentation de l'épaisseur.

D'autres orientations apparaissent rendant la lecture, les interprétations et les corrélations "propriétés du film – orientation" plus délicates. Dans tous les cas, lorsque l'épaisseur du film est comprise entre 0 et 50 nm, avec ou sans électrode métallique intercalée, des mono-orientations sont "quasiment" obtenues (100), (110) et (111). Concernant des films plus épais, une orientation préférentielle est conservée avec la présence d'autres orientations. Nous cherchons actuellement à lier ces orientations avec les propriétés d'accordabilité et les pertes du composant. Comme pour les propriétés d'un matériau ferromagnétique, un raisonnement peut être fondé sur le mouvement des parois de domaine au sein de la structure/microstructure et permet d'expliquer différents comportements en fréquences. Des travaux ont été conduits par Kevin Nadaud (IETR-Rennes) sur certains des films réalisés.♦♦ Ils ne seront pas explicités dans ce manuscrit.

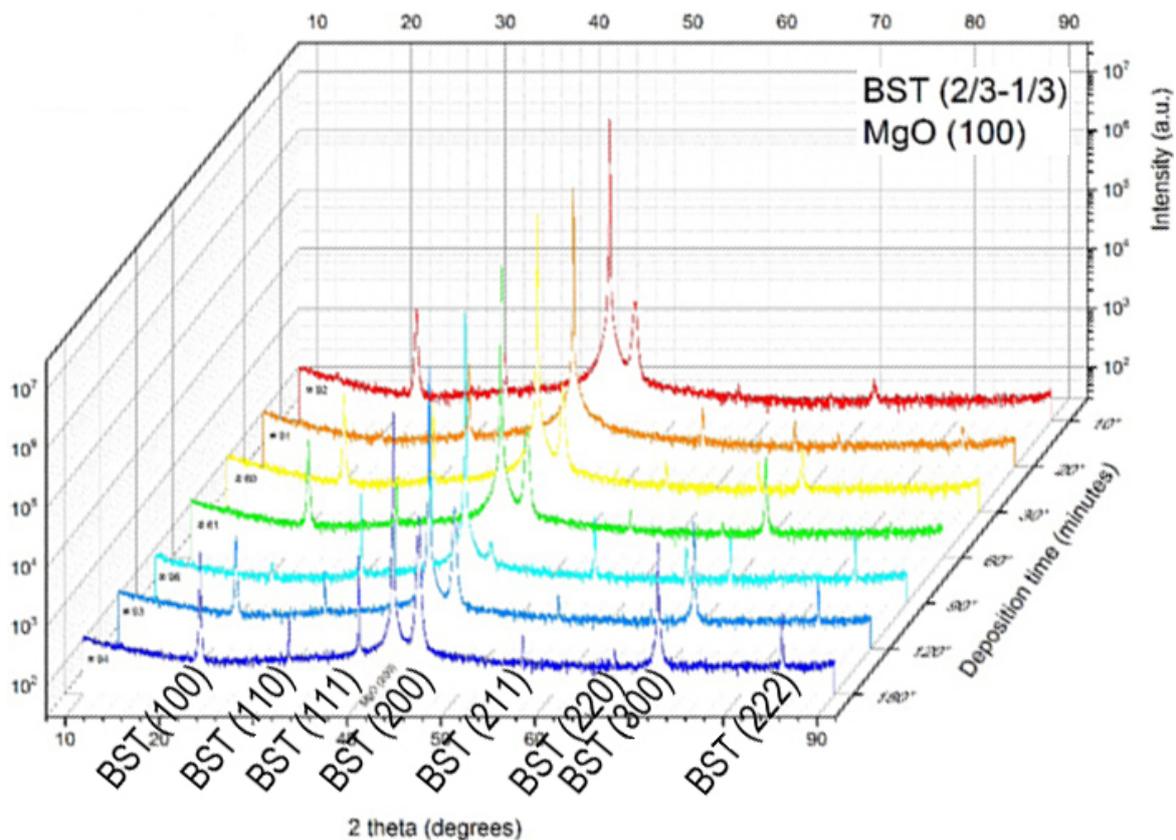


Figure C-8 – DRX caractéristiques de films de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ déposés sur substrat MgO(100). Plus l'épaisseur des films augmente, plus une poly-orientation de la couche apparaît tout en préservant une phase unique.

♦ Domain wall motions in BST ferroelectric thin films in the microwave frequency range, K. NADAUD, C. BORDERON, R. RELOUD, A. GHALEM, A. CRUNTEANU, L. HUITEMA, F. DUMAS-BOUCHIAT, P. MARCHET, C. CHAMPEAUX, H.W. GUNDEL, *Applied Physics letters* 109 (2016) 262902.

* Effect of the incident power on permittivity, losses and tunability of $BaSrTiO_3$ thin films in the microwave frequency range, K. NADAUD, C. BORDERON, R. RELOUD, A. GHALEM, A. CRUNTEANU, L. HUITEMA, F. DUMAS-BOUCHIAT, P. MARCHET, C. CHAMPEAUX, H.W. GUNDEL, *Applied Physics letters* 110 (2017) 212902.

C.3. Introduction de films réalisés par PLD dans des composants, fonctionnalisation

La réalisation de dispositifs fonctionnels fait appel à des compétences concernant la conception théorique de dispositifs, la définition des matériaux ayant les propriétés (électriques, mécaniques ...) requises, la maîtrise de leur élaboration en couches minces, des techniques de fabrication des composants issues de la micro-électronique, et les caractérisations du produit fini. La proximité de deux laboratoires limougeaudois, Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface SPCTS-UMR CNRS 7315 et Xlim-UMR CNRS 7252 disposant pour l'un des techniques de dépôt et de caractérisations et pour l'autre des outils de conception et de réalisation de dispositifs, est un atout important qu'il faut exploiter. Dès 2001, un centre de projet "Films Minces et Microdispositifs pour Télécommunications" (dit FM²T) formalisant une étroite collaboration entre les deux laboratoires fut initiée par Alain Catherinot, Corinne Champeaux et Pierre Blondy. En permettant d'aller du matériau au composant, ce centre de projet a offert de considérables possibilités de développement de travaux de recherche dans un cadre transversal *inter-laboratoires*, *inter-instituts* et *interdisciplinaire*. L'objectif est la conception et la réalisation de composants "intelligents" accordables, reconfigurables pour des applications de télécommunications.

Les premiers travaux conjoints au sein de FM²T ont concerné la réalisation de microsystèmes agiles (MEMS) pour des applications aux circuits micro-ondes et dans lesquels les films diélectriques nécessaires sont déposés par PLD ou par PECVD. Une des particularités de la PLD, bénéfique pour ce type d'application, est la synthèse de matériau à température ambiante. Dans le cadre des développements MEMS-électrostatiques (Pierre Blondy, Arnaud Pothier), j'ai participé au développement d'un varactor avec Benjamin Lacroix (**Thèse 2005 – 2008, Xlim, B. Lacroix**) et synthétisé des films diélectriques d'Al₂O₃ pour des intégrations MEMS sans être ni à l'origine du projet ni moteur du projet. Les films diélectriques devaient servir d'isolant dans des dispositifs MEMS actionnés électrostatiquement en évitant les problèmes de piégeage charge électrique. ♦♦

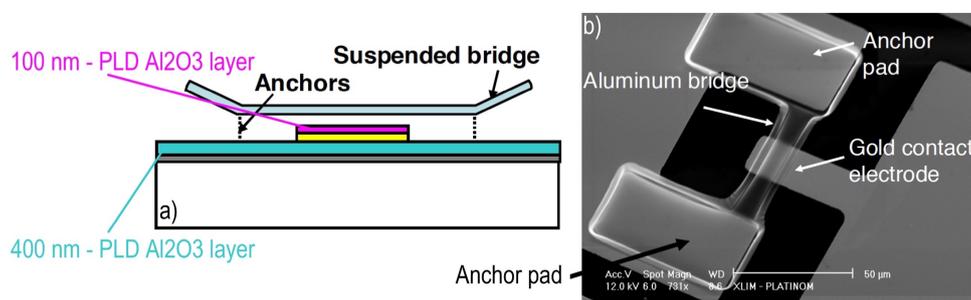


Figure C-9 – MEMS – Interrupteur – RF Varactor sur un substrat en quartz, vue en coupe permettant d'identifier les couches déposées par PLD. b – vue au microscope électronique à balayage (MEB).

♦ *Sub-Microsecond RF MEMS Switched Varactors*,
B. LACROIX, A. POTHIER, A. CRUNTEANU, C. CIBERT, F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, P. BLONDY
IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 55 (2007) 1314-1321.

* *CMOS Compatible Fast Switching RF MEMS Varactors*,
B. LACROIX, A. POTHIER, A. CRUNTEANU, C. CIBERT, F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, P. BLONDY,
European Microwave Conference, 1-4 (2006) 1072-1075.

Pour plus de détails concernant cette thématique, je renvoie le lecteur à la thèse d'Arnaud Pothier (**Thèse 2001 – 2003, Xlim, A. Pothier**). Ces films de base, se sont complexifiés et ont été introduits pour réaliser des fonctions de commutation, d'accordabilité ... dans des dispositifs eux-mêmes plus complexes tels que des filtres, des résonateurs accordables, ou des condensateurs à capacité variable, etc ... Dans le cas des "vrais" MEMS, la fonction de commutation est assurée par un élément mécanique déformable mais on peut aussi envisager qu'un matériau aux propriétés non linéaires assure cette fonction, comme par exemple le dioxyde de vanadium VO₂.

C.3.1. VO₂ comme commutateurs RF et Filtre stop bande à 4 pôles accordables

Les dispositifs RF présentés et réalisés ci-dessous ont été réalisés durant mon année d'A.T.E.R, année 2005-2006. Le matériau cible, le VO₂ fut systématiquement élaboré et développé au SPCTS par PLD. Les microsystèmes ont été réalisés en salle blanche à Xlim par Aurelian Crunteanu qui a, par la suite, fortement contribué à l'intégration et au développement du VO₂ dans des dispositifs optiques/RF. Cette collaboration présente un double objectif, qui est d'une part, de déterminer les propriétés dans le domaine RF du VO₂ et d'autre part, d'envisager leur application dans ce domaine de fréquences. Du fait de la température de dépôt trop élevée pour être compatible avec les procédés de fabrication micro-électroniques, les dépôts de VO₂ sont déposés au préalable puis ensuite gravés.

C.3.1.i. Commutateurs RF

Afin de déterminer les propriétés de commutation du dioxyde de vanadium dans le domaine micro-onde, nous avons développé des commutateurs RF, en configuration série et parallèle consistant en un guide d'onde coplanaire (CPW) "chargé" avec un film de VO₂ (Figure C-10). Un guide coplanaire est composé d'une ligne centrale séparée par un gap de deux plans de masse. En configuration parallèle, le film de VO₂ couvre la ligne centrale, fermant le gap jusqu'à la masse. Lorsque VO₂ est dans l'état semi-conducteur, i.e. pour des températures inférieures à 68 °C, le signal est transmis dans la ligne centrale avec très peu de pertes ($S_{21} \approx 0$ dB). Pour des températures supérieures à 68 °C, VO₂ est dans l'état métallique et assure un court-circuit entre la ligne de transmission du signal central et la masse, entraînant une forte atténuation ($S_{21} \approx -30, -40$ dB) du signal (Figure C-10 – a), et ceci sur une large bande de fréquences. En configuration série, la transmission du signal est assurée lorsque VO₂ est métallique et une forte atténuation du signal se produit lorsque VO₂ est à l'état semi-conducteur (Figure C-10 – b). Ces résultats constituent, à notre connaissance, la première intégration du VO₂ dans un système RF et prouvent qu'un MEMS-RF à base d'un matériau dit "intelligent" peut remplir les mêmes fonctions qu'un MEMS-RF dit "mécanique", voire mieux.♦

♦ *Rf-microwave switches based on reversible semiconductor-metal transition of VO₂ thin films synthesized by pulsed-laser deposition*, F. DUMAS-BOUCHIAT, A. CRUNTEANU, C. CHAMPEAUX, P. BLONDY, A. CATHERINOT, *Applied Physics letters* 91 (2007) 223505.

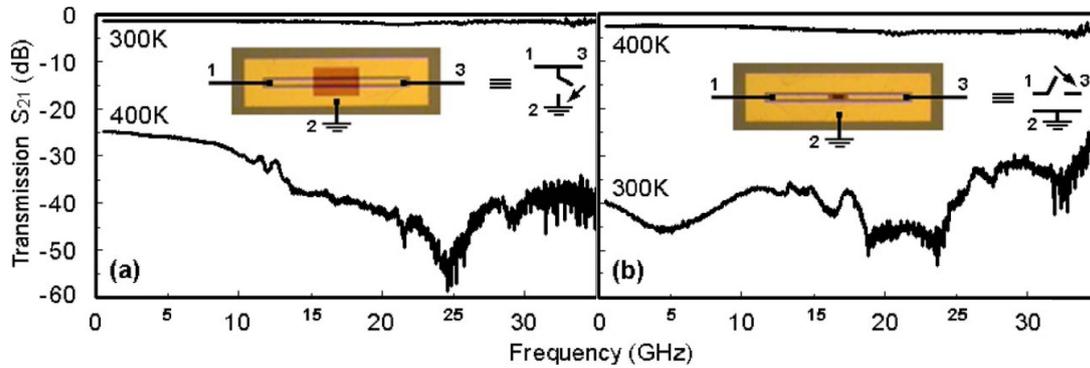


Figure C-10 - Transmission S_{21} de commutateurs en configuration : a – parallèle (longueur de VO_2 : $L = 1$ mm) et b – série (longueur de VO_2 : $L = 500$ μ m).

Fort de ce succès, ces commutateurs ont ensuite été introduits dans des composants plus complexes tels que des filtres stop bande à 4 pôles.

C.3.1.ii. Filtre stop bande à 4 pôles accordable

Un filtre accordable 4 pôles (Figure C-11) a été conçu à partir d'une ligne de transmission CPW, couplée avec 4 résonateurs en U. Chaque résonateur est "fermé" par un film VO_2 . Le filtre est dimensionné pour fonctionner dans la bande de fréquences 9 - 13 GHz. Lorsque VO_2 est à l'état semi-conducteur, à température ambiante, le filtre présente une bande de réjection avec une forte atténuation (- 25 dB), de 1 GHz de large entre 10 et 11 GHz. Le passage à l'état métallique des films de VO_2 induit un décalage de cette bande de réjection hors du domaine d'investigation choisi (5 - 15 GHz) et le signal se propage alors sans atténuation. Les mesures réalisées à température ambiante (VO_2 à l'état semi-conducteur) et à 100°C lorsque tous les résonateurs sont fermés par les films de VO_2 à l'état métallique sont en bon accord avec la simulation, comme en témoignent les Figure C-11 – b et – c. ♦*

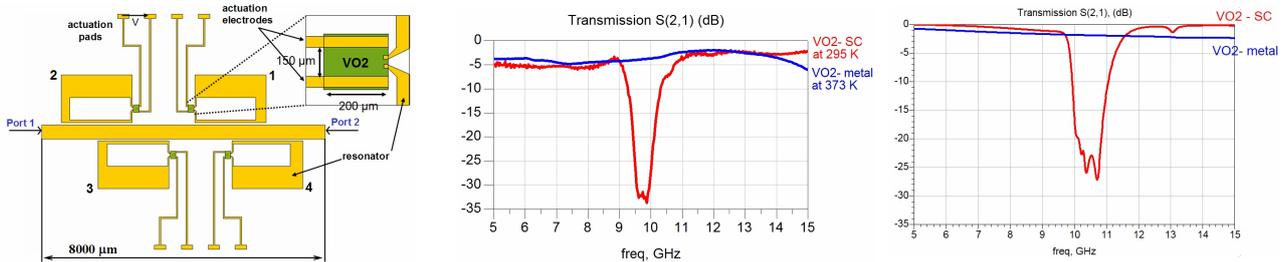


Figure C-11 – Filtre stop bande 4 pôles a – schéma, b – principe (simulation ADS Momentum), et c – mesures

♦ RF microwave device based on reversible metal-semiconductor transition properties of VO_2 thin films: an attractive way to realise simple RF microelectronic devices.

F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, J. GIVERNAUD, A. CRUNTEANU, P. BLONDY, *Materials and Devices for Smart Systems III* (2009) 275-286.

* RF microwave device based on reversible semiconductor-metal transition of VO_2 thin films: an attractive way to achieve simple RF microelectronic devices.

F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, A. CATHERINOT, A. CRUNTEANU, J. GIVERNAUD, P. BLONDY, *Invited Oral Presentation* symposium V "Materials and Devices for Smart Systems" MRS 01-05 décembre 2008, Boston (Etats-Unis).

Ces bons résultats ont permis de développer l'activité dite "VO₂" à Limoges. Pendant mon post-doctorat à Tours (développement d'un réacteur PLD grande dimension (St Microelectronics / Université François Rabelais)) puis mon travail à Grenoble (plus dédié aux propriétés magnétiques), ce sujet riche, initié en 2004 à Limoges s'est développé, d'un point de vue matériau sous l'impulsion d'A. Catherinot et de C. Champeaux et d'un point de vue microsystème avec A. Crunteanu. Jusqu'à aujourd'hui ce sujet a permis de publier au SPCTS et à Xlim, 28 papiers dans des revues internationales, de générer 2 ANRs et 5 thèses.

Depuis septembre 2012, date de mon recrutement comme Maître de Conférences au SPCTS, naturellement je me passionne de nouveau pour ce matériau et ses applications. Des couches de VO₂ ont été synthétisées par PLD sur de plus grandes dimensions. Nous avons dans ce cadre, un partenariat avec la start-up TE-Ox® et je coordonne un projet ANR, (**ANR-CNRS-PRCE-MUFRED 2016-2020**), sélectionné en 2016 sur la reconfiguration de dispositifs électroniques RF Ultra rapides à commande optique. Par ailleurs, dans le cadre de la thèse de Michael Gaudin (**Thèse 2013 – 2017, SPCTS, M. Gaudin**), nous avons développé la synthèse de NPs de VO₂ présentant des propriétés très différentes et complémentaires de films minces de VO₂ (voir chapitre précédent). Ce matériau nous réserve encore probablement de belles applications et de belles surprises !

C.3.2. BST comme capacité accordable de 2,45 GHz à 60 GHz

Les performances des antennes miniatures jouent un rôle essentiel dans la conception de solutions sans fil ayant un impact direct sur la qualité de la liaison sans fil et la consommation d'énergie. L'avenir des technologies sans fil passe par l'utilisation de modules intégrés d'émetteurs-récepteurs. Dans le cadre d'une collaboration avec une équipe d'Xlim (porteur du projet, L. Huitema, équipe "Antennes & Signaux") et du laboratoire NIMP de Bucarest, nous avons entrepris la conception d'antennes reconfigurables sur puce fonctionnant dans une gamme de fréquences radio (RF) à des bandes de fréquences millimétriques. Un projet ANR-MAESTRO a été sélectionné (**ANR-CNRS-BLANC-INTER.-MAESTRO 2014-2017**). Ce projet ambitionne la combinaison de technologies ferro/paraélectriques de matériaux et des géométries nouvelles de systèmes antennaires.

Notre équipe, à travers la synthèse de matériaux BST et NBT ferro/paraélectriques se concentre sur les propriétés des matériaux et sur les solutions d'intégration pour obtenir le meilleur compromis entre les exigences d'antenne, la taille et la complexité de la fabrication. Les deux configurations MIM et IDC ont été utilisées afin de caractériser les matériaux et envisagées comme module intégrable dans la réalisation d'une antenne.

En structure MIM, le modèle de Mason permet de simuler la réponse d'une capacité basée sur le BST. Des résonances, à des fréquences spécifiques, sont apparues et notamment à $f_1 = 2,45$ GHz. Il a été montré que les résonances observées dépendent de la quantité des matériaux déposés (Figure C-12– a). Ainsi en changeant l'épaisseur du BST (autour de 1500 nm), les résonances ($f_1 = 0,8$ GHz, $f_2 = 4,1$ GHz) sont

découvertes permettant l'utilisation de la capacité accordable dans le domaine des fréquences désirées. ♦ De plus le modèle de Mason n'est compatible qu'avec l'introduction d'une couche dite "morte", située à l'interface entre l'électrode située entre le substrat et le matériau d'intérêt. Récemment des analyses par microscopie électronique à transmission (MET) tendent à confirmer la présence de cette couche morte. En configuration MIM (surface des électrodes $30 \times 30 \mu\text{m}^2$), des accordabilités importantes, $T(\%) = \frac{C_p(0V) - C_p(10V)}{C_p(0V)}$ de la capacité (4 à 22 pF) de l'ordre de 80 à 90% ont été obtenues pour des tensions faibles (0-10V), nous plaçant parmi les meilleurs résultats de la bibliographie pour 2,45 GHz (Figure C-12 – b). Les tangentes de perte, $\tan\delta$, de 1,5 à 2 et la résistance entre 0,6 et 3 ohms encore trop importantes sont cependant rédhibitoires pour l'utilisation du composant (Figure C-12 – c).

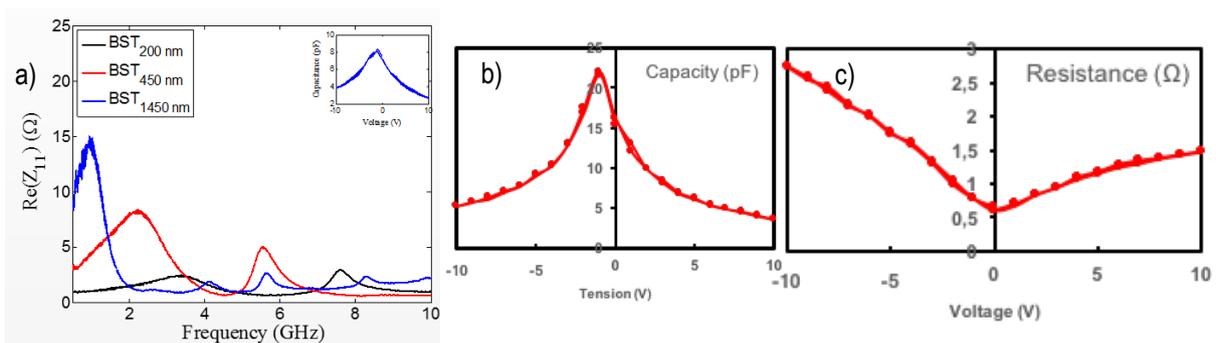


Figure C-12 – a – Tracé de la partie réelle de Z_{11} en fonction de la fréquence (0-10 GHz) mettant en évidence des fréquences de résonance fonction de l'épaisseur du film. b – Capacité versus tension appliquée (accordabilité de 85% @ 2,45 GHz). c – Résistance du composant versus tension appliquée.

Des mesures récentes ont permis de mettre en évidence l'avantage des structures IDC pour des larges bandes de fréquences (1-30 GHz). En effet, dans cette configuration, la capacité pour une tension donnée est quasi-constante. Au contraire, la capacité de la structure MIM pour une tension donnée s'écroule de 80 à 90%. L'accordabilité qui était de 70% à 2,45 GHz passe à 20% à 20 GHz. Ainsi la plage de fréquences visées conditionnera la configuration (MIM/IDC) du composant utilisé.

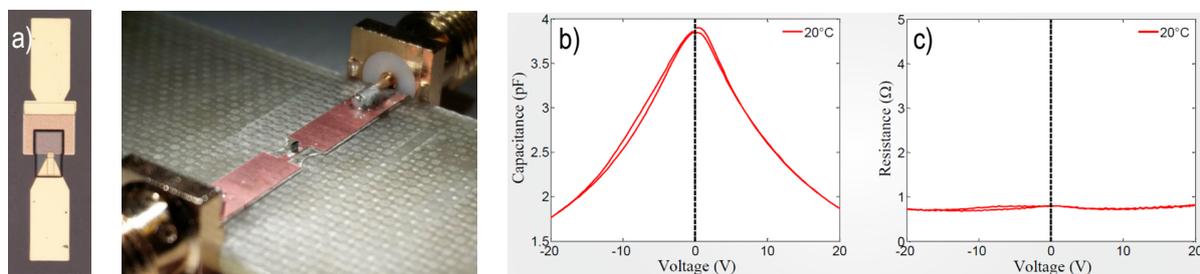


Figure C-13 – a – Vue de dessus et vue en conditions de mesures d'un système capacitif intégré dans une antenne RF. b – Capacité versus tension appliquée (accordabilité 51% @ 2,45 GHz). c – Résistance du composant versus tension appliquée.

♦ *Electrical transport properties and modelling of electrostrictive resonance phenomena in $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin films*, A. GHALEM, L. HUITEMA, A. CRUNTEANU, M. RAMMAL, L. TRUPINA, L. NEDELUCU, M.G. BANCIU, P. DUTHEIL, C. CONSTANTINESCU, P. MARCHET, F. DUMAS-BOUCHIAT, C. CHAMPEAUX, *Journal of Applied Physics* 120(18) (2016) 184101.

Enfin des structures IDC, fondées sur la superposition de deux couches de BST, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ + $Ba_{2/3}Sr_{1/3}TiO_3$ ont montré des résultats acceptables pour le composant antennaire, à savoir une accordabilité de 51% à 2,45 GHz sous 20 volts et une résistance maximale de 0,8 ohm. Malheureusement, les valeurs de la capacité du composant sont un peu trop élevées pour répondre au cahier des charges de l'antenne. D'autres investigations sont actuellement en cours. Toutes ces propriétés du BST sont actuellement explorées dans le cadre d'un projet Européen, (**H2020-M-era.Net-MASTERS 2016-2019**).

Les deux exemples que nous venons de décrire succinctement sont représentatifs du potentiel de la PLD, comme procédé de synthèse mais aussi comme procédé adapté à l'intégration de films dans des micro-dispositifs. La PLD (248 nm), procédé de dépôt congruent, est vraiment adaptée au dépôt d'oxydes complexes. Un peu à la marge de nos activités, nous synthétisons des pérovskites hybrides de type $La_{(1-x)}A_xFe_{(1-y)}B_yO_{(3-\delta)}$ (A=Sr, Ca, B = Co, Ga, Ti) pour des applications dans l'énergie et des cellules photovoltaïques. A ce titre, je co-encadre une post-doctorante (**Post-doc 2017-2018, SPCTS, S. Panigrahi**) sur cette thématique de recherche qui est principalement portée par Sylvain Vedraïne du laboratoire Xlim et Pierre-Marie Geffroy de l'axe 1 du SPCTS. Dans ce cas encore, les films réalisés par PLD se sont avérés de bonnes qualités électroniques et optiques et nous permettent d'envisager la réalisation de cellules (PeLED) utilisant les pérovskites oxydes comme une couche d'interface de type p.♦

♦ *Electrical and Optical Properties of $La_{1-x}A_xFe_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ Perovskite Films (with A=Sr and Ca, and B=Co, Ga, Ti): Towards Interlayers for Optoelectronic Applications*, P.M. GEFFROY, S. VEDRAINE, F. DUMAS-BOUCHIAT, S.K. SAHA, A. GHENO, F. ROSSIGNOL, P. MARCHET, R. ANTONY, J. BOUCLE, B. RATIER, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 28583-28590.

Perspectives

D. Perspectives

Le projet de recherche concernant mon proche avenir sera développé dans l'équipe "films minces & nanostructures" du laboratoire SPCTS. Naturellement, il s'inscrit dans une démarche d'interactions importantes entre différents collaborateurs, chercheurs, enseignant-chercheurs académiques ou industriels et notamment plus particulièrement mes proches partenaires Corinne Champeaux et Catalin Goldner Constantinescu.

La recherche sur les composants/microsystèmes aux fonctions toujours plus complexes et innovantes est un vrai challenge dans un monde concurrentiel composé d'acteurs académiques et industriels très dynamiques (citons par exemple le M.I.T., l'Université de Berkeley, Stanford ou encore Georgia Tech comme acteurs académiques mais aussi GOOGLE®, APPLE®, IBM®, INTEL® comme acteurs privés). Ces micro-dispositifs doivent être capables de répondre à l'arrivée de nouveaux standards, de nouvelles fréquences d'utilisation ou encore aux améliorations de rendements de stockage et rendements énergétiques, ainsi qu'à des objectifs de coût du produit final réduit. L'exigence manifeste, sans cesse croissante en termes de performances, sur les composants, impose de les intégrer dans des volumes réduits avec des procédés collectifs bas coûts, le tout dans une perspective de développement durable. La course à l'innovation est donc évidente et impose une complexification permanente et il est nul besoin de recourir à des exemples de la vie courante, tant ils sont nombreux. En complément d'une recherche sur de nouvelles géométries et architectures des microsystèmes, la recherche sur les propriétés de la matière condensée visant à corrélérer, compositions et organisations structurales atomiques des matériaux est une thématique essentielle dans le développement des microsystèmes.

Remarquons ici qu'il n'est parfois nul besoin d'application, le simple fait de comprendre suffira à rassasier l'esprit et la curiosité du chercheur. L'époque contemporaine préfère cependant l'applicatif immédiat et au vu des développements menés dans ce manuscrit, reconnaissons que ces travaux s'inscrivent pleinement dans ces exigences du moment.

Les matériaux nanocomposites en films minces seront donc de plus en plus élaborés et pourront être multiéléments, multiphasiques, multi-structures et présenter des gradients de composition. Ils devront répondre à des contraintes et des spécificités sans cesse plus rigoureuses et nombreuses. En conséquence, les procédés d'élaboration se devront d'être toujours plus innovants et adaptés.

L'approche présentée en préambule de ce chapitre "perspective" associe des préoccupations de nature plus fondamentale, en particulier avec les caractérisations fines sur les procédés et les matériaux et des travaux plus finalisés, in fine, les composants, traduisant le souci d'applicabilité des résultats en termes de performances des composants ou systèmes obtenus. Les perspectives à mon travail qui se situent clairement dans ce contexte, mettent à profit l'expérience et les compétences que j'ai acquises tout au long de mes années de recherche au

laboratoire SPCTS-Limoges, à l'Université Rabelais-Tours chez ST-Microelectronics-Tours et à l'Institut Néel à Grenoble. Elles sont donc dans la continuité des thèmes présentés en introduction et des démarches engagées au cours de mes dix dernières années.

- Développement de **Procédés innovants**
- Etude des matériaux** en films minces
- Fabrication de composants**

D.1. Procédés innovants / procédé de structuration laser aux échelles microscopiques

Reprenant l'idée de structuration magnétique développée à l'Institut Néel, nous proposons un procédé de structuration de surface par irradiation laser. Ce procédé qui allie interaction laser-matière et modification de surface permet de réaliser des matériaux nano/microstructurés fonctionnels. La structuration peut être réalisée en trois dimensions, dans l'épaisseur du matériau par diffusion et conduction thermique et en surface en sélectionnant des zones irradiées par l'utilisation de masques, de figures d'interférences ou encore par déplacement contrôlé d'un faisceau laser.

En complément de la structuration par irradiation laser, une autre méthode, complémentaire, va être développée dans l'équipe. Il s'agit du procédé Langmuir-Blodgett (LB) [Zhang'10], [Li'11]. Ce procédé qui permet de déposer sur une surface de nano/microsphères auto-organisées (2D, 3D) en structure compacte, grâce au contrôle de la tension superficielle à la surface d'un liquide est un procédé non onéreux et séduisant. Nous venons d'acquérir récemment cette technologie au laboratoire (2016). Nous envisageons d'utiliser successivement les NPs comme masques de dépôts, comme inclusions auto-organisées dans des matrices éventuelles ou encore comme lentilles de focalisation.

La Figure D-1 présente des microsphères auto-organisées en structure compacte par LB déposées sur une surface suivant une couverture surfacique calculée géométriquement $\tau_{max} = \frac{\text{aire}_{disques}}{\text{aire}_{hexagone}} = \frac{3\pi\frac{D^2}{4}}{\frac{3\sqrt{3}}{2}D^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$ de 91%. Un film continu d'empilement de NPs de VO₂ a été structuré par LB. Les sphères utilisées comme "masque colloïdal" ont ensuite été retirées puis le film structuré, couvrant 9% de la surface, imagé par AFM. L'image de microscopie en champ proche dévoile des motifs quasi-idéaux (Figure D-1 – b). Les mesures spectroscopiques à 3 μm ont révélé une amplitude de transmittance (état isolant – état métallique) modulée par la structuration en accord avec le taux surfacique de recouvrement. Basé sur cette étude préliminaire, une thèse que je co-encadre vient de débiter sur ce type de structuration (**Thèse 2017-2020, SPCTS, A. Bercea**).

Dans le cadre d'un développement du procédé dit de l'écriture magnétique (TMP) présentée chapitre A de ce manuscrit, les sphères utilisées comme microlentilles, permettent la focalisation d'un laser sur des surfaces (Figure D-1 – d) dépendantes du couple diamètre des sphères/longueur d'onde du laser. Des micro-aimants de 1 à 2 μm de diamètre (Figure D-2) peuvent être réalisés et certains effets optiques comme les nano-jets photoniques ou les fonctions de Bessel pourraient se révéler favorables et se retrouver dans le cadre du renversement magnétique (Figure D-1 – f).

Ces deux exemples illustrent le potentiel de la conjugaison du procédé LB avec les films minces et la méthode de structuration par laser. Nous prévoyons des résultats significatifs à court terme, d'ici 1 à 2 ans.

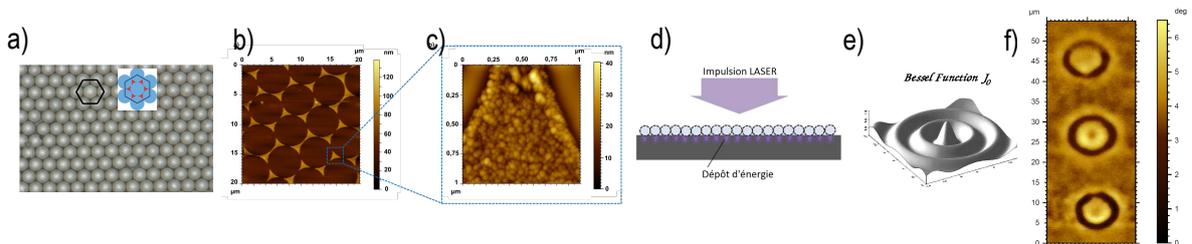


Figure D-1 – a – microparticules de 5 μm de diamètre auto-organisées par Langmuir-Blodgett. b – image AFM d'un film d'empilement de nanoparticules de VO_2 synthétisées à partir du générateur de NPs. c – focalisation sur une zone du film d'empilement de nanoparticules structurée par LB. d – principe du procédé Langmuir-Blodgett Thermo-magnetic Patterning (LB-TMP) développé au SPCTS. e – représentation dans l'espace (x,y,z) d'une fonction de Bessel. f – image MFM de structure magnétique réalisée par LB-TMP.

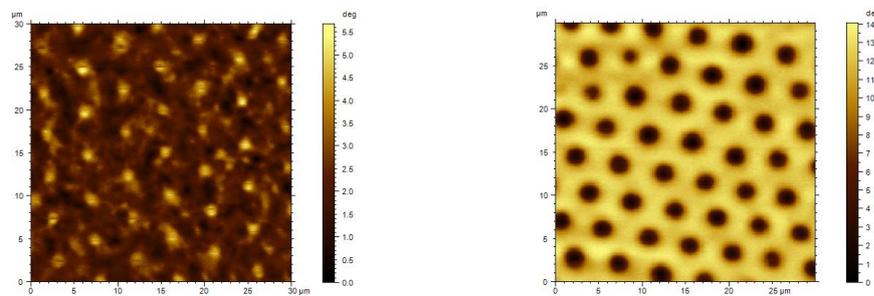


Figure D-2 – Structures magnétiques réalisées par LB-TMP. a – Sphères (5,00 μm de diamètre) en polystyrène. b – Sphères (5,04 μm de diamètre) en silice

D.2. Procédés innovants / Etude des matériaux : générateur de nanoparticules

Le générateur de NPs, présenté dans ce mémoire, est un outil exceptionnel pour la synthèse de NPs de taille relativement monodisperse de 1 à 10 nm de diamètre. Il permet donc l'étude des effets de taille jusqu'à des effets quantiques pour les plus petites particules (<1 nm). A ma connaissance, dans la même gamme de taille, il n'existe que deux autres sources "PVD" de NPs en France, qui sont situées à Lyon, sous forme de plateforme "PLYRA", initié par Alain Perez [Melinon'95], [Perez'97], [Jamet'01] et à Grenoble, au CEA, équipe d'Ariel Brenac et de Robert Morel à l'INAC [Morel'03], [Sage'15]. Toutefois, concernant ces deux générateurs dédiés, la matrice n'est pas réalisée par PLD. Une particularité de notre dispositif est l'association "générateur de NPs" et "réacteur d'ablation laser conventionnel (PLD)" qui permet de générer une variété exceptionnellement diversifiée de matrices. A notre connaissance, il s'agit là d'un dispositif unique. Ce procédé de dépôt nécessite des réglages

continus importants. Plusieurs développements sont actuellement étudiés, comme par exemple, le développement d'un mélangeur de gaz en amont de la vanne impulsionnelle, l'utilisation d'un laser YAG-Triplé à 355 nm, des modifications sur le porte-cible-générateur (amélioration de l'étanchéité) et l'automatisation des déplacements x,y,z du porte-cible-réacteur PLD.

Ce générateur, a déjà permis la synthèse de nombreux matériaux composites (NPs de Cu, Ta, Co, Ag, Au, V, VO₂ ... matrice d'Al₂O₃, BST, AlN, ITO, VO₂, C, Cu, Ag, Au, Cr...) et plusieurs résultats récents sur des NPs de VO₂ sont en cours de publication. Trois évolutions sont aujourd'hui envisagées :

1. L'introduction de NPs métalliques " simples " dans des matrices fonctionnelles dites " actives " comme par exemple le VO₂ ou encore l'Al₂O₃ dopée terre rare.

2. La réalisation de NPs de compositions plus complexes comme des matériaux ferroélectriques (BST) ou encore des matériaux à transition de phase (VO₂) dans des matrices simples comme par exemple le carbone ou encore l'Al₂O₃.

3. La conjugaison des deux premières citées, i.e., des NPs de composition plus complexe, le Fe₃₅Co₆₅ dans une matrice plus complexe comme le Nd₂Fe₁₄B₁. Nous devons synthétiser ce type de matériau composite dans le cadre d'une ANR, très récemment acceptée, en novembre 2016 (**ANR-CNRS-PRC-SHAMAN 2016-2021**) en collaboration avec ILM de Lyon, l'ESRF et l'Institut Néel (Porteur) de Grenoble.

Hormis une visée propriétés – performances – composants, tous ces composites offrent un terrain d'étude fondamentale idéal lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de la matière condensée. L'offre de matériaux exotiques étant tellement vaste, nous nous imposerons un nombre de matériaux restreints compatibles avec les moyens humains dont nous disposerons.

Parallèlement à ce dispositif et pour enrichir la gamme des procédés relatifs aux NPs, nous travaillons sur le développement d'un réacteur (générateur NPs + dépôt matrice) fondé uniquement sur le principe de pulvérisation magnétron plasma (RF/DC) et commercialisé par la société AJA International®. Nous avons débuté l'installation et l'étude du dispositif en 2014 sous l'encadrement d'Elodie Delon (**Master2R – 2014, E. Delon**). Une première thèse, que j'ai co-encadré avec Cédric Jaoul et Pascal Tristant, (**Thèse 2014 – 2017, SPCTS, V. Orozco Montes**) vient de s'achever et a permis d'obtenir des matériaux très complémentaires du premier dispositif. Citons par exemple, la synthèse de matrices métalliques bien plus évidentes à obtenir par pulvérisation magnétron que par PLD. L'activité, "synthèse de NPs" de l'équipe films minces et nanostructures du laboratoire se trouve renforcée et au vu des résultats récents, cet axe de recherche pérenne pourrait être amené à se développer davantage.

D.3. Etude des Matériaux

D.3.1. Couches minces de dioxyde de vanadium (VO₂)

Nos objectifs concernant ce matériau de Mott à transition semi-conducteur – métal (MIT) sont tout d'abord de poursuivre la réalisation de films pour les composants à base de commutateurs RF et pour lequel je coordonne un projet ANR débuté récemment en décembre 2016 (**ANR-CNRS-PRCE-MUFRED-2016-2020**). Six partenaires (1 industriel, 5 académiques) sont impliqués dans le projet (Thales-Palaiseau, LMGP-Grenoble, IETR-Rennes, LabSTIC-Brest, Xlim-Limoges). Les nouvelles générations de systèmes de communication pour des applications duales (civiles ou militaires), qu'elles soient hertziennes, aéronautiques ou spatiales, nécessiteront une auto-reconfigurabilité ultra-rapide en temps réel pour optimiser leurs performances et ainsi répondre aux besoins croissants en mobilité, débit, qualité de service et sécurité. Le projet MUFRED propose de démontrer la capacité des matériaux à Transition Métal-Isolant (MIT) tel que VO₂ pour la fabrication de nouveaux dispositifs micro-ondes ultra-rapides en tirant profit de l'activation optique de la transition. Des dispositifs de complexité croissante, sélectionnés pour démontrer les applications potentielles de VO₂ seront développés. Le premier sera un commutateur coplanaire RF présentant de faibles pertes d'insertion (<0,2 dB), une isolation importante (<-30dB) et des temps de commutation (TC) inférieurs à 100ns. L'activation optique sera étudiée, en utilisant l'interaction électron/phonon à 6 THz ou/et sur l'absorption optique dans le cas de matériaux dopés. Les commutateurs seront utilisés en tant que briques de base pour la réalisation de filtres ainsi que dans une antenne réseau à balayage électronique. Enfin, l'expertise acquise en termes de matériau, propriétés et composants sera exploitée pour la réalisation d'une antenne plus complexe de type réseau réflecteur reconfigurable par une commande optique ultra-rapide.

Afin de viser d'autres applications hyperfréquences (résonateurs volumiques) pour ce matériau, nous tenterons d'apporter des solutions pour obtenir des films de bonne qualité sur des épaisseurs importantes, de l'ordre du micron.

Des études sur le matériau, ou sur son dopage, sont également nécessaires pour exacerber l'effet de transition, en particulier améliorer la conductivité électrique dans son état passant, qui est aujourd'hui insuffisante pour de nombreuses applications électroniques. La largeur de l'hystérésis de résistivité et l'écart des valeurs de résistivité des films à la transition isolant-métal dépendent étroitement des caractéristiques des cristallites [Brassard'05] (taille, percolation, défauts...). Afin d'améliorer la dynamique de la transition optique, utile pour les applications optiques ainsi que pour viser des applications énergétiques, par exemple de modulation solaire [Mlyuka'09], il est envisagé de déposer des multicouches périodiques de type, par exemple, TiO₂ / VO₂ et Al₂O₃ /

VO₂. L'enjeu est de déterminer les matériaux à combiner à VO₂ du fait de leurs indices de réfraction respectifs, les épaisseurs de chaque couche et le nombre de périodes.

D.3.2. Nano-composites à base de NPs de VO₂

D.3.2.i. Association de films minces PLD et empilements de NPs de VO₂

Comme nous l'avons vu dans le chapitre B, Il semblerait particulièrement avantageux de combiner les propriétés de films minces PLD et d'empilements de NPs de VO₂ afin d'en moduler leurs propriétés.

Afin de prévoir le comportement en transmission issu de la combinaison des propriétés optiques des empilements et des films minces, nous proposons de simuler la réponse de l'ensemble. Pour ceci, les hystérésis en transmission (à 3 μm) sont approximées par une fonction pseudo-rectangle où la transition est décrite par une fonction sinusoïdale permettant de traduire son caractère "progressif". Ainsi, à partir de la réponse optique d'un empilement de NPs de VO₂ (Figure D-3 – a) et d'un film mince synthétisé par PLD (Figure D-3 – b), toutes deux simulées, nous pouvons déterminer la réponse de l'ensemble (Figure D-3 – c). Pour chaque architecture, le comportement peut être qualifié de "binaire" (état 0 ou 1) à savoir soit isolant soit métallique. L'association modélisée des deux se traduit par un palier de transmission lors du refroidissement, palier localisé à 0,16 (%T_{palier}) sur la Figure D-3. Ce comportement nouveau semble particulièrement intéressant puisqu'il fait apparaître 3 niveaux de transmission (état 0,1, 2). De plus, la largeur d'hystérésis est modulée. Lors du refroidissement, à partir de températures supérieures à celles de ce palier (état 2), la réponse du film mince domine et impose son comportement à la bicouche comme en témoigne la faible largeur d'hystérésis (~3°C). Pour des températures inférieures, l'hystérésis s'élargit (~14°C) ce qui est caractéristique du comportement des empilements de NPs.

Un échantillon correspondant à cette association a été synthétisé en déposant sur un substrat de saphir-C tout d'abord un film mince de VO₂ (environ 100 nm d'épaisseur) par ablation laser conventionnelle (fluence : 4-5 J.cm⁻², distance cible-substrat : 5 cm, température du substrat : ~680°C et pression d'oxygène : 2,2.10⁻² mbar). Celui-ci a été recouvert d'une fine couche (environ 10 nm) d'alumine réalisée par PLD (température ambiante). Sur cette couche, environ 100 nm d'empilements de NPs de vanadium sont déposés puis recuits à ~350°C pendant 10 minutes sous une pression d'oxygène de 3,3.10⁻² mbar. Enfin, 10 nm d'alumine sont déposés à température ambiante. Le rôle des couches d'alumine est, pour la première, d'éviter que les NPs déposées en seconde étape ne diffusent dans le film, notamment lors du recuit et pour la deuxième de protéger l'ensemble de l'échantillon.

Cet échantillon permet de mettre en évidence le potentiel d'un procédé de dépôt combinant générateur de NPs et dépôt conventionnel PLD.

Le cycle d'hystérésis obtenu à partir de l'analyse par spectroscopie en transmission de l'échantillon est présenté sur la Figure D-3 – d. Sa correspondance avec la modélisation est bonne. Comme attendu et décrit par le modèle précédent, nous obtenons une réponse optique à 3 niveaux. Les propriétés exotiques de bicouches

composées de films minces continus et d'empilements de NPs sont révélées. Les perspectives à court terme sur la modulation de l'hystérésis de VO_2 sont évidentes.

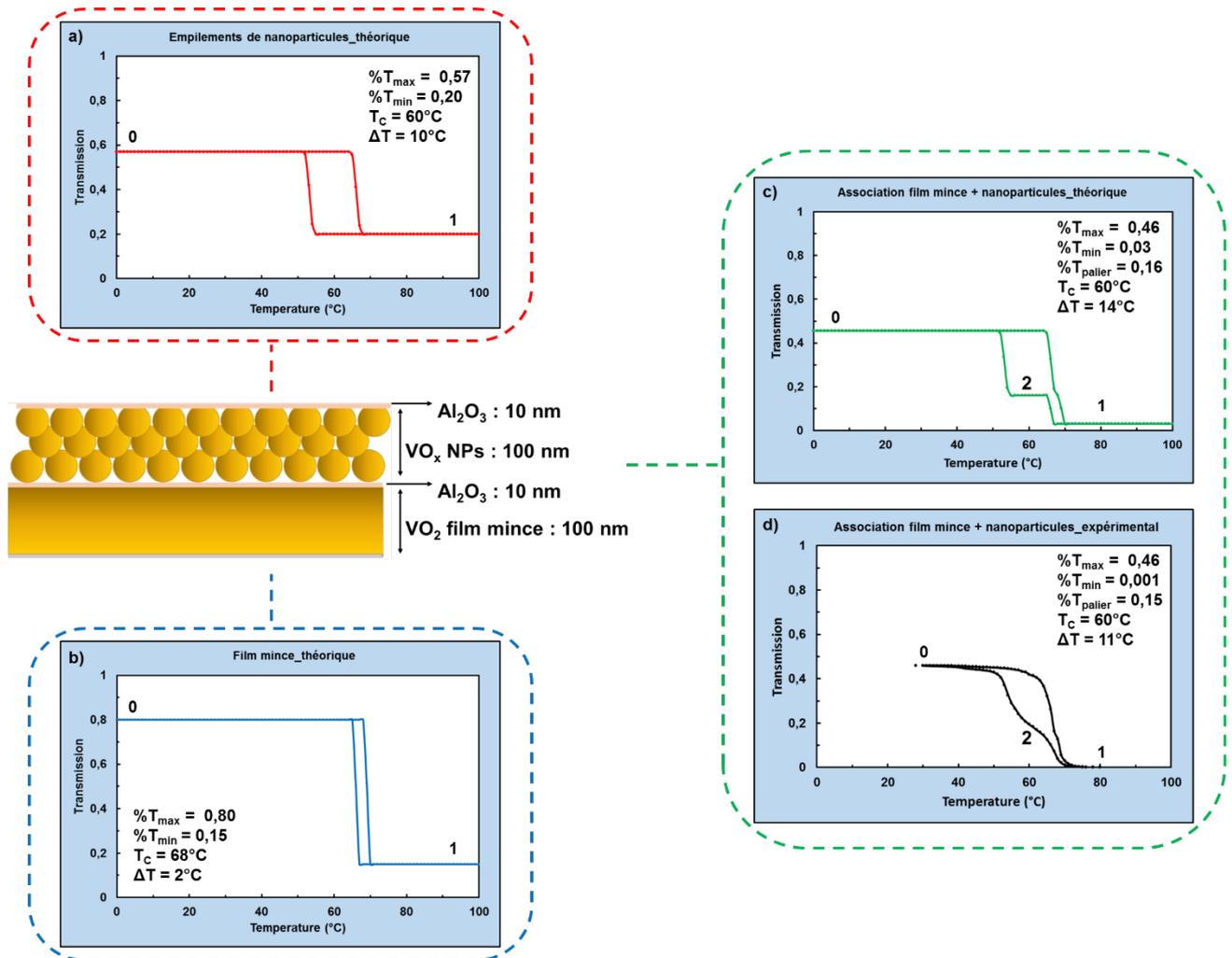


Figure D-3 : Cycles d'hystérésis théoriques obtenus à partir du modèle "sinusoidal" pour a) un film mince, b) un empilement de nanoparticules, c) pour l'association des deux et d) cycle d'hystérésis expérimental correspondant

D.3.2.ii. NPs de VO_2 noyées en matrice

Parmi les nombreux travaux consacrés à VO_2 sous forme massive ou de films minces, peu d'études ont été menées spécifiquement sur ce matériau sous forme de nanostructures. Ces études mettent en évidence l'apparition de nouvelles et très intéressantes propriétés qui résultent simultanément des effets de dimensionnalité [Lopez'04i] et de la transition isolant-métal. Lorsque des structures nanométriques de VO_2 sont noyées dans une matrice diélectrique pour constituer un composite nanostructuré, la transition est observée comme pour un film de VO_2 mais de plus, elle s'accompagne de l'apparition d'un pic d'extinction [Lopez'02] lié à la résonance plasmon de surface des NPs de VO_2 à l'état métallique, situé autour de $1,2 \mu m$ (matrice SiO_2) dans une gamme correspondant aux télécommunications optiques. Il a été montré que l'apparition de ce pic d'extinction pouvait être commandé

thermiquement [Lopez'04_{ii}] ou de façon ultra rapide par un rayonnement [Rini'05]. Enfin, la nano-structuration fait apparaître une exaltation des propriétés optiques non linéaires d'absorption et de réfraction [Xu'02], [Lopez'04_{iii}].

La synthèse de NPs en phase gazeuse de VO₂ est envisagée grâce au générateur de NPs. L'association des propriétés remarquables de nanostructures de VO₂ à celles d'un autre matériau (matrice hôte) aux fonctionnalités complémentaires devrait permettre la réalisation de composants "commandables" de types commutateurs ou modulateurs dans des domaines allant de l'optique aux micro-ondes.

A titre d'exemple, je me propose de synthétiser des nanocomposites en couches minces constitués d'une matrice transparente (par ex. Al₂O₃ et à plus long terme un oxyde conducteur transparent comme ITO) dans laquelle seront noyées des NPs de VO₂. Au-dessous de T_c le composite sera transparent, par contre au-dessus de T_c, les NPs auront un comportement métallique et présenteront un pic d'absorption optique à la résonance plasmon de surface. L'étude consistera tout d'abord à synthétiser des NPs de bonne composition, VO₂, cristallisées, ce qui implique un travail important en amont.

D.3.3. Nano-composites à base de nanoparticules ferroélectriques

L'intérêt des matériaux ferroélectriques, par exemple de type BaSrTiO₃ (BST), concerne leur intégration en tant que diélectriques, dans la réalisation de condensateurs miniaturisés à forte capacité spécifique accordable électriquement, ceci du fait de sa grande constante diélectrique, et d'une valeur de champ de claquage élevée. Cependant, la croissance colonnaire, qui induit des gradients de contraintes non négligeables ainsi que des pertes électriques aux joints de grain, limitent les performances de ce matériau en couches minces. Ce problème peut être résolu par la diminution de la taille des grains et leur dispersion au sein d'une matrice d'alumine limitant les pertes, tout en gardant les propriétés ferroélectriques. Nos recherches se concentreront donc sur la synthèse de nanostructures basées sur des NPs de BST noyées dans une matrice d'alumine. De tels nano-composites diélectriques à forte permittivité seront directement intégrés dans des composants RF (capacités, commutateurs capacitifs...) et testés dans le domaine des hyperfréquences. Bien entendu, une étude approfondie des phénomènes d'interfaces et d'inter-croissances sera nécessaire. Nous espérons grâce aux matériaux nano-composites à base de BST, si ce n'est une exaltation de la constante diélectrique, au moins une diminution des pertes diélectriques comparées à celles des films de BST, liée à la matrice d'alumine.

D.4. Fabrication de composants / Etude des matériaux : canaux microfluidiques : agrégation/désagrégation de suspensions colloïdales

Grâce à la sélection du projet **régional-Action-Structurante-Unilim-FLUIMAT-2013**, j'ai pu développer une salle "grise" de photolithographie et un équipement microfluidique au sein du laboratoire SPCTS. L'objectif, ici, n'est pas d'élaborer des photolithographies et des systèmes microfluidiques complexes (thématiques d'autres laboratoires bien identifiés comme le LAAS (Toulouse), l'IETR (LILLE) ou Xlim (Limoges)), mais plutôt d'utiliser la réalisation de systèmes microfluidiques simples [Whitesides'06] comme outil d'analyse statistique ou comme procédé de synthèse de matériaux céramiques. La miniaturisation apportée par cette technologie est aujourd'hui quasiment incontournable pour l'étude et la manipulation d'objets/particules micrométriques et nanométriques en solution et cette technologie apparaît compatible avec des thèmes céramiques développés au laboratoire. Le SPCTS travaille sur le thème des procédés de mise en forme des céramiques selon deux axes de recherche parallèles et complémentaires :

1. Un axe fondamental qui vise à mieux comprendre et maîtriser la structuration des suspensions colloïdales. Cette dernière influence les propriétés d'écoulement (*i.e.* la rhéologie) et *in fine* les propriétés des pièces. Nous cherchons en particulier à établir un lien entre la chimie de surface de particules modèles, la structuration des suspensions associées et leur comportement rhéologique, sur des bases théoriques (simulations numériques) et expérimentales.

2. Un axe plus appliqué qui a pour but l'optimisation des procédés classiques (coulage en bande, extrusion, électrophorèse, etc.) et le développement de procédés originaux de mise en forme. Cet axe de recherche s'appuie en partie sur l'approche fondamentale. L'accent est mis plus spécifiquement sur les procédés de fabrication numérique, en particulier ceux dits de fabrication additive (stéréolithographie, impression jet d'encre, micro-extrusion robotisée, dépôt d'aérosols, etc.).

Dans le cadre d'un projet **ANR-LabEx "Lab. d'excellence", Σ -lim-PLuFluX**, sélectionné en 2016 et que je co-dirige avec A. Pothier (CR-CNRS-Xlim), nous souhaitons contrôler l'agrégation/désagrégation au sein de canaux microfluidiques, de suspensions colloïdales céramiques de façon à obtenir des microstructures particulières. Les colloïdes modèles, de populations A et B, de charges électrostatiques opposées, sont réalisées au laboratoire par des membres de l'axe 1 qui possèdent une grande expertise dans le domaine de la synthèse colloïdale et dans la simulation des interactions colloïdales (A. Aimable, M. Biena, A. Videcoq, M. Cerbelaud, F. Rossignol)

Des premiers résultats encourageants, en écoulement laminaire, obtenu par Ragavendran Sivakumarasamy (**Post-doc 2017-2018, SPCTS, R. Sivakumarasamy**) que je co-encadre, sont présentés Figure D-4 et font état de processus d'agrégations spécifiques, à l'interface entre deux liquides de même nature. L'écoulement laminaire est ici une spécificité permettant de maintenir une interface bien définie.

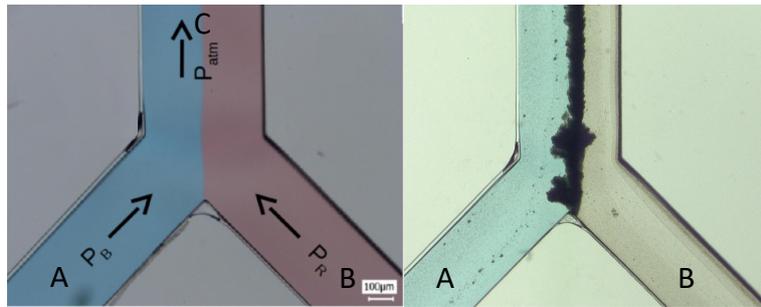
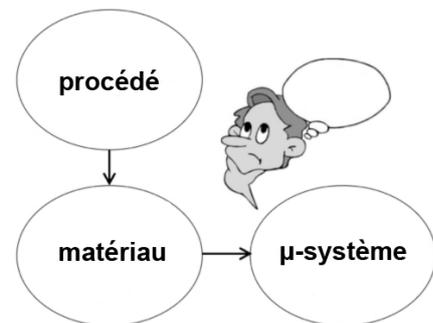


Figure D-4 – Canaux microfluidiques (2 entrées (A, B), 1 sortie (C)) de $400\ \mu\text{m}$ de large et $50\ \mu\text{m}$ de hauteur. a – écoulement laminaire d'eau colorée à co-courant (bleue, voie A, rouge, voie B) permettant de révéler la qualité de l'interface. Les différentielles de pression sont appliquées grâce à un contrôleur de pression Elveflow®. b – agrégation x-y au centre d'un canal microfluidique de colloïdes x voie A et y voie B.

Des évolutions sur les dispositifs sont en cours pour notamment déterminer une éventuelle organisation d'assemblage des colloïdes par ce procédé. Ce thème de recherche novateur, s'inscrit en ressourcement dans les thématiques du laboratoire. Il marque la fin de ce manuscrit en s'inscrivant pleinement dans les sujets traités. Il conjugue la maîtrise d'un procédé utilisant la microfluidique, la synthèse de matériaux par agrégation de colloïde et le développement de microsystèmes matériaux/fluides complexes.

Les perspectives présentées dans ce chapitre D sont bien définies à court et moyen termes et nécessitent la maîtrise de points communs à tous les projets, (respectant le schéma de notre introduction), à savoir concilier :

- une réelle maîtrise du procédé d'élaboration,
- une bonne connaissance des propriétés physiques des matériaux utilisés,
- des investigations de nature fondamentale pour maîtriser le comportement du matériau dans et à l'issue de sa phase de dépôt,
- une connaissance des microsystèmes magnétiques, électroniques et optiques et des besoins de leurs concepteurs.



Le schéma de l'introduction de ce manuscrit peut se répéter à l'infini, la recherche scientifique n'est-elle pas une histoire sans fin ? *La connaissance scientifique possède en quelque sorte des propriétés fractales : nous aurons beau accroître notre savoir, le reste -si infime soit-il- sera toujours aussi infiniment complexe que l'ensemble de départ**. Dans ce manuscrit, Il n'en reste pas moins quelques avancées dans le développement de procédés, l'élaboration de matériaux nouveaux, la connaissance de leurs propriétés et la réalisation de microsystèmes. J'aime à penser que nous cherchons, certes pour la connaissance, mais aussi pour une certaine amélioration du quotidien des hommes. Quel beau métier nous faisons donc ! La fin de ce manuscrit n'est donc qu'un commencement...

* Isaac Asimov

E. Bibliographie

- [Abelmann'87]
Magnetic force microscopy—Towards higher resolution
L. Abelmann, A. Van den Bos, C. Lodder, *Magnetic Microscopy of Nanostructures*, edited by H. Hopster and H. P. Oepen (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005), Chap. 12, pp. 253–284.
- [Adler'68]
Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition-Metal Oxides and Sulfides
D. Adler, *Review of Modern Physics* 40 (1968) 714
- [Appavoo'12]
Role of defects in the Phase Transition of VO₂ Nanoparticles Probed by Plasmon Resonance Spectroscopy
K. Appavoo, D.Y. Lei, Y. Sonnefraud, B. Wang, S.T. Pantelides, S.A. Maier, R.F. Haglund, *Nano Lett.* 12 (2012) 780–786
- [Binnig'82;]
Tunneling through a controllable vacuum gap
G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, 40 (2) (1982) 178-180
- [Binnig'82;]
Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy
G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49, p57-61, (1982).
- [Bloomfield'85;]
Negative and positive cluster ions of carbon and silicon
L.A. Bloomfield, M.E. Geusic, R.R. Freeman, W.L. Brown, *Chem. Phys. Lett.* 121 (1985) 33-37
- [Bloomfield'85;]
Photofragmentation of Mass-Resolved Si₂-12+ clusters
L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, W.L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2246-2249
- [Brassard'05]
Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO₂ thin films
D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean-Jacques, J.C. Kieffer, M.A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 051910
- [Brückert'10]
Application of micro- and nano-technology to study cell adhesion to material surfaces
F. Brückert, M. Weidenhaupt, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(13) (2010) 2127-2140
- [Catherinot'88]
Photon-induced deposition
A. Catherinot, *Le Vide, les couches minces* 43(243) (1988) 523-543
- [Cavalleri'01]
Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an ultra-fast Solid-Solid Phase Transition
A. Cavalleri, CS Tóth, C.W. Siders, J.A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, J.C. Kieffer, *Phys. Rev. Lett.* 87(23) (2001) 237401
- [Champeaux'93]
In Situ growth of YBaCuO superconducting thin films by excimer laser ablation: influence of deposition and cooling param.
C. Champeaux, P. Marchet, J. Aubret, J.P. Mercurio, A. Catherinot, *Appl. Surf. Sci.* 69 (1993) 335-339
- [Coey'09]
Magnetism and magnetic Materials
J.M.D. Coey, Ed. Cambridge University, (2009)
- [Cugat'02]
Micro-actionneurs électromagnétiques (MAGMAS)
O. Cugat, 2002, Ed. Hermes – Lavoisier
- [Cugat'03]
Magnetic Micro-Actuators and Systems (MAGMAS), O. Cugat, J. Delamare, G. Reyne, *IEEE Trans. Magn.* 39 (2003) 3608
- [Dempsey'07]
High performance hard magnetic NdFeB thick films for integration into Micro-Electro-Mechanical-Systems
N.M. Dempsey, A. Walther, F. May and D. Givord, K. Khlopov and O. Gutfleisch, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 092509
- [Dempsey'09]
Hard Magnetic Materials for MEMS Applications
N.M. Dempsey, *Symp. On Nanoscale Magnetic Materials and Applications 2007 MRS fall Meeting, Nanoscale Magnetic Materials and Applications (2009) 661-683* Ed. J.P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D.J. Sellmeyer,
- [Dietz'81]
Laser production of supersonic metal cluster beams
T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6511–6512
- [Dötsch'05]
Application of magnetic garnet films for magneto-optical imaging,
H. Dötsch, C. Holthaus, A. Trifonov, M. Klank, O. Hagedorn, M. Shamonin, J. Schützmann, *Magneto-Optical Materials for Photonics and Recording Symposium, Boston, USA, 2004 (Mater. Res. Soc. Symp. Proc.)* 834 (2005) pp. J6.1.1–J6.1.12.
- [Farge'11]
Mechanotransduction in Development
E. Farge, *Current Topics in Developmental Biology* 95 (2011) 243-265

- [Feynman'92]
There's plenty of room at the bottom
 R.P. Feynman, J. MEMS 1 (1992) 60–66
- [Feynman'93]
Infinitesimal machinery
 R.P. Feynman, J. MEMS 2 (1993) 4–14
- [Garry'04]
Structural, electrical and optical properties of pulsed laser deposited VO₂ thin films on R- and C-sapphire planes
 G. Garry, O. Durand, A. Lordereau, Thin solid Films 453 (2004) 427-430
- [Girault'89]
Influence of oxygen pressure on the characteristics of the KrF-laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target
 C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, A. Catherinot, Appl. Phys. Lett. 54(20) (1989) 2035-2037
- [Girault'89]_{ii}
Time-resolved spectroscopic study of the KrF laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target
 C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, A. Catherinot, Appl. Phys. Lett. 55(2) (1989) 182-184
- [Grechishkin'08]
Magnetic imaging films
 R. Grechishkin, S. Chigirinsky, M. Gusev, O. Cugat, N.M. Dempsey, Magnetic Nanostructures in Modern Technology, ed. by B. Azzerboni et al. (Springer, 2008) 195–224.
- [Guzman'96]
Electrical switching in VO₂ sol-gel films
 G. Guzman, F. Beteille, R. Morineau, J. Livage, J. Mater. Chem. 6(3) (1996) 505
- [Haberland'95]
Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster-impact
 H. Haberland, Z. Insepov, and M. Moseler, Phys. Rev. B 51 (1995) 11061–11067
- [Hubbard'63]
Electron correlations in narrow energy bands
 J. Hubbard, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 276 (1963) 238–257
- [Jamet'01]
Magnetic anisotropy of a single cobalt nanocluster
 M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Maily, V. Dupuis, P. Melinon, A. Perez, Phys. Rev. Lett. 86 20 (2001) 4676-4679
- [Jamorski'97]
Structure and properties of cobalt clusters up to the tetramer: A density-functional study
 C. Jamorski, A. Martinez, M. Castro, and D. R. Salahub, Phys. Rev. B 55 (1997) 10905
- [Jinlong'93]
Stability, electronic and magnetic properties, and reactivity of icosahedral MCO₁₂ clusters
 Y. Jinlong, X. Chuanyun, X. Shangda, W. Kelin, Phys. Rev. B 48 (1993) 12155
- [Kauffmann'10]
Contactless dielectrophoretic handling of diamagnetic levitating water droplets in air
 P. Kauffmann, P. Pham, A. Masse, M. Kustov, T. Honnegger, D. Peyrade, V. Haguët, IEEE Trans. Magn. 46(8) (2010) 3293-3296
- [Kauffmann'11]_i
Diamagnetically trapped arrays of living cells above micromagnets
 P. Kauffmann, A. Ith, D. O'Brien, V. Gaude, F. Boué, S. Combe, F. Brückert, B. Schaack, N. M. Dempsey, V. Haguët and G. Reyne, Lab Chip, 11 (2011) 3153-3161.
- [Kauffmann'11]_{ii}
Self-arraying of charged levitating droplets
 P. Kauffmann, J. Nussbaumer, A. Masse, C. Jeandey, H. Grateau, P. Pham, G. Reyne, Analytical Chemistry, 83(11) (2011) 4126-4131
- [Kawahara'96]
Reaction Mechanism and Electrical Properties of (Ba,Sr)TiO₃
 T. Kawahara, M. Yamamuka, A. Yuuki, K. Ono, J. J. Appl. Phys 35 (1996) 4880
- [Kéghélian'98]
Couches minces nanostructurées de silicium et de carbure de silicium préparées par dépôts de petits agrégats : structures et propriétés électroniques
 Thèse de doctorat de 3ème cycle de l'Université de Lyon, 1998.
- [Kroto'85]
C₆₀: Buckminsterfullerene
 H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162–163
- [Lacheisserie'99]
Magnétisme Tome I : Fondements, Tome II : Matériaux et Applications
 E. Du Tremolet De Lacheisserie Ed. : Presses Universitaires de Grenoble, (1999)
- [Li'11]
Colloidal Assembly: The Road from Particles to Colloidal Molecules and Crystals
 F. Li, D.P. Josephson, A. Stein, Angewandte Chemi-International Edition 50 2 (2011) 360-388

- [Lopez'02]
Temperature-controlled surface plasmon resonance in VO₂ nanorods
 R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, R. F. Haglund, *Opt. Lett.*, **27** 15 (2002) 1327-1329
- [Lopez'04i]
Size-Dependent Optical Properties of VO₂ Nanoparticle Arrays
 R. Lopez, L.C. Feldman, R.F. Haglund, *Phys. Rev. Lett.* **93** 2004 177403
- [Lopez'04ii]
Switchable reflectivity on silicon from a composite VO₂-SiO₂ protecting layer
 R. Lopez, L.A. Boatner, T.E. Haynes, R.F. Haglund, Jr., L.C. Feldman, *Appl. Phys. Lett.* **85** 8 (2004) 1410-1412
- [Lopez'04iii]
Optical nonlinearities in VO₂ nanoparticles and thin films
 R. Lopez, R.F. Haglund, Jr., L.C. Feldman, L.A. Boatner, T.E. Haynes, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5191-5193
- [Manning'02]
Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium oxides
 T.D. Manning, I.P. Parkin, R.J.H. Clark, D. Sheel, M.E. Pemble, D. Vernadou, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2936
- [Martin'87]
Magnetic imaging by 'force microscopy' with 1000 Å resolution
 Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 50, no. 20, p. 1455, 1987.
- [McCord'14]
Micromagnetization Patterning of Sputtered NdFeB/Ta Multilayered Films Utilizing Laser Assisted Heating
 R. Fujiwara, T. Shinshi, E. Kazawa, *Sens. & Act. A: Phys.* **220** (2014) 298-304
- [McCord'15]
Progress in magnetic domain observation by advanced magneto-optical microscopy
 J. McCord, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 33 333001
- [Meinander'06]
Size dependent epitaxial cluster deposition: the effect of deposition energy
 K. Meinander, K. Nordlund, and J. Keinonen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **242** (2006) 161–163
- [Melinon'95]
From Free Clusters to Cluster-Assembled Materials
 P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerme, *International Journal of Modern Physics B* **9** 4-5 (1995) 339-397
- [Milani'90]
Improved pulsed laser vaporization source for production of intense beams of neutral and ionized clusters
 P. Milani, W.A. deHeer, *Rev. Sci. Instrum.* **61**(7) (1990) 1835-1838
- [Morel'03]
Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation
 R. Morel, A. Brenac, P. Guillemaud-Bayle, C. Portemont, F. La Rizza, *European Physical Journal D* **24** 1-3 (2003) 287-290
- [Morin'59]
Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature
 F.J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 34–36
- [Miura'94]
Calculation of the low-spin and high-spin states of *I_h* Co₁₃
 K. Miura, H. Kimura, and S. Imanaga, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10335.
- [Mlyuka'09]
Thermochromic VO₂-based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation
 N.R. Mlyuka, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Phys. Status Solidi A* **206** 9 (2009) 2155
- [Patent-Protool'06]
 Patent CEA-LETI & INSERM-UJF EU 05075232.8, US 60/643592 (2006)
- [Perez'97]
Cluster assembled materials: A novel class of nanostructured solids with original structures and properties
 A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuailon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J.L. Vialle, B. Palpant, J. Lerme, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **30** 5 (1997) 709-721
- [Richardson'98]
Infrared optical modulators for missile testing
 M.A. Richardson, J.A Coath, *Optics & Laser Technology* **30** (1998) 137
- [Rini'05]
Photoinduced phase transition in VO₂ nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance
 M. Rini, A. Cavalleri, R.W. Schoenlein, R. López, L.C. Feldman, R.F. Haglund, Jr., L.A. Boatner, T.E. Haynes, *Opt. Lett.* **30** 5 (2005) 1-3
- [Rodríguez-López'03]
Structure and magnetism of cobalt clusters
 J. L. Rodríguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, A.Vega, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 174413
- [Roth'12]
Neuronal architecture with axo-dendritic polarity above silicon nanowires
 S. Roth, G. Bugnicourt, M. Bisbal, S. Gory-Fauré, J. Brocard, C. Villard, *Small* **8**(5) (2012) 671-675

- [Roth'12ii]
How morphological constraints affect axonal polarity in mouse neurons
 S. Roth, M. Bisbal, J. Brocard, G. Bugnicourt, Y. Saoudi, A. Andrieux, S. Gory-Fauré, C. Villard, PLoS ONE 7(3) (2012) e33623
- [Sáenz'87]
Observation of magnetic forces by the atomic force microscope
 J.J. Sáenz, N. Garcia, P. Grütter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H.R. Hidber, H.-J. Güntherodt, J. Appl. Phys., vol. 62, no. 10, p. 4293, 1987.
- [Sage'15]
Neutral particle mass spectrometry with nanomechanical systems
 E. Sage, A. Brenac, T. Alava, R. Morel, C. Dupre, M.S. Hanay, M.L. RÖukes, L. Durrafourg, C. Masselon, S. Hentz, Nature Communications 6 (2015) 6482
- [Sakai'08]
Effect of pressure on the electric-field-induced resistance switching of VO₂ planar-type junctions
 J.Sakai, M. Kurisu, Phys. Rev. B 78(3) (2008) 033106
- [Show'16]
A scanning Hall probe microscope for high resolution, large area, variable height magnetic field imaging
 G. Shaw, R.B.G. Kramer, N.M. Dempsey, K. Hasselbach, Rev. Sci. Instrum. 87, 113702 (2016)
- [Smalley'83]
Laser Studies of Metal Cluster Beams
 R.E. Smalley, Laser Chem. 2 (1983) 167–184
- [Socol'10]
Synchronization of Dictyostelium discoideum adhesion and spreading using electrostatic forces
 M. Socol, C. Lefrou, F. Brückert, D. Delabouglise, M. Weidenhaupt, Bioelectrochemistry 79(2) (2010) 198-210
- [Soler'82]
Microcluster Growth: transition from Successive Monomer Addition to Coagulation
 J.M. Soler, N. Garcia, O. Echt, K. Sattler, E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1857
- [Stefanovich'00]
Anodic oxidation of vanadium and properties of vanadium oxide films
 G. Stefanovich, A. Pergament, D. Stefanovich, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000) 8837
- [Tomba'14]
Tuning the adhesive geometry of neurons: Length and polarity control
 C. Tomba, C. Braïni, B. Wu, N.S. Gov., C. Villard, Soft Matter 10(14) (2014) 2381-2387
- [Van Spengen'04]
A comprehensive model to predict the charging and reliability of capacitive RF MEMS switches
 W.M. van Spengen, R. Puers, R. Mertens, I. De Wolf, J. Micromech. Microeng. 14 (2004) 514–521
- [Villard'14]
Neural cell pinning on surfaces by semiconducting silicon nanowire arrays
 C. Villard, Book chapter, ed. Elsevier, Semiconducting Silicon Nanowires for Biomedical Applications (2014) 192-213
- [Walther'08]
Structural, magnetic and mechanical properties of 5 µm thick SmCo films suitable for use in Micro-Electro-Mechanical-Systems
 A. Walther, D. Givord, N.M. Dempsey, K. Khlopkov and O. Gutfleisch, J. Appl. Phys. 103 (2008) 043911
- [Walther'09]
Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into Micro-Electro-Mechanical-Systems
 A. Walther, C. Marcoux and B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord and N.M. Dempsey, J. Magn. Mag. Mat. 321 (2009) 590–594
- [Whetten'85]
Advances in research on clusters of transition metal atoms
 R.L. Whetten, D.M. Cox, D.J. Trevor, A. Kaldor, Surf. Sci. 156 (1985) 8-35
- [Waser'99]
Modeling of electroceramics-Applications and prospects
 R. Waser, J. of European Ceramic Society 19 (1999) 655-664
- [Wentzcovitch'68]
VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory
 R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 3389
- [Whitesides'06]
The origins and the future of microfluidics, Nature 442 (2006) 368-373
- [Xu'02]
Nonlinear optical transmission in VO_x nanotubes and VO_x nanotube composites
 J.-F. Xu, R. Czerwa, S. Webster, D.L. Carroll, J. Ballato, R. Nesper, Appl. Phys. Lett. 81 9 (2002) 1711-1713
- [Zaananen'85]
Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds
 J. Zaananen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 418
- [Zhang'10]
Colloidal Self-Assembly Meets Nanofabrication: From Two-Dimensional Colloidal Crystals to Nanostructure Arrays
 J.H. Zhang, Y.F. Li, X.M. Zhang, B. Yang, Advanced Materials 22 38 (2010) 4249-4269

F. Liste des collaborateurs cités dans le manuscrit

Prénom/Nom	Fonction-Unité-Labo	Ville
Anne Aimable	Mcf-ENSCI-SPCTS	Limoges
François Berger	Pr-INSERM-ING-CHUGA	Grenoble
Marguerite Bienia	Mcf-ENSCI-SPCTS	Limoges
Pierre Blondy	Pr-Unilim-Xlim	Limoges
Franz Brückert	Pr-INPG-LMGP	Grenoble
Pierre Carles	IR-Unilim-SPCTS	Limoges
Alain Catherinot	Pr-Unilim-SPCTS	Limoges
Manuella Cervelaud	CR-CNRS-SPCTS	Limoges
Corinne Champeaux	Pr-Unilim-SPCTS	Limoges
Dominique Cros	Pr-Unilim-Xlim	Limoges
Aurelian Crunteanu	CR-CNRS-Xlim	Limoges
Orphée Cugat	DR-CNRS-G2Elab	Grenoble
Cécile Delacour	CR-CNRS-Néel	Grenoble
Jérôme Delamare	Pr-INPG-G2Elab	Grenoble
Thibaut Devillers	Mcf-UJF-Néel	Grenoble
Nora Mary Dempsey	DR-CNRS-Néel	Grenoble
Emmanuel Farge	DR-INSERM-Curie	Paris
Marie Frénéa-Robin	Mcf-IUT-AMPERE	Lyon
Pascal H. Fries	IR-INAC-CEA	Grenoble
Olivier Fruchart	DR-CNRS-SPINTEC	Grenoble
François Gervais	PR-Univ.Tours-GREMAN	Tours
Dominique Givord	DR-CNRS-Néel	Grenoble
Catalin Goldner Constantinescu	CR-CNRS-SPCTS	Limoges
Rostislav Grechishkin	Pr-Tver-Univ	Tver
Vincent Haguet	IR-BIG-CEA	Grenoble
Klaus Hasselbach	DR-CNRS-Néel	Grenoble
Laure Huitema	Mcf-IUT-Xlim	Limoges
Cédric Jaoul	Mcf-ENSIL-SPCTS	Limoges
Oleg Khasanov	Pr-Tomsk-Univ	Tomsk
Florence Marchi	Mcf-UJF-Néel	Grenoble
Pierre Molho	CR-CNRS-Néel	Grenoble
Vincent Mosser	IR-Itron Inc	Issy-les-Moulineaux
Jean François Motte	IE-CNRS-Néel	Grenoble
Jean-Christophe Orlianges	Mcf-Unilim-Xlim	Limoges
Arnaud Pothier	CR-CNRS-Xlim	Limoges
Laurent Ranno	Mcf-UJF-Néel	Grenoble
Fabrice Rossignol	DR-CNRS-SPCTS	Limoges
Patrice Rey	IR-LETI-CEA	Grenoble
Pascal Simonet	DR-CNRS-AMPERE	Lyon
Pascal Tristant	Pr-ENSIL-SPCTS	Limoges
Gilles Trolliard	Pr-Unilim-SPCTS	Limoges
Sylvain Vedraïne	Mcf-IUT-Xlim	Limoges
Arnaud Videcoq	Pr-ENSCI-SPCTS	Limoges
Catherine Villard	DR-CNRS-Curie	Paris
Marianne Weidenhaupt	Mcf-INPG-LMGP	Grenoble
Jérôme Wolfman	CR-CNRS-GREMAN	Tours

G.3. Encadrement de 3+2 étudiants en thèse (pourcentage mentionné dans la 2^{ème} partie)

Tuan Nguyen Van, décembre 2017-
Thèse en cours 2017-2020, SPCTS, N.V. Tuan

Bercea Adrian-ionut, octobre 2017-
Thèse en cours, 2017-2020, SPCTS, A.I. Bercea

Mailleth Vanessa Orozco Montes, octobre 2014-décembre 2017 : soutenue décembre 2017
Thèse 2014 – 2017, SPCTS, V. Orozco Montes

Michael Gaudin, octobre 2013-mai 2017 : soutenue le 09 juin 2017
Thèse 2013 – 2017, SPCTS, M. Gaudin

Luiz Fernando Zanini, mars 2010-février 2013 : soutenue le 18 février 2013
Thèse 2010 – 2013, G2Elab-Neel, L.F. Zanini

G.4. Thèses mentionnées dans le manuscrit

Svetlana Ponomareva
Encadrée par F. Marchi et O. Khasanov
Développement et caractérisation avancée de matériaux magnétiques durs de haute performance
Thèse 2013 – 2017, Tomsk(TPU)-Néel, S. Ponomareva

Georgeta Ciuta
Encadrée par D. Givord et N.M. Dempsey
Une étude expérimentale de la coercivité des aimants NdFeB
Thèse 2010 – 2013, Neel, G. Ciuta

Dirk Ettelt
Encadré par J. Delamare
Conception et fabrication d'un magnétomètre à jauge de contrainte
Thèse 2009-2012, G2Elab, D. Ettelt

Ghislain Bugnicourt
Encadré par C. Villard et J. Brocard
Adhésion, croissance et polarisation de neurones sur substrats micro- et nano-structurés
Thèse 2007-2011, Néel, G. Bugnicourt

Mikhail Kustov
Encadré par O. Cugat, N.M. Dempsey, G. Reyne
Caractérisation et conception de micro-aimants pour la lévitation diamagnétique de micro- et nano-particules
Thèse 2007 – 2010, G2Elab-Néel, M. Kustov

Paul Kauffmann
Encadré par G. Reyne et V. Haguet
Levitation diamagnétique sur micro-aimants : applications à la microfluidique digitale et à la biologie
Thèse 2007 – 2009, G2Elab-CEA, P. Kauffmann

Benjamin Lacroix
Encadré par P. Blondy et A. Pothier
Conception de capacités commutées MEMS RF miniatures et application à la reconfiguration rapide de déphaseurs
Thèse 2005-2008, Xlim, B. Lacroix

Sébastien Rives
Encadré par A. Catherinot
Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt ; synthèse d'agrégats métalliques par ablation laser sous liquide et leur caractérisation
Thèse 2004 – 2007, SPCTS, S. Rives

Frédéric Dumas-Bouchiat
Encadré par A. Catherinot et D. Cros
Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés
Thèse 2002-2005, SPCTS-Xlim, F. Dumas-Bouchiat

Arnaud Pothier
Encadré par P. Blondy et C. Champeaux
Conception, réalisation et test de micro-commutateurs micro-électromécaniques et application aux circuits hyperfréquences reconfigurables
Thèse 2001-2003, Xlim, A. Pothier

Thierry Delage
Encadré par A. Catherinot et J.P. Mercurio
Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BST/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables
Thèse 2000-2003, SPCTS, T. Delage

G.5. Encadrement de 10 étudiants en Master 2 ou dernière année d'école d'ingénieur

50%		
Hugo Curto (M2R & Ecole d'ingénieur, ENSCI-Limoges) :		jan – mai 2016
Master2R – 2016, H. Curto		
50%		
Elodie Delon (M2R & Ecole d'ingénieur, ENSIL-Limoges) :		fev – juin 2014
Master2R – 2014, E. Delon		
50%		
Vanessa Orozco Montes (M2R & Ecole d'ingénieur, Medellin/Limoges) :		fev – juin 2014
Master2R – 2014, V. Orozco Montes		
50%		
Heidi Marelli (M2P-Lyon) :		mars-sept 2012
Master2R – 2012, H. Marelli		
50%		
Tatiana Fomina (M2R-Grenoble) :		mars-juin 2012
Master2R – 2012, T. Fomina		
50%		
Guillaume Blaire (M2R-Grenoble) :		janv-juin 2011
Master2R – 2011, G. Blaire		
50%		
Candice Blin (M2R & Ecole d'ingénieur ENSCBP-Bordeaux) :		mars-sept 2011
Master2R – 2011, C. Blin		
50%		
Tatiana Nemtanu (M2R-Grenoble) :		janv-juin 2011
Master2R – 2011, T. Nemtanu		
50%		
Idriss Maafa (M2R-Mulhouse) :		janv-juin 2010
Master2R – 2010, I. Maafa		
100%		
Luiz F. Zanini (M2R & Ecole d'ingénieur, INSA-Rennes) :		fev-sept 2009
Master2R – 2009, L.F. Zanini		