

# Élaboration et propriétés physiques de nanofilaments métalliques obtenus par voie électrochimique

Sylvain Dubois\* et \*\* maître de conférences, Jean- Luc Duvail\* et \*\*\* maître de conférences, Luc Piraux\* professeur

**Summary :** *Elaboration and physical properties of metallic nanowires fabricated by electrochemistry*

*The template strategy combined with electrodeposition technique has been successfully used to produce nano-scaled objects in the cylindrical pores of track-etched polycarbonate membranes. Using this method, nanometer-sized metallic wires, superconducting nanowires and magnetic multilayers have been fabricated. These nano-scaled materials exhibit physical properties different from those found in the bulk. Fundamental and application interests of these systems are described in this paper.*

**Mots clés :** *Nanostructures, enregistrement magnétique, magnétorésistance géante, effets de taille.*

**Key-words :** *Nanostructures, recording media, giant magnetoresistance, size effects.*

Depuis plusieurs années, l'élaboration [1-4] et l'étude des propriétés [5, 6] de matériaux de taille submicronique constituent un domaine de recherche très actif. Ceci s'explique notamment par le nombre important des applications potentielles de ces nanomatériaux dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, l'enregistrement magnétique et les biotechnologies [7-10]. De plus, l'étude et la compréhension des propriétés physiques d'objets nanoscopiques (magnétisme, transport électronique, optique, mécanique) sont au centre des préoccupations actuelles [voir par exemple 5, 6]. En effet, des modifications dans les propriétés physiques d'un matériau sont attendues lorsque la taille de celui-ci devient comparable ou inférieure à la longueur caractéristique de la propriété physique étudiée.

Sylvain Dubois est le lauréat 1998 du prix jeune chercheur de la division Chimie physique.

\* Unité PCPM, 1, place Croix du sud, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.  
Tél. : +32 10473566. Fax : +32 10473452.  
E-mail : piraux@pcpm.ucl.ac.be

\*\* Laboratoire de Métallurgie physique, UMR 6630, BP 179, 86960 Futuroscope Cedex.  
Tél. : 05.49.49.67.51.  
Fax : 05.49.49.66.92.  
E-mail : sylvain.dubois@imp-univ.poitiers.fr

\*\*\* IMN, Laboratoire de physique cristalline, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3.  
Tél. : 02.40.37.39.72.  
Fax : 02.40.37.39.91.  
E-mail : Jean-Luc.Duvail@cnsr-imn.fr

Les techniques d'élaboration sous vide (épitaxie par jet moléculaire, évaporation...), combinées à la micro- ou nanostructuration par lithographie [1-4] permettent d'obtenir des échantillons de très bonne qualité, mais leur complexité et leur coût élevé constituent un frein à leur utilisation dans le domaine industriel. Des objets nanoscopiques peuvent aussi être élaborés par une technique radicalement différente qui s'avère peu coûteuse et susceptible de conduire à des matériaux d'excellente qualité cristalline [11-14]. Dans cette méthode, les nanomatériaux sont élaborés par voie électrochimique ou chimique à l'intérieur de cavités de taille nanométrique d'un support nanoporeux.

Après avoir décrit l'élaboration du support nanoporeux et la synthèse de différents nanomatériaux (nanofils métalliques, supraconducteurs, semi-métallique, multicouches), nous aborderons quelques propriétés intéressantes de tels systèmes nanoscopiques.

## Élaboration des membranes nanoporeuses et synthèse électrochimique

Bien qu'il existe de nombreux supports poreux, la plupart des travaux antérieurs ont été effectués à partir de

membranes polymères (polycarbonate, PET...) ou de membranes d'alumine commerciales. En vue de l'élaboration et de l'étude des propriétés de nanofilaments constitués de divers matériaux, plusieurs facteurs tels que le diamètre des pores, leur densité, leur forme et leur orientation vont conditionner le choix du matériau hôte. Sur ces points, les membranes polymères constituent un support nanoporeux très attrayant. Bien que de telles membranes soient commercialisées, le Laboratoire des Hauts Polymères de l'UCL prépare ses propres membranes polycarbonate poreuses, afin de mieux contrôler l'influence des différents paramètres physico-chimiques [15]. Lors de la fabrication de ces membranes, un film de polymère est bombardé par des ions  $Ar^{9+}$  accélérés dans un cyclotron (120 MeV) ; ces ions produisent des traces le long de l'épaisseur du film (la densité de trace est fonction de la vitesse de défilement du film polymère et de la densité d'ions, elle peut être contrôlée entre  $10^{+5}$  et  $10^{+10}/cm^2$ ). Le film irradié est alors placé dans une solution de soude qui permet de révéler les traces et qui conduit à la formation de pores dont le diamètre est fonction de la durée de l'attaque chimique (les diamètres accessibles sont compris entre 15 nm et quelques microns). Les membranes

nanoporeuses élaborées actuellement à Louvain-la-Neuve présentent ainsi les caractéristiques essentielles à la fabrication et à l'étude des propriétés de nanostructures (distribution étroite des diamètres de pores, pores bien cylindriques, parois peu rugueuses, pores perpendiculaires à la surface...). L'effort actuel de développement porte sur le contrôle spatial de la porosité. Ces travaux devraient permettre l'étude des propriétés physiques d'un objet nanoscopique unique et isolé.

Afin d'élaborer par voie électrochimique des nanofilaments métalliques, on évapore de l'or sur l'une des faces du film polymère. Cette surface conductrice sert de cathode lors de la croissance électrochimique de métaux à l'intérieur des pores de la membrane ou d'anode lors de l'élaboration de polymères conducteurs.

Les nanofils métalliques (Cu, Co, Ni, Fe, alliages  $Ni_xFe_{1-x}$  et  $Co_xPd_{1-x}$ , Au, Bi) sont élaborés en mode potentiostatique. Les variations du courant sont enregistrées en fonction du temps et le remplissage des pores se traduit par une brusque augmentation du courant. Le dépôt ne se fait alors plus uniquement dans les pores (dépôt quasi-unidimensionnel), mais aussi à l'extérieur (dépôt tridimensionnel). Après dissolution de la membrane polycarbonate, l'observation et/ou la caractérisation microstructurale des nanofils est effectuée en microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET). Comme le montre le cliché obtenu au MEB (figure 1a), la dispersion des diamètres est relativement faible (de l'ordre de  $\pm 5$  nm), la surface des nanofils est peu rugueuse et leur forme est bien cylindrique. Ces nanostructures présentent un rapport de forme (longueur sur diamètre) qui est très élevé (typiquement de 40 à 1 000). L'étude de la microstructure des différents nanofils métalliques élaborés nous a permis de démontrer que ces nanomatériaux possèdent des tailles de grains de plusieurs microns avec toutefois une forte densité de défauts cristallins (fautes d'empilements, macles...) [16].

Nous avons également élaboré des systèmes multicouches constitués d'un empilement périodique de couche métallique magnétique (Co, Ni, Fe, ou alliages  $Ni_xFe_{1-x}$  et  $Co_xPd_{1-x}$ ) et de

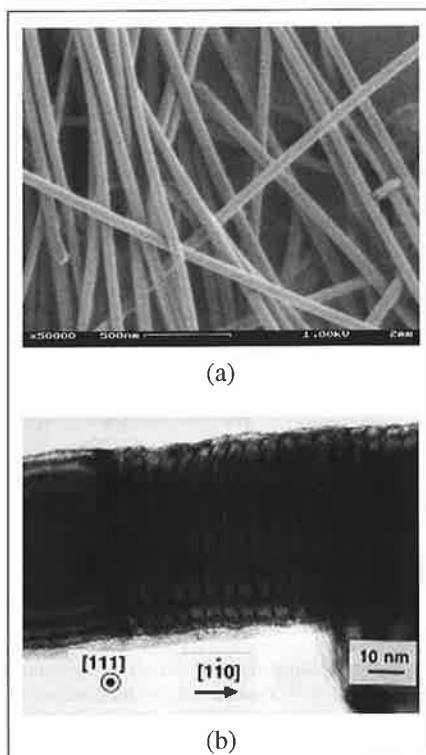


Figure 1 - (a) Cliché MEB de nanofils de Ni de diamètre 100 nm ; (b) Image MET d'une multicouche magnétique nanofilamentaire NiFe/Cu (diamètre 100 nm).

couche métallique non magnétique (Cu). Un bain unique contenant tous les ions à déposer et un dépôt effectué en potentiel pulsé permettent la synthèse de tels systèmes. La concentration du métal le plus noble (Cu) est très faible par rapport à la concentration du métal le moins noble (métaux magnétiques). Ainsi, le dépôt effectué au potentiel le moins négatif est constitué de Cu pur tandis que le dépôt effectué au potentiel le plus négatif est constitué du métal magnétique et de traces de Cu. Le dépôt est contrôlé via un ordinateur qui intègre numériquement la charge déposée lors de chaque séquence. Le potentiel passe ainsi d'une valeur à l'autre lorsque la charge réellement déposée a atteint la charge fixée au préalable par l'utilisateur. Cette procédure est nécessaire pour l'obtention de couches d'épaisseur uniforme suivant l'axe des nanofils d'une longueur de 20  $\mu$ m. Comme lors des dépôts métalliques, la brusque augmentation du courant permet de déterminer le nombre de cycles nécessaires au remplissage des pores. La période de la multicouche est alors calculée aisément en divisant l'épaisseur de la membrane par le nombre de cycles nécessaires au remplissage des pores. Comme le montre le cliché de

microscopie électronique en transmission (figure 1b : nanofil multicouche  $Ni_{80}Fe_{20}$ (4,4 nm)/Cu(1,1 nm)), des couches de très faibles épaisseurs peuvent être obtenues. L'étude de la microstructure de ces multicouches [16] nous a permis de montrer que la taille des cristallites (plusieurs centaines de nm) est très supérieure à la période de la multicouche, ce qui permet d'apparenter de tels systèmes à de véritables super-réseaux magnétiques.

## Propriétés et intérêts de l'élaboration de matériaux nanoscopiques

### Magnétorésistance géante (MRG)

#### Origine de la MRG [17]

La magnétorésistance géante (MRG), découverte en 1988 par Baibich *et al.* [18], est observée dans des systèmes multicouches composés de fines couches de métal magnétique séparées par de fines couches de métal non magnétique. Comme le montre la figure 2, une diminution très forte de résistance est observée lorsque le champ magnétique extérieur modifie l'orientation relative des aimantations dans les couches successives. Idéalement, les aimantations sont antiparallèles (AP) à champ nul et parallèles (P) à champ élevé.

La magnétorésistance géante est reliée à des effets de diffusion électronique dépendant du spin dans les couches ferromagnétiques et aux interfaces. Des densités d'états différentes

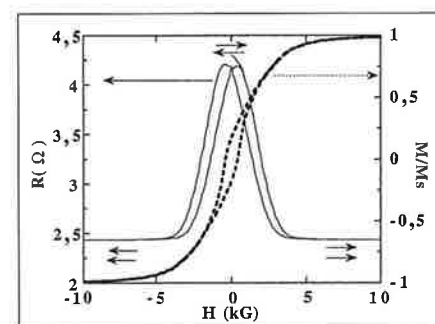


Figure 2 - Variations de la résistance et de l'aimantation d'une multicouche Co/Cu en fonction du champ magnétique appliqué. La résistance de la multicouche est faible lorsque l'aimantation est saturée ; un arrangement antiparallèle des aimantations des couches successives (ou un arrangement aléatoire) conduit à une résistance élevée.

pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire dans les métaux ferromagnétiques constituent une source possible d'asymétrie des mécanismes de conduction dans ces matériaux. Supposons que la résistivité associée aux courants des électrons de spin majoritaire ( $\rho_{\uparrow}$ ) soit inférieure à la résistivité associée aux courants des électrons de spin minoritaire ( $\rho_{\downarrow}$ ). La figure 3 illustre le schéma électrique équivalent pour un système tricouche constitué de deux couches magnétiques (M) séparées entre elles par une couche non magnétique (NM). Pour simplifier, nous négligerons la résistivité de la couche non magnétique.

Pour un arrangement parallèle des aimantations (figure 3a), les électrons de spin +1/2 sont des électrons de spin majoritaire dans les 2 couches magnétiques. Ils sont faiblement diffusés dans ces couches tandis que les électrons de spin -1/2 (électrons de spin minoritaire) y subissent une diffusion plus intense. Il existe ainsi un court-circuit partiel via le canal de spin majoritaire et dans ce cas simplifié, la résistivité globale pour un arrangement parallèle des aimantations (cf. figure 3a) est donnée par la relation  $\rho_p = \rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}/(\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow}) \approx \rho_{\uparrow}$ . Par contre, pour un arrangement antiparallèle des aimantations (figure 3b), les électrons de spin +1/2 sont des électrons de spin minoritaire dans la première couche magnétique, puis des électrons de spin majoritaire dans la seconde couche magnétique et inversement pour les électrons de spin -1/2. Ainsi, les électrons de spin +1/2 sont successivement fortement diffusés, puis faiblement diffusés (et inversement pour les électrons de spin -1/2). Les deux canaux de conductivité sont alors rigoureusement équivalents et la résistivité globale de la tricouche est donnée par la relation (cf. figure 3b) :  $\rho_{AP} = (\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow})/4$ . La résistivité  $\rho_p$  est ainsi plus faible que  $\rho_{AP}$  ce qui permet de rendre compte des effets de MR de la figure 2.

**Longueurs caractéristiques, intérêt des nanofils multicouches**

Ce modèle simplifié n'est en réalité valable que lorsque l'épaisseur des couches métalliques est inférieure à la longueur caractéristique du problème. Dans les structures multicouches élaborées par les techniques physiques (MBE, sputtering...) qui se présentent sous la forme de films minces, le courant est généralement injecté parallèlement aux couches (géométrie dite CIP : « current in the plane of the layers ») et le libre parcours moyen électronique constitue la longueur caractéristique du problème. La magnétorésistance géante diminue très rapidement lorsque l'épaisseur des couches devient grande devant le libre parcours moyen électronique (cf. figure 4a tirée de la réf. 19) qui est typiquement de quelques nanomètres.

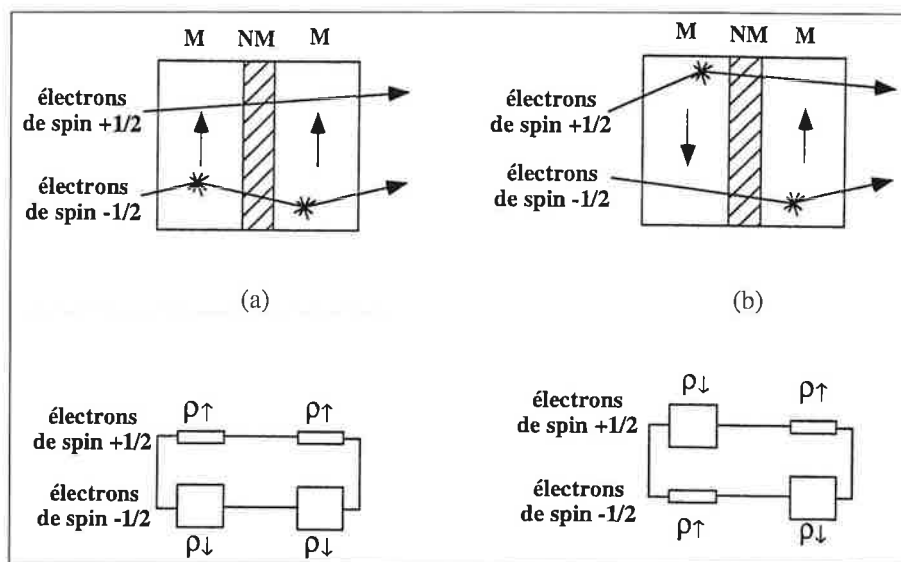


Figure 3 - MRG décrite en terme de diffusion électronique dépendant du spin (en haut) et en terme de circuit électrique équivalent. Lorsque les aimantations sont alignées dans le même sens, les électrons de spin +1/2 sont faiblement diffusés dans toutes les couches magnétiques, tandis que les électrons de spin -1/2 sont fortement diffusés ; la résistivité équivalente ( $\rho_p$ ) est donnée, d'après le circuit électrique équivalent, par  $\rho_p = \rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}/(\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow}) \approx \rho_{\uparrow}$ . Lorsque les aimantations sont antiparallèles, les électrons de spin +1/2 sont fortement diffusés dans la première couche magnétique, puis faiblement diffusés dans la deuxième couche magnétique (et inversement pour les électrons de spin -1/2). Les deux canaux de conduction (spin +1/2 et spin -1/2) sont rigoureusement équivalents et la résistivité équivalente  $\rho_{AP}$  est donnée par  $\rho_{AP} = (\rho_{\uparrow}+\rho_{\downarrow})/4$ . On montre ainsi que  $\rho_{AP}$  est plus élevée que  $\rho_p$ .

Dans les multicouches magnétiques nanofilamentaires, la géométrie du système impose d'injecter le courant per-

pendiculairement aux couches magnétiques (géométrie dite CPP : « current perpendicular to the plane of the layers »). Dans la géométrie CPP, comme des vitesses de dérive différentes caractérisent les électrons de spin majoritaires et minoritaires, des effets d'accumulation de spin prennent place aux interfaces lorsque les aimantations de deux couches magnétiques successives sont orientées en sens opposés. En régime stationnaire, l'accumulation de spin au voisinage de l'interface est contrebalancée par les processus de relaxation du spin. Le temps de relaxation de spin étant long par rapport au temps moyen entre 2 collisions résistives, l'accumulation de spin s'étend

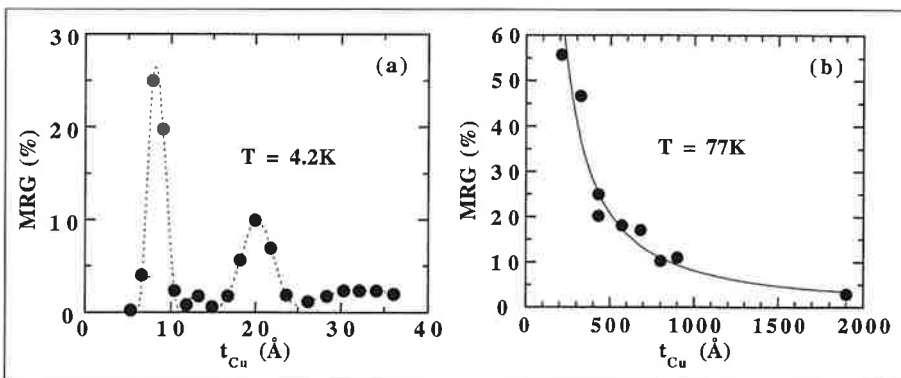


Figure 4 - MRG de multicouche Py/Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu dans le cas (a) d'un courant appliqué dans le plan des couches (géométrie CIP, 4,2K, d'après [18]) et dans le cas (b) d'un courant appliqué perpendiculairement aux couches (géométrie CPP, 77K, multicouches nanofilamentaires Py(8 nm)/Cu( $t_{Cu}$ )).

au-delà de l'interface sur une distance relativement importante, qui correspond à la longueur de diffusion de spin. Cette distance  $\ell_{sf}$  est la longueur caractéristique de la MRG dans la géométrie CPP et est typiquement comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. La longueur caractéristique associée à la géométrie CPP est ainsi beaucoup plus grande que celle associée à la géométrie CIP. En conséquence, et comme le montrent les figures 4a et 4b, la MRG mesurée dans la géométrie CPP va persister pour des épaisseurs de couche beaucoup plus élevées. A titre d'exemple, nous avons pu mesurer une MRG de l'ordre du % pour des multicouches Co/Cu où l'épaisseur de la couche de Co était de l'ordre du micron [20].

La technique de dépôt par voie électrochimique nous a permis d'élaborer des multicouches dont les couches magnétiques ou non magnétiques sont très grandes. Nous avons alors cherché à déterminer expérimentalement les longueurs de diffusion de spin [20-21]. Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le cuivre, nous avons élaboré une série d'échantillons Co/Cu pour lesquels la couche de Co a une épaisseur constante égale à 8 nm et la couche de Cu a une épaisseur comprise entre 10 et 350 nm. La figure 5 montre les variations de l'inverse de la racine carrée de la MR, mesurée à 77 K sur cette série d'échantillons, en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu. Nos résultats expérimentaux sont tout à fait conformes au modèle théorique de Valet-Fert qui décrit l'origine de la MRG dans la géométrie CPP [22]. Lorsque l'épaisseur de la couche de Cu est inférieure à la longueur de diffusion de spin, la variation expérimentale est linéaire, tandis que la

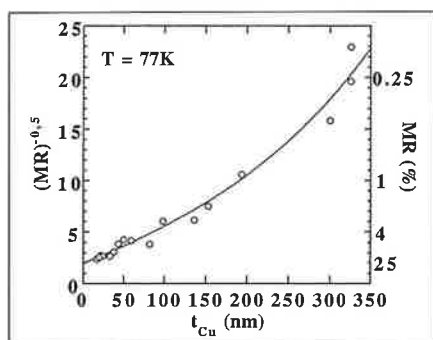


Figure 5 - Variation de l'inverse de la racine carrée de la MR, mesurée à 77K sur des multicouches Co( $t_{Co} = 8$  nm)/Cu( $t_{Cu}$ ), en fonction de l'épaisseur de la couche de Cu.

MRG décroît quasi exponentiellement avec  $t_{Cu}$  lorsque l'épaisseur de la couche de Cu est supérieure à la longueur de diffusion de spin. Cette étude permet ainsi d'estimer la longueur de diffusion de spin dans le cuivre ( $\ell_{sf}^{(Cu)} = 150 \pm 20$  nm à 77 K) [20].

Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le Co, nous avons élaboré une série d'échantillons constitués de couches de Cu d'épaisseur constante ( $t_{Cu} = 8$  nm) et de couches de Co d'épaisseur comprises entre 50 et 1 000 nm. La figure 6 représente les variations de la MRG des échantillons multicouches Co/Cu en fonction de l'épaisseur de la couche de Co. Pour des couches de Co suffisamment épaisses, la MRG varie comme l'inverse de  $t_{Co}$ , résultat en parfait accord avec le modèle théorique de Valet-Fert lorsque l'épaisseur de la couche magnétique est grande devant la longueur de diffusion de spin. Enfin, la proportionnalité entre la MRG et la longueur de diffusion de spin dans le métal magnétique (ici le cobalt) nous a permis de déterminer expérimentalement  $\ell_{sf}^{(Co)}$  ( $60 \pm 18$  nm à 77 K [19] et  $38 \pm 12$  nm à 300 K [23]).

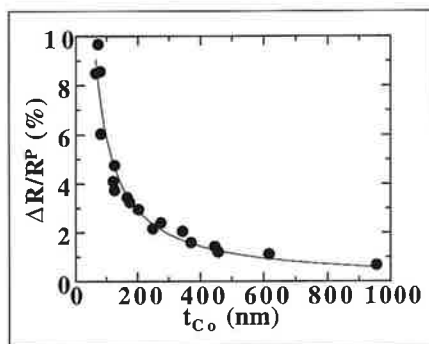


Figure 6 - Variation de la MRG, mesurée à 77K sur des multicouches Co( $t_{Co}$ )/Cu( $t_{Cu} = 8$  nm), en fonction de l'épaisseur de la couche magnétique. La courbe en trait plein est obtenue à partir du modèle Valet-Fert (cf texte).

On remarque que la dépendance en température de  $\ell_{sf}^{(Co)}$  est assez faible. En fait, la longueur de diffusion de spin est reliée au temps de relaxation spin-réseau [24]. Ce temps de relaxation est principalement affecté par l'interaction spin-orbite peu sensible à la température alors que l'interaction avec les magnons, dépendant fortement de la température, ne peut être considérée comme un mécanisme de relaxation spin-réseau et affecte donc peu  $\ell_{sf}$ . Nos résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec les modèles théoriques relatif à la dépendan-

ce en température des paramètres caractéristiques de la MRG.

Les applications de la MRG nécessitent un effet de MRG élevé à bas champ. Pour cette raison, nous avons aussi étudié les propriétés magnétorésistives de multicouches constituées d'un alliage magnétique doux ( $Ni_{80}Fe_{20}$ : Py pour Permalloy). La figure 7a représente les variations de la MRG d'une multicouche Py(12nm)/Cu(4nm). L'effet de MRG atteint 80 % à basse température, ce qui est environ 20 fois plus élevé que la MRG mesurée dans la géométrie CIP pour des épaisseurs de couche comparables. Les champs de saturation restent toutefois élevés en raison des fortes interactions dipolaires entre couches de Py. Dans le cas de couche épaisse ( $t_{Py} > 25$  nm), la MRG disparaît très rapidement, car les interactions dipolaires entre couches favorisent un arrangement parallèle des aimantations dans les couches successives, ce qui réduit nécessairement la MRG. Afin de réduire ces interactions dipolaires, nous avons imaginé une nouvelle structure constituée de fines trilocouche Py/Cu/Py séparées les unes des autres par une couche épaisse de Cu (environ 100 nm). Comme le montre la figure 7b, les champs de saturation

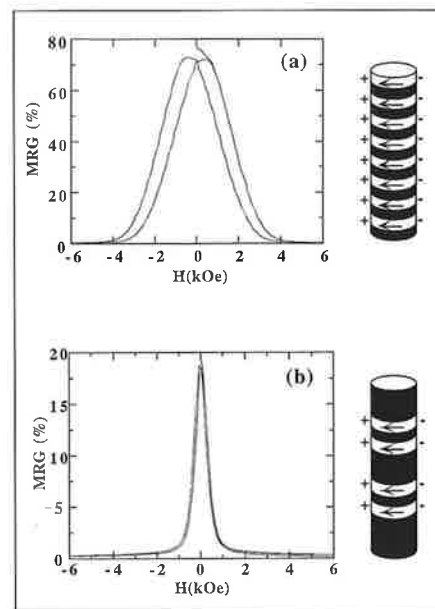


Figure 7 - MRG à 4,2K en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan des couches (a) pour une multicouche classique Py(12 nm)/Cu(4 nm) et (b) pour un système trilocouche constitué de trilocouche Py(3 nm)/Cu(10 nm)/Py(3 nm) séparées les unes des autres par une couche de 100 nm de Cu. Les pôles magnétiques localisés aux extrémités des différentes couches sont représentés pour un état saturé de l'aimantation dans la multicouche.

diminuent considérablement et l'effet de MRG reste assez élevé malgré la présence de la couche épaisse de cuivre. En fait, nous avons montré [21] que les interactions dipolaires entre couches successives de Py favorisent un arrangement antiparallèle des aimantations à champ nul et donc un effet de MRG plus élevé que dans le cas où l'arrangement des aimantations est aléatoire à champ nul. Afin d'accéder à la longueur de diffusion de spin dans le Py, nous avons élaboré une série d'échantillons constitués de fines tricouches {Py( $t_{Py} < 100$  nm)/Cu( $t_{Cu} = 10$  nm)/Py( $t_{Py} < 100$  nm)} séparées les unes des autres par une couche épaisse de cuivre ( $t_{Cu} = 100$  et  $500$  nm). La figure 8 représente les variations de la MRG des échantillons tricouches en fonction de l'épaisseur de la couche de Permalloy. Conformément au modèle Valet-Fert, la MRG varie comme l'inverse de  $t_{Py}$  lorsque  $t_{Py} \gg \ell_{sf}^{(Py)}$ . L'allure de la courbe permet de plus de déterminer expérimentalement  $\ell_{sf}^{(Py)} = (4,3 \pm 1)$  nm à 77 K [21].

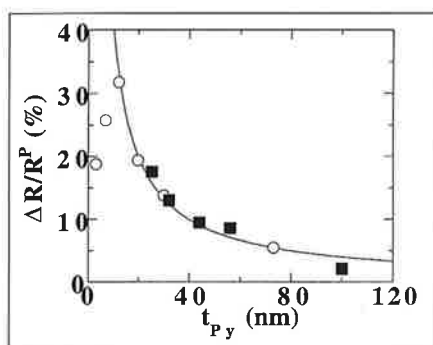


Figure 8 - Variation de la MRG, mesurée à 77K sur des systèmes constitués de fines tricouches Py( $t_{Py}$ )/Cu( $t_{Cu} = 8$  nm)/Py( $t_{Py}$ ) séparées entre elles par une couche de Cu d'épaisseur 100 nm (cercles) ou 500 nm (carrés), en fonction de l'épaisseur de la couche magnétique. La courbe en trait plein est obtenue à partir du modèle Valet-Fert (cf texte).

Nous avons ainsi démontré que les longueurs de diffusion de spin dans un métal magnétique sont bien inférieures aux longueurs de diffusion de spin dans un métal non magnétique. De plus, la longueur de diffusion de spin dans le Permalloy est très petite par rapport à la longueur de diffusion de spin dans le cobalt. Théoriquement, la longueur de diffusion de spin varie comme :

$$\ell_{sf}^{(F)} = \left( \frac{\lambda_{sf} \cdot \lambda^*}{6} \right)^{1/2}$$

où  $\lambda_{sf}$  est inversement proportionnel au temps de relaxation spin-réseau et où  $\lambda^*$  est le libre parcours moyen effectif des électrons. Il est donné par la relation :

$$\left( \frac{1}{\lambda^*} \right) = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{1}{\lambda_{\uparrow}} + \frac{1}{\lambda_{\downarrow}} \right]$$

où  $\lambda_{\uparrow(\downarrow)}$  est le libre parcours moyen des électrons de spin  $\uparrow(\downarrow)$ . Dans le Permalloy, nous avons démontré que l'asymétrie de conductivité est très importante (beaucoup plus que dans le Co), ce qui implique que le libre parcours moyen des électrons de spin minoritaire est très faible. Il en résulte un libre parcours moyen électronique effectif et une longueur de diffusion de spin très faibles.

### Applications de la MRG

L'intérêt technologique majeur de la MRG provient de la possibilité de détecter des champs magnétiques très faibles. Dans le cas de l'enregistrement magnétique, l'augmentation incessante de la capacité de stockage des supports d'enregistrement magnétique va de pair avec la réduction du volume magnétique représentant un bit d'information. Il en résulte un flux magnétique réduit, trop faible pour être détecté par des têtes de lecture inductive. Ces dernières sont progressivement remplacées par des têtes magnétorésistives plus sensibles. A ce jour, ces têtes sont généralement constituées d'un film de Permalloy dont la résistivité varie d'environ 2,5 % dans un champ magnétique de 10 Oe. Comme l'effet de MRG est supérieur typiquement d'un ordre de grandeur, des têtes de lecture beaucoup plus sensibles peuvent être obtenues avec des multicouches magnétiques. Il est possible de réaliser des têtes magnétorésistives de taille nettement réduite par rapport aux têtes inductives car elles ne nécessitent pas de bobinage. Une tête de lecture à MRG (Py/Ag) a récemment été développée par le Laboratoire d'électronique, de technologie et d'instrumentation (LETI) à Grenoble. Le champ d'utilisation des senseurs magnétiques est vaste (moteurs, transformateurs, capteurs...) et la sensibilité accrue des senseurs à MRG ouvre de nouvelles perspectives.

Enfin, la combinaison de matériaux magnétiques, isolants et semi-conducteurs au sein de dispositifs, tels les jonctions tunnels et les transistors magnétiques, a donné naissance à un nouveau domaine de recherche dénommé : « la magnétoélectronique » [7, 8].

### Propriétés magnétiques d'objets mésoscopiques

D'un point de vue fondamental, les propriétés magnétiques font apparaître des comportements spécifiques lorsque la taille du système devient comparable, voire inférieure aux longueurs caractéristiques en magnétisme, telles la longueur d'échange, la largeur des parois de domaine... Le challenge consiste à comprendre les processus d'aimantation de ces objets ainsi que la dynamique du renversement d'aimantation.

La largeur d'une paroi de domaine étant de quelques dizaines de nanomètres dans le Ni, le Co et le Fe, la gamme des diamètres de nanofils aisément accessibles (30 à 500 nm) nous a permis d'étudier une variété de comportements magnétiques allant d'un comportement monodomaine (petits diamètres) à un comportement multidomaine (grands diamètres). Dans un premier temps, nos travaux ont porté sur l'étude d'un réseau de nanofils (de 100 à 1 000 fils en transport électronique et de  $10^{+5}$  à  $10^{+8}$  fils en magnétométrie). De telles études se heurtent à des problèmes d'interprétation des résultats liés aux disparités entre fils telles que distribution de diamètres, défauts structuraux ainsi que d'éventuelles interactions entre fils. Pour s'en affranchir, il est nécessaire d'étudier un objet individuel et isolé. W. Wernsdorfer *et al.* ont effectué la première étude portant sur le renversement de l'aimantation dans des nanofils de Ni individuels et isolés déposés sur un microSQUID [5]. Cette technique reste cependant limitée aux basses températures. Un autre moyen d'étudier la configuration magnétique de nanomatériaux consiste à utiliser l'anisotropie de magnétorésistance (AMR). L'AMR conduit à une variation de la résistance lorsque l'angle entre l'aimantation et le courant est modifié. Ainsi, la variation de l'orientation de l'aimantation lors d'un cycle en champ magnétique peut être détectée en

transport électronique. Parallèlement au groupe de J.-Ph. Ansermet à l'EPFL [25], nous avons développé une technique permettant d'effectuer une mesure de résistance sur un nanofil unique. La figure 9 représente les variations de la résistance d'un nanofil de Ni en fonction du champ magnétique, appliqué à  $10^\circ$  et à  $75^\circ$  de l'axe du fil. La courbe de magnétorésistance se décompose en une variation continue de résistance qui correspond à une rotation réversible de l'aimantation, puis en un saut discret de résistance correspondant au renversement de l'aimantation. Des simulations micromagnétiques [26] indiquent que le processus de renversement d'aimantation est initié par la nucléation d'un domaine à l'extrémité du fil avant propagation jusqu'à l'autre extrémité du nanofil.

Sur la figure 9, deux sauts de résistance sont observés (cf. inset). Le premier saut correspond à la nucléation d'un domaine d'aimantation opposée à l'aimantation initiale du nanofil et à la propagation de la paroi de domaine. Cette dernière est ensuite piégée par des défauts structuraux du nanofil et un champ plus élevé doit être appliqué pour vaincre l'énergie d'ancrage de la paroi donnant lieu à un deuxième saut.

Les valeurs des champs de nucléation peuvent être analysées au regard des théories micromagnétiques. Pour un cristal monodomaine de forme cylindrique, trois modes de renversement d'aimantation peuvent être observés : la

rotation cohérente, le mode curling et le mode buckling [27]. Le mode de renversement dépend du diamètre du cylindre. Pour un rayon supérieur à un rayon critique (20 nm dans le cas du Ni), le mode curling est attendu. Dans ce cas, les champs de nucléation peuvent être calculés en fonction de l'angle existant entre le champ appliqué et l'axe du fil [28]. Ils dépendent de l'aimantation à saturation et des paramètres géométriques (forme, tailles caractéristiques) de l'échantillon étudié. La figure 10 représente les variations du champ de nucléation mesuré à la température ambiante et celles du champ de nucléation calculé à partir du modèle d'Aharoni [28]. La comparaison des deux courbes montre qu'un mode de renversement de type curling reproduit correctement la dépendance

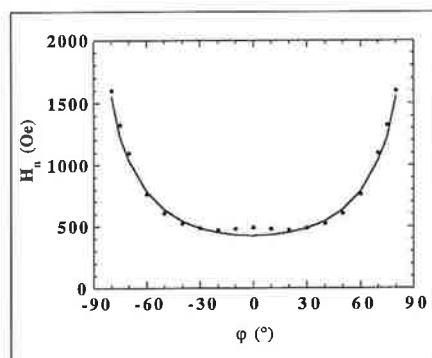


Figure 10 - Variation du champ de nucléation, mesuré à la température ambiante sur un nanofil de Ni de 75 nm de diamètre, en fonction de l'angle ( $\phi$ ) entre le champ appliqué et l'axe du fil. La courbe en trait plein est calculée à partir du modèle d'Aharoni (cf. texte).

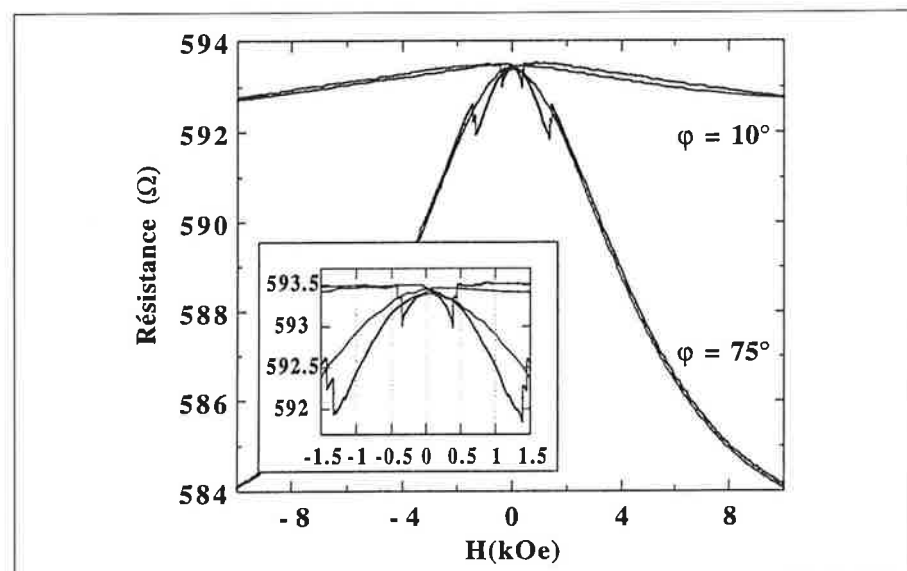


Figure 9 - Variation de la résistance d'un nanofil de Ni en fonction du champ magnétique appliqué. Les variations continues de résistance correspondent à une rotation réversible de l'aimantation ; les sauts de résistance correspondent au renversement brutal de l'aimantation.

angulaire du champ de nucléation mesuré expérimentalement. Les paramètres géométriques utilisés pour le calcul indiquent que seul un petit volume du nanofil (estimé à environ 1/65 du volume total) est à prendre en compte [29]. Ce résultat laisse penser que le renversement d'aimantation est initié dans un faible volume du nanofil de Ni, ce qui conforte les conclusions du groupe de l'EPFL [25], ainsi que celles obtenues par simulations micromagnétiques [26].

### Propriétés supraconductrices de nanofils de Pb

Des nanofils supraconducteurs de Pb peuvent être élaborés à l'intérieur des pores de telles membranes polymères. Les propriétés physiques de ces nanostructures sont très différentes de celles du matériau massif car le diamètre des nanofils ( $70 \text{ nm} < \phi < 400 \text{ nm}$ ) devient comparable à la profondeur de pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur ( $\lambda_L = 40 \text{ nm}$  pour le Pb). La figure 11 compare le diagramme de phase de nanofils de plomb de différents diamètres à celui d'un film épais de plomb. Ces résultats ont été obtenus en appliquant le champ magnétique le long de l'axe des fils ou dans le plan du film afin de s'affranchir des effets démagnétisants. Le champ critique augmente fortement lorsque le diamètre des nanofils diminue.

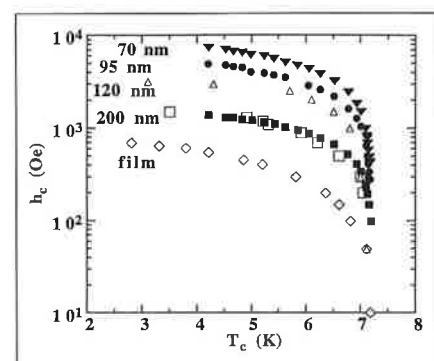


Figure 11 - Diagramme de phase d'un film épais (quelques mm) de Pb comparé aux diagrammes de phase de nanofils de Pb de différents diamètres.

Lorsque le diamètre des nanofils est comparable à  $\lambda_L$ , le champ magnétique pénètre significativement le volume des nanofils. L'induction magnétique est alors non nulle dans l'échantillon (effet Meissner incomplet), et la valeur absolue de l'aimantation est inférieure à H.

Pour un même champ appliqué, la densité d'enthalpie libre supraconductrice sous champ,  $g_s(H) = g_s(0) + k.M^2$  est alors plus faible dans le cas d'un nanofil que dans le cas d'un matériau massif. Ainsi, pour qu'un nanofil passe de l'état supraconducteur à l'état normal (*i.e.* : que la densité d'enthalpie libre supraconductrice sous champ devienne égale à la densité d'enthalpie libre de l'état normal), il est nécessaire d'appliquer un champ plus élevé que le champ critique du matériau massif [30].

Enfin, nous avons très récemment entrepris l'élaboration de nanofils multicouches Pb/Co afin d'étudier les effets de l'injection d'électrons polarisés en spin dans un matériau supraconducteur. Les variations avec la température de la résistance de multicouches Pb/Co démontrent l'existence de deux températures critiques : l'une étant caractéristique de la transition supraconductrice du Pb et l'autre étant vraisemblablement caractéristique de la transition supraconductrice induite par effet de proximité dans une partie des couches de Co [31].

### Transport électronique dans des nanofils de Bi

L'élaboration de nanofils de Bi suscite un intérêt particulier tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue appliqué. Les porteurs de charge dans le Bi (semi-métal) possèdent des libres parcours moyens et des longueurs d'onde élevés par rapport à ceux des métaux. Les nanofils de Bi constituent ainsi un matériau de choix pour l'étude d'effets de dimension dans les propriétés de transport électronique limité par la taille du système et pour l'étude du transport quantique unidimensionnel. Des nanofils de Bi sont par ailleurs susceptibles d'être utilisés dans le domaine de la conversion thermoélectrique.

Dans les semi-métaux, les variations de la résistivité avec la température dépendent à la fois des variations de la densité de porteurs et des variations de leurs mobilités. Nous avons montré que les variations de la résistance de nanofils de Bi sont compatibles avec une mobilité quasi indépendante de la température ; cette mobilité étant limitée par les processus de diffusion des porteurs sur les défauts structuraux et sur

la surface des nanofils [31]. Les variations de la résistance de nanofils de Bi sont représentées en fonction du champ magnétique à une température de 100 mK sur la *figure 12*. Le diamètre du fil est de 120 nm et le champ magnétique est appliqué le long de l'axe du fil. La résistance augmente d'abord avec le champ, elle passe par un maximum pour un champ d'environ 8 T puis diminue de façon continue. La résistance présente un maximum lorsque le libre parcours moyen électronique devient comparable au diamètre du fil. A plus haut champ, la résistance diminue car l'intensité du champ magnétique confine les électrons et les trous au centre du nanofil et réduit ainsi la diffusion des porteurs sur la surface.

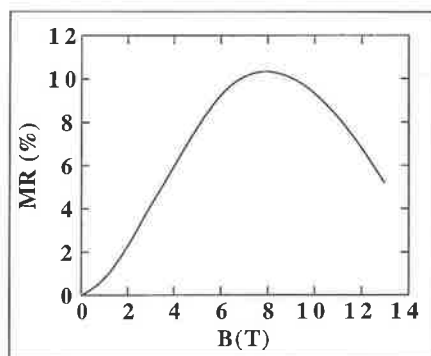


Figure 12 - Variation de la résistance de nanofils de Bi (diamètre 120 nm) enregistrée à 120 mK, en fonction du champ magnétique appliqué le long de l'axe des fils.

Les variations de la résistance de nanofils de Bi avec la température ou avec le champ magnétique démontrent l'importance des effets de taille dans les nanofils de Bi. L'absence d'effet quantique est attribuée aux imperfections cristallines des échantillons qui peuvent réduire significativement le libre parcours moyen électronique.

### Conclusion

Nous avons montré que de nombreux nanomatériaux peuvent être élaborés par dépôt électrochimique à l'intérieur des pores de taille nanométrique de matériaux hôtes (la liste n'étant pas exhaustive). Ces nanomatériaux possèdent des propriétés physiques originales liées aux dimensions sub-microniques du système. Cette méthode « template » est relativement simple à mettre en œuvre, et peu oné-

reuse, comparée aux techniques de dépôts par voies physiques combinées à la lithographie. Elle constitue ainsi une voie très prometteuse pour d'éventuelles applications.

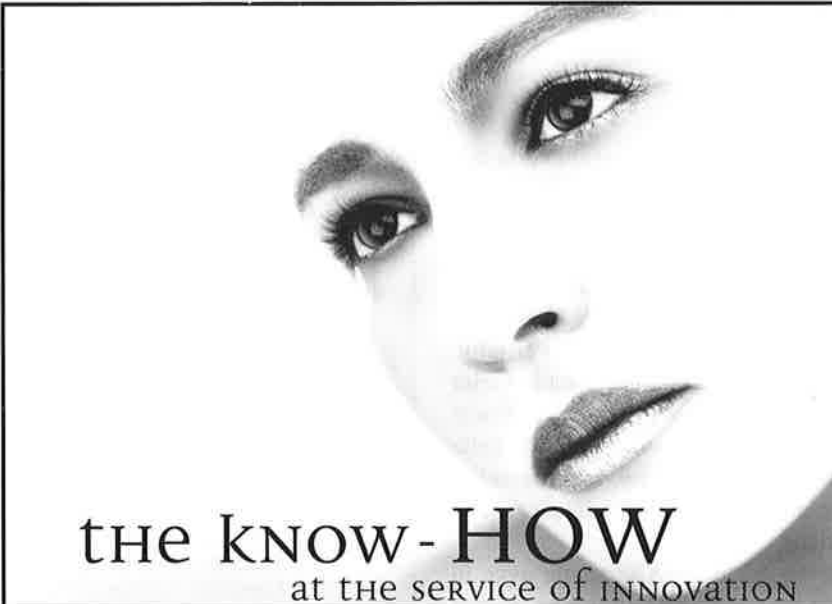
### Remerciements

Nous remercions A. Fert, K. Ounadjela, R. Legras, E. Ferain, G. Goglio, S. Pignard et A. Radulescu pour leur contribution à ces travaux.


### Références


- [1] Eigler D.M. *et al.*, *Nature*, **1990**, *344*, p. 524.
- [2] Berger S.D., Gibson J.M., Canarda R.M., Farrow R.C., Huggins H.A., Krauss J.S., Liddle J.A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, *B9*, p. 2996.
- [3] Chou S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **1997**, *B15*, p. 2897.
- [4] Vieu C., Mejias M., Carcenac F., Faini G., H. Launois, *Microelectronics Engineering*, **1997**, *35*, 253 and references therein.
- [5] Wernsdorfer W., Doudin B., Mailly D., Hasselbach K., Benoit A., Meier J., Ansermet J. P., Barbara B., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, p. 1873.
- [6] voir par exemple : Petroff *et al.*, *Phys. Rev.*, **1991**, *B 44*, p. 5355 ; Grolier *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, p. 3023 ; Fullerton *et al.*, *Phys. Rev.*, **1993**, *B 48*, p. 15755 ; Mosca *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.*, **1994**, *94*, L1 ; Parkin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1994**, *72*, p. 3718.
- [7] Prinz G. A., *Physics Today*, **April 1995**, p. 58.
- [8] Johnson M., *Science*, **1993**, *260*, p. 320.
- [9] Miranda R., Alvarez J., Vasquez De Parga A.L., *La Recherche*, **1995**, *26*, p. 42.
- [10] Chou S., *Proceedings of the IEEE*, **1997**, *85*, p. 652.
- [11] Whitney T.M., Jiang J.S., Searson P., Chien C., *Science*, **1993**, *261*, p. 1316.
- [12] Martin C.R., *Science*, **1994**, *266*, p. 1961.
- [13] Piroux L., George J.M., Despres J.F., Leroy C., Ferain E., Legras R., Ounadjela K., Fert A., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *65*, p. 2484.
- [14] Duvail J.L., Dubois S., Piroux L., Vaurès A., Fert A., Adam D., Champagne M., Rousseaux F., Decanini D., *J. of Appl. Phys.*, **1998**, *84*, p. 6359.
- [15] Ferain E., Legras R., *Nucl. Instrum. Methods B*, **1997**, *131*, p. 97 and refs therein.
- [16] Maurice J.L., Imhoff D., Etienne P., Durand O., Dubois S., Piroux L., Galtier P., Fert A., *J. Magn. Magn. Mat.*, **1998**, *184*, p. 1.
- [17] voir par exemple : Barthélémy A., Fert A., Morel R., Steren L., *Physics World*, **Nov. 1994**, p. 34.
- [18] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuset G., Friedrich A., Chazeles J., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, *61*, p. 2472.

- [19] Parkin S.S.P., *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, p. 512.
- [20] Piraux L., Dubois S., Fert A., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **1996**, *159*, p. L287-L292.
- [21] Dubois S., Piraux L., George J.M., Ounadjela K., Duvail J.L., Fert A., *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, p. 477.
- [22] Valet T., Fert A., *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, p. 7099.
- [23] Piraux L., Dubois S., Fert A., Béliard L., *Eur. Phys. J.*, **1998**, *B4*, p. 413.
- [24] Fert A., Duvail J.L., Valet T., *Phys. Rev. B*, **1995**, *52*, p. 6513.
- [25] Wegrowe J.E., Kelly D., Franck A., Gilbert S.E., Ansermet J.P., *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, *82*, p. 3681.
- [26] Ferré R., Ounadjela K., George J.M., Piraux L., Dubois S., *Phys. Rev. B*, **1997**, *56*, p. 14066.
- [27] Aharoni A., *Introduction to the theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1996**, and reference therein.
- [28] Aharoni A., *J. Appl. Phys.*, **1997**, *82*, p. 1281.
- [29] Pignard S., Goglio G., Radulescu A., Piraux L., Dubois S., Declémy A., Duvail J.L., *J. Appl. Phys.*, **2000**, *87*, p. 824.
- [30] Dubois S., Michel A., Eymery J.P., Duvail J.L., Piraux L., *J. of Mat. Res.*, **1999**, *14*, p. 665.
- [31] Piraux L., Demoustier-Champagne S., Dubois S., Duvail J.L., Ferain E., Radulescu A., *J. of Mat. Res.*, **1999**, *14*, p. 3042.



the know-HOW  
at the service of INNOVATION

ACTIVE  INGREDIENTS AND ADVANCED  
CONCEPTS FOR THE COSMETIC INDUSTRY :

ANTI-AGING, VITALIZATION, 


WHITENING, SEBUM REGULATION,

FIRMING, PROTECTION,

ANTI-HAIR LOSS, ANTI-WRINKLE,

SOOTHING, TANNING

...AND A LOT MORE!

  
LABORATOIRES  
SÉROBIOLOGIQUES  
Member of CIGNIS.

LABORATOIRES SÉROBIOLOGIQUES S.A.  
3, RUE DE SEICHAMPS - F-54425 PULNOY (FRANCE)  
PHONE : (33) 3 83 29 97 91 - FAX : (33) 3 83 29 98 65