

Sommaire.

Introduction générale..........**1**

Chapitre I : Introduction bibliographique..........**5**

Introduction

1. Application visée.....	5
1.1) Généralités sur les inducteurs.....	5
1.2) Choix du matériau, mise en forme.....	11
2. Synthèse et organisation de nanoparticules magnétiques.....	16
2.1) Synthèse de particules magnétiques monométalliques.....	17
2.2) Synthèse de particules magnétiques bi- ou polymétalliques.....	24
3. Assemblage de nanoparticules.....	31
3.1) Monodispersité des nanoparticules.....	32
3.2) Techniques d'organisation.....	33
4. Conclusion.....	37

Références bibliographiques

Chapitre II : Synthèse et caractérisation du matériau..........**45**

Introduction

1. Mise au point de la synthèse.....	45
1.1) Essais préliminaires.....	45
1.2) Optimisation de la synthèse, rôle de la température.....	49
2. Affinement des conditions de synthèse.....	53
2.1) Modification du précurseur.....	53
2.2) Influence des ligands.....	57
3. Caractérisation du matériau.....	61
3.1) Structure interne des particules	61

3.2)	Organisation des particules	66
3.3)	Etude des propriétés magnétiques et de la stabilité à l'air du matériau.....	70
4.	Conclusion.....	74

Références bibliographiques

Chapitre III : Optimisation du matériau.....79

Introduction

1.	<i>Obtention de l'alliage ordonné.....</i>	79
2.	<i>Résultats et discussion</i>	82
2.1)	Résultats	82
2.2)	Etude structurale	84
2.3)	Propriétés physiques.....	89
3.	<i>Isolation des particules.....</i>	94
3.1)	Enrobage des particules recuites.....	94
3.2)	Enrobage des particules non recuites par une couche de silice.....	96
4.	<i>Conclusion.....</i>	100

Références bibliographiques

Chapitre VI : Mesures physiques.....105

Introduction

1.	<i>Transport et magnétorésistance.....</i>	105
1.1)	Introduction.....	105
2.1)	Résultats obtenus.....	115
2.	<i>Mesures de radiofréquence.....</i>	123
2.4)	Principes des mesures radiofréquences	123
2.5)	Les méthodes de caractérisation utilisées	125
2.6)	Résultats des mesures	126
3.	<i>Conclusion.....</i>	133

Références bibliographiques

Conclusion générale.....	137
Partie expérimentale.....	139
Annexes	
<i>Annexe 1 : Propriétés magnétiques de particules ferromagnétiques</i>	159
<i>Annexe 2 : WAXS.....</i>	177
<i>Annexe 3 : Etude par XAFS (EXAFS et XANES).....</i>	185
<i>Annexe 4 : Microscopie électronique.....</i>	197

Introduction générale.

Une très grande activité de recherche est actuellement menée afin de synthétiser des nanoparticules magnétiques organisées en réseaux denses. Le matériau ainsi obtenu pourrait trouver des applications dans de nombreux domaines, comme la microélectronique, l'optoélectronique voire la spintronique, selon du type de particules utilisées. La fabrication d'inducteurs planaires à très hautes fréquences et basse consommation est particulièrement intéressante pour le développement de la téléphonie mobile de nouvelle génération. Des modèles théoriques récents ont montré qu'une amélioration significative des performances de tels composants peut être réalisée grâce à la présence autour des lignes de l'inducteur d'un dépôt en couche mince d'un matériau magnétique relativement doux, avec un caractère diélectrique, présentant une perméabilité élevée et une fréquence de résonance au-delà de la fréquence d'utilisation (2.5GHz). Toutes ces propriétés pourraient être théoriquement atteintes grâce à un matériau nanostructuré, constitué de nanoparticules ferromagnétiques à température ambiante, monodisperses, auto-organisées en super-réseaux et électriquement isolées entre elles.

Le but de ce travail est de synthétiser ce type de matériau par co-décomposition de précurseurs organométalliques en présence d'agents stabilisants dans des conditions relativement douces. Le matériau obtenu devra, de plus, être stable à l'air et présenter des propriétés magnétiques satisfaisantes, c'est-à-dire une aimantation à saturation élevée et une faible anisotropie. Enfin, des mesures de radio-fréquence devront être menées afin de déterminer si le matériau convient pour une application à haute fréquence.

Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres auxquels s'ajoutent une partie expérimentale et des annexes. Après un rappel sur les propriétés d'un inducteur, le cahier des charges auquel doit répondre le matériau cible est détaillé dans le premier chapitre de ce manuscrit. En découle la définition du matériau idéal et les propriétés qu'il doit présenter. Un point bibliographique sur la synthèse chimique de nanoparticules magnétiques constitue la deuxième partie du premier chapitre.

La synthèse du matériau cible est abordée dans le deuxième chapitre. Il s'agit de nanosphères de Fer/Cobalt, dans un rapport atomique précis. Après avoir optimisé la synthèse (choix des précurseurs, de la température de décomposition, des ligands), les nanomatériaux

Introduction générale.

correspondant le plus à l'application sont isolés. L'étude structurale et magnétique de ces matériaux est réalisée et les résultats obtenus montrent qu'une étape d'optimisation du matériau est nécessaire. Celle-ci fait l'objet du troisième chapitre de ce travail.

Dans le troisième chapitre, les matériaux issus de la synthèse chimique subissent un certain nombre de traitements, physiques ou chimiques, afin de se rapprocher le plus possible des propriétés visées. De manière à obtenir un alliage de Fer/Cobalt et non une structure ségrégée, nous effectuons tout d'abord un traitement thermique sur les cristaux de particules. Des études structurales et magnétiques sur l'influence de la température de recuit ont alors été menées. Dans un deuxième temps, une étape d'enrobage des nanoparticules par une gangue de silice a été réalisée, afin de créer une couche protectrice et diélectrique entre les particules. Ces traitements permettraient au matériau de présenter l'ensemble des propriétés requises pour l'application en tant qu'inducteur.

Dans le dernier chapitre expérimental, une série de mesures physiques vient compléter la caractérisation du matériau. Tout d'abord, des mesures de transport et de magnétorésistance ont été réalisées sur les super-cristaux de particules. D'autre part, des mesures en radio-fréquence ont été menées afin de valider la pertinence de notre matériau pour l'application en tant qu'inducteur.

Chapitre I: Introduction bibliographique.

I. APPLICATION VISEE.....	5
I.1. Généralités sur les inducteurs.....	5
I.1.1. L'induction électromagnétique.....	7
I.1.2. La résonance ferromagnétique.....	7
I.1.3. Effet combiné de l'induction électromagnétique et de la résonance ferromagnétique.....	9
I.2. Choix du matériau, mise en forme.....	11
I.2.1. Choix du matériau.....	11
I.2.2. Choix des particules : taille, forme, organisation, ligands.....	14
II. SYNTHESE ET ORGANISATION DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES.....	16
II.1. Synthèse de particules magnétiques monométalliques	17
II.1.1. Cas des particules de cobalt.....	17
II.1.2. Cas des particules de fer et de nickel.....	22
II.2. Synthèse de particules magnétiques bi- ou polymétalliques	24
II.2.1. Synthèse de nanoparticules magnétiques bimétalliques d'alliage	24
II.2.1.1 Synthèse de nanoparticules de fer / platine.....	25
II.2.1.2 Synthèse de particules de cobalt / platine	27
II.2.1.3 Synthèse de particules de fer / cobalt.....	28
II.2.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques bimétalliques de type cœur / coquille	30
III. ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES	31
III.1. Monodispersité des nanoparticules	32
III.2. Techniques d'organisation.....	33
IV. CONCLUSION.....	37

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un contrat CIFRE en collaboration avec la société Freescale Semiconductor. Dans ce chapitre, je présenterai dans un premier temps l'application visée et détaillerai le cahier des charges à respecter pour la synthèse du matériau cible. Dans un deuxième temps, j'exposerai l'état de l'art concernant la synthèse et la caractérisation d'un tel matériau. Finalement, je conclurai sur la façon dont j'ai d'abordé le sujet et présenterai les chapitres suivants.

I. APPLICATION VISEE

L'un des défis actuels de l'industrie microélectronique et en particulier de Freescale Semiconductor est de réduire les dimensions et d'améliorer les performances d'éléments passifs tels que les inducteurs et les transformateurs intégrés travaillant dans des gammes de fréquences supérieures à 2 GHz. Le projet Freescale semi-conductors, "Magnetic Materials for Radio Frequency Applications" dans lequel s'inscrit dans cette thèse entre dans cette problématique.

Les applications potentielles pourront aussi concerner le blindage vis-à-vis de signaux radiofréquences. De plus, une transposition des méthodes à des matériaux très anisotropes pourrait mener à des applications pour l'enregistrement magnétique.

I.1. Généralités sur les inducteurs

Un inducteur est un composant électronique passif. Il est généralement constitué d'un fil électrique bobiné autour d'un élément magnétique dessiné à augmenter la valeur l'induction,. (Figure I-1). Dans le cas, d'une bobine simple, sans élément magnétique, l'inductance est donnée par la relation $L_0 = (\mu_0 N^2 A) / l$ où μ_0 est la perméabilité de l'air, N le nombre de tours de la spirale, A la largeur de spirale et l la longueur de l'inducteur. Ces grandeurs sont représentées sur la figure suivante.

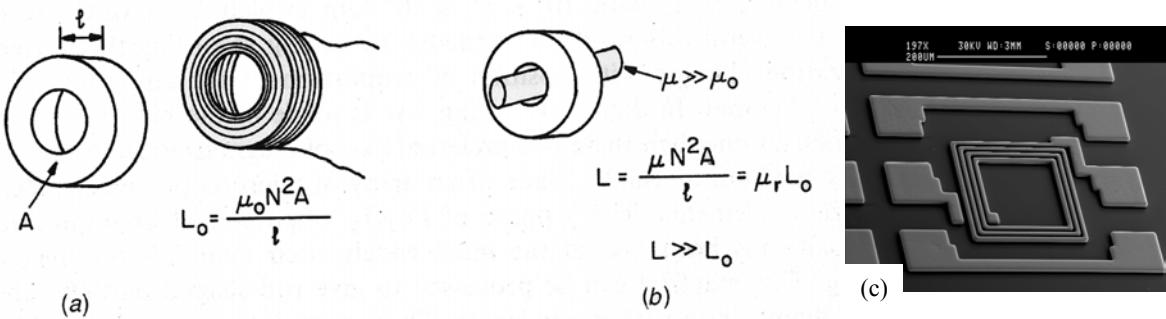


Figure I- 1 : a) Inducteur classique; b) inducteur en présence d'un matériau magnétique ;c) photo d'une série d'inducteurs utilisés en microélectronique.

Lorsqu'un matériau magnétique de forte perméabilité est introduit à l'intérieur de l'inducteur (Figure I-1-b), la valeur de l'inductance est augmentée d'un facteur μ correspondant à la perméabilité magnétique du matériau. Dans le cas des inducteurs utilisés en microélectronique (Figure I-1-c), un effet similaire peut être obtenu en recouvrant les spires d'un inducteur planaire par un matériau magnétique. Pour un inducteur donné, il sera donc possible d'augmenter la valeur de l'inductance ou, à inductance constante, de diminuer la taille du dispositif, permettant ainsi de réduire la résistance série et la capacitance parasite du dispositif.

Le but de ce travail est de synthétiser un matériau magnétique adapté à une utilisation dans des inducteurs radiofréquences en microélectronique, de le caractériser et de tester son efficacité sur des inductances.

La perméabilité initiale du matériau est définie par :

$$\mu_i = \frac{M_s}{H_k} + 1 \quad \text{Eq.I-1}$$

où M_s représente l'aimantation à saturation du matériau et H_k le champ d'anisotropie.

La perméabilité d'un matériau magnétique dépend néanmoins de la fréquence du signal électromagnétique extérieur qui le sollicitera. Les deux phénomènes responsables de cette dépendance sont l'induction électromagnétique et la résonance ferromagnétique^[1].

I.1.1. L'induction électromagnétique.

L'induction électromagnétique est un phénomène créé par l'induction de courants dans le matériau lorsqu'il est placé dans un champ magnétique oscillant. Ces courants, appelés courants de Foucault, écrivent le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Pour cette raison, le champ magnétique ne pénètre dans le matériau que sur une épaisseur caractéristique δ , appelée épaisseur de peau. Ce paramètre est relié à la résistivité ρ et à la perméabilité intrinsèque μ_i du matériau par :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu_i}} \quad \text{Eq.I-2}$$

avec $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$, la perméabilité du vide.

La perméabilité effective μ_e due à l'induction électromagnétique est obtenue en moyennant le champ magnétique ayant pénétré sur l'épaisseur d du matériau. Ceci mène aux expressions des parties réelles et imaginaires de μ_e avec $\mu_e=\mu'_e-i\mu''_e$:

$$\mu'_e = \frac{\mu_i}{\beta} \frac{\sinh \beta + \sin \beta}{\cosh \beta + \cos \beta} \quad \text{Eq.I-3}$$

et

$$\mu''_e = \frac{\mu_i}{\beta} \frac{\sinh \beta - \sin \beta}{\cosh \beta + \cos \beta} \quad \text{Eq.I-4}$$

où β est défini comme d/δ .^[2]

I.1.2. La résonance ferromagnétique

La résonance ferromagnétique est un effet résonant consistant en l'excitation de la précession du moment magnétique autour de sa position d'équilibre par un champ magnétique hyperfréquence.

L'application d'un champ alternatif \mathbf{h} perpendiculaire au champ statique \mathbf{H} , entraîne la précession du moment magnétique. Lorsque la pulsation de ce champ \mathbf{h} est identique à celle de la précession du moment magnétique, le système entre en résonance et l'absorption d'énergie par le matériau est maximale. La fréquence de résonance ferromagnétique (FMR) est déterminée par le champ magnétique local vu par les spins.

Chap.I - Introduction bibliographique

Elle est reliée à l'anisotropie (Hk) et à l'aimantation à saturation (Ms). Dans le cas d'un film mince, on a la relation suivante :

$$f_{res} = 2\pi\gamma\sqrt{H_k 4\pi Ms} \quad \text{Eq.I-5}$$

où γ est la constante gyromagnétique ($2\pi\gamma=2,8\text{MHz/Oe}$).^[3]

La fréquence de résonance est une grandeur intrinsèque du matériau.

Les valeurs de Hk, Ms et de la fréquence de résonance ferromagnétique f_{res} sont résumées dans le tableau suivant pour les éléments fer, cobalt et nickel.

	$Ms \cdot 10^4 \text{ Oe}$	Hk (Oe)	μ_i	$f_{res} (\text{GHz})$
Fer	2,1	560	39	9,8
Cobalt	1,8	5700	4,2	28
Nickel	0,6	53	2700	1,6

Tableau I- 1 : Valeurs caractéristiques des éléments Fe, Co, Ni.

Dans le cas d'une couche mince, et dans le cas de l'approximation : 1) d'un champ appliqué faible devant le champ d'anisotropie ; 2) d'un champ d'anisotropie petit devant l'aimantation à saturation, on peut calculer les contributions réelles et imaginaires de la perméabilité relative μ_f due à la résonance ferromagnétique avec $\mu_f=\mu'_f-i\mu''_f$:

$$\mu_f' = \mu_0^2 Ms^2 \frac{2\mu_0 Ku - \frac{\omega^2}{\gamma^2}}{\left[2\mu_0 Ku - \frac{\omega^2}{\gamma^2}\right]^2 + \left[\frac{\omega}{\gamma} \alpha \mu_0 Ms\right]^2} + 1 \quad \text{Eq.I-6}$$

$$\mu_f'' = \frac{\omega}{\gamma} \alpha \mu_0 Ms \frac{\mu_0^2 Ms^2 + \frac{\omega^2}{\gamma^2}}{\left[2\mu_0 Ku - \frac{\omega^2}{\gamma^2}\right]^2 + \left[\frac{\omega}{\gamma} \alpha \mu_0 Ms\right]^2} \quad \text{Eq.I-7}$$

où α est le facteur d'amortissement et Ku la constante d'anisotropie du matériau.^[1]

I.1.3. Effet combiné de l'induction électromagnétique et de la résonance ferromagnétique.

L'expression de la perméabilité relative prenant en compte les effets combinés de l'induction électromagnétique et de résonance ferromagnétique est obtenue en substituant la perméabilité complexe μ_f (Eq.I-6, Eq.I-7) à μ_i dans les équations I-3 et I-4.

L'optimisation des matériaux en vue de leur utilisation à très hautes fréquences ($>GHz$), ce qui est le cas pour les inducteurs, est le fruit de beaucoup d'attentions dans la littérature. A ces fréquences élevées, le facteur limitant est la fréquence de résonance. Celle-ci est ainsi considérée comme la fréquence maximale à laquelle un matériau peut être utilisé comme inducteur.^[4, 5] Une faible fréquence de résonance peut être causée soit par une trop basse résistivité, soit par une aimantation à saturation faible et/ou une trop faible anisotropie tel qu'il est observé dans certaines ferrites où la fréquence de résonance ne dépasse pas la centaine de mégahertz.

De nombreux travaux concernent l'étude d'alliages métalliques sous forme de films minces, généralement déposés par sputter deposition puis recuits pour augmenter la cristallinité du film. Ainsi le groupe de Roozeboom présente les caractéristiques d'un film mince de Fe-Hf-O présentant une forte résistivité.^[1] Ils observent une FMR à 10^7 Hz pour un film de 10,9 μm . Jin et al. expliquent la FMR élevée (2 GHz) de leur film de Fe-Cr-Ta-N par sa forte aimantation à saturation. Le groupe de Klemmer étudie quant à lui la réponse de la perméabilité de films minces de $Ni_{78}Fe_{19}Mo_3$ en fonction de la fréquence (100 MHz-3GHz) et de l'intensité du champ appliqué (0-100 Oe). Ils obtiennent des FMR croissantes avec l'intensité du champ appliqué, mais ne dépassant pas 2 GHz.^[5] Le même groupe remarque que pour des fréquences inférieures à la FMR, la partie imaginaire de la perméabilité de films minces de Fe-Co-B est plus importante que prévue.^[4] Leurs calculs montrent que l'amplitude des pertes est trop importante pour n'être due qu'à des pertes par courant de Foucault classiques. En remarquant qu'un excès de pertes par courants de Foucault dans des matériaux métalliques amorphes est souvent expliqué comme étant le résultat de la présence de parois de domaines présents dans le matériau ils supposent que le même genre de phénomène se produit dans le cas de leur matériau magnétique. Cette dernière remarque a orienté les recherches vers des matériaux limitant

Chap.I - Introduction bibliographique

les pertes par courant de Foucault dus aux domaines magnétiques. Il est donc souhaitable de réduire la taille des objets magnétiques pour éviter la présence de parois de domaines.

Lorsque l'on réduit la taille d'un matériau jusqu'à obtenir des grains nanométriques, il existe une taille limite à partir de laquelle, la création d'une paroi de domaine coûte plus d'énergie que le gain apporté par l'apparition d'un nouveau domaine magnétique. Dans ce cas, le système va rester dans une configuration monodomaine. Pour des particules sphériques, le rayon limite est donné par la loi suivante :

$$r_C = 9.F_p / 8\pi.M_S^2 \quad \text{Eq.I-8}$$

où F_p est l'énergie de paroi et M_S l'aimantation à saturation du matériau.

Ce rayon est une grandeur caractéristique du matériau. Le tableau 1-1 donne les valeurs du diamètre critique ($D_c = r_c * 2$) pour différents métaux.

Métal	Diamètre critique (en nm)
Fer	14
Cobalt	70
Nickel	55

Tableau 1-2 : Diamètre critique de particules monodomains selon le métal

Nous voyons sur la figure I-2 que, pour des particules avec un rayon plus petit que 100 nm, la chute de perméabilité due aux courants de Foucault est repoussée au-delà de 10 GHz.

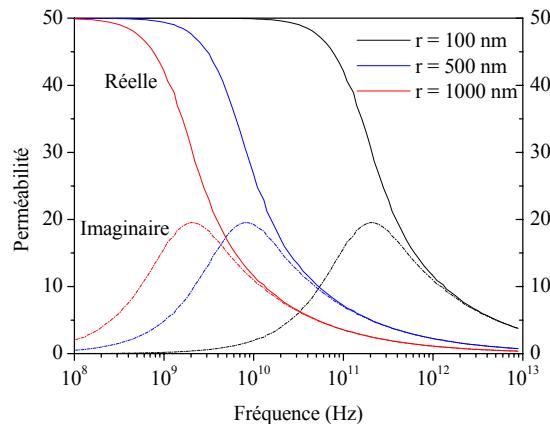


Figure I- 2 : Evolution de la perméabilité en fonction de la fréquence.^[6]

Chap.I - Introduction bibliographique

Ainsi, l'utilisation de particules monodomaines de taille nanométrique permet-elle de minimiser les pertes par courant de Foucault. De plus, pour conserver le bénéfice de cette taille nanométrique et éviter l'apparition de courants de Foucault par conduction entre les particules, le matériau doit être globalement isolant, c'est-à-dire qu'il ne doit pas exister de contact électrique entre les nanoparticules métalliques.

Le groupe de F. Fiévet aborde la synthèse de particules de taille micrométrique ou sub-micronique magnétiques (CoNi, CoPt, FeCo, FeCoNi, FeNi) diluées dans une matrice diélectrique ou traitées de façon à enrober les particules d'une couche isolante.^[7]
^[8] Ils observent que la FMR dépend beaucoup de la taille des particules et que des modes résonnantes apparaissent au dessus d'une taille critique. Cependant la dilution du matériau magnétique dans une matrice diélectrique entraîne une chute de Ms et donc ne permet pas d'atteindre des FMR élevées.(pas du tout, ça fait chuter mu pas le FMR qui est intrinsèque aux nanoparticules)

Ainsi, l'utilisation d'un matériau magnétique sous forme nanoparticulaire présentant une fréquence de résonance supérieure à 3GHz semble représenter une bonne solution pour l'intégration d'inducteurs fonctionnant dans le domaine des radiofréquences. Nous allons maintenant essayer de déterminer le type de matériau que nous devrons utiliser et pour quelle mise en forme opter pour obtenir une efficacité optimale.

I.2. Choix du matériau, mise en forme.

I.2.1. Choix du matériau

Comme nous l'avons vu précédemment, le matériau cible devra vérifier les deux propriétés suivantes :

- posséder une perméabilité élevée,
- avoir une fréquence de résonance supérieure à la fréquence d'utilisation de l'inducteur (2.5GHz).

Considérant les deux formules :

$$\text{Eq.I-1} \quad \mu_i = \frac{Ms}{Hk} + 1 \quad \text{et}$$

$$\text{Eq.I-5} \quad f_{res} = 2\pi\gamma\sqrt{H_k 4\pi Ms}$$

nous pouvons conclure que :

- afin d'avoir une valeur de μ élevée, nous devons choisir des nanoparticules possédant une forte aimantation à saturation ce qui repoussera en même temps la résonance ferromagnétique vers les hautes fréquences,
- en ce qui concerne l'anisotropie, il faudra trouver un compromis afin de garantir une valeur de μ élevée tout en repoussant la résonance ferromagnétique au-delà de 3GHz.

La figure I-3 montre que l'alliage Fer / Cobalt est l'un de ceux qui présente le moment magnétique le plus fort.

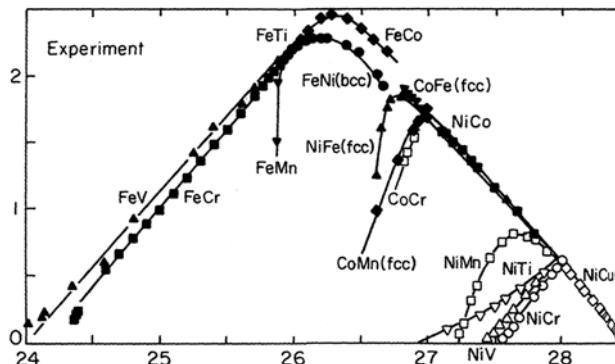


Figure I-3 : moment magnétique de l'alliage (μ_B/at) en fonction du nombre d'électrons par atome.^[6]

Par ailleurs, la figure I-4 montre l'évolution de l'aimantation à saturation et du champ d'anisotropie en fonction de la composition de l'alliage fer / cobalt. Nous pouvons remarquer que la valeur la plus élevée de Ms est obtenue pour une composition de l'alliage pouvant varier entre 50 et 60% de fer ($Ms = 2,45\text{T}$). Par ailleurs, un champ d'anisotropie minimum sera obtenu pour 40% de cobalt dans l'alliage.

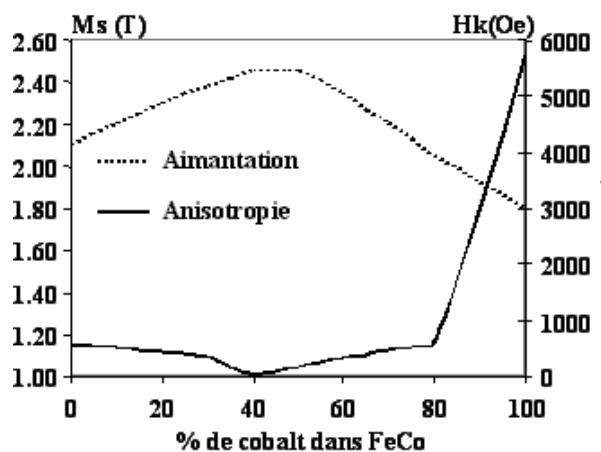


Figure I-4 : Evolution de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie pour des alliages Fer / Cobalt en fonction du pourcentage de cobalt dans l'alliage.^[6]

La figure I-5 représente l'évolution théorique de la perméabilité μ et de la fréquence de résonance ferromagnétique en fonction du pourcentage de cobalt dans l'alliage Fe / Co.

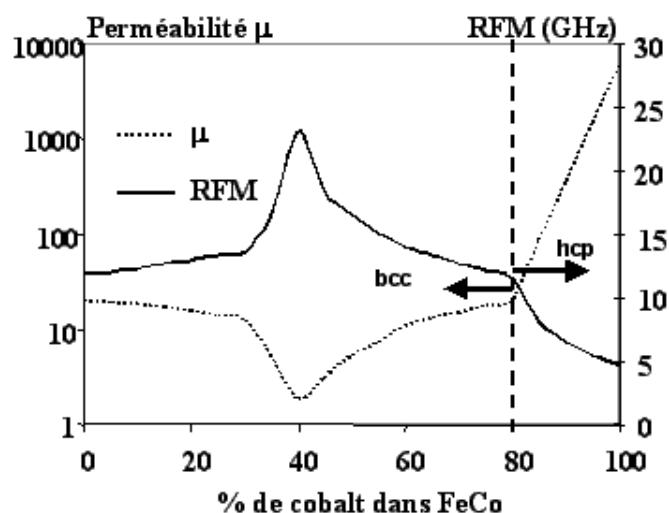


Figure I- 5: évolution de la perméabilité et de la résonance ferromagnétique en fonction de la composition d'un alliage fer / cobalt.^[6]

Pour une composition contenant entre 40% et 50% de cobalt la fréquence de résonance est située au-delà de 15GHz, pour une valeur de μ convenable.

Ainsi, le matériau idéal est-il théoriquement un matériau diélectrique composé de nanoparticules d'alliage fer/cobalt avec une composition voisine de $\text{Fe}_{0,5-0,6}\text{Co}_{0,4-0,5}$.

I.2.2. Choix des particules : taille, forme, organisation, ligands

Afin de choisir la forme sous laquelle les particules doivent être utilisées, nous nous sommes intéressés à l'effet que pouvait avoir la forme des nanoparticules ainsi que la fraction volumique de nanoparticules sur la perméabilité effective du matériau et sur la fréquence d'apparition de la résonance ferromagnétique.

La figure I-6 montre que pour avoir une perméabilité μ au moins égale à 10, nous devons travailler avec des fractions volumiques en nanoparticules proches de 50%. La variation acceptable est faible car un écart de 10% entre 45 et 55 % de fraction volumique induit une variation de μ de 3 à 18. De plus, la forme sphérique donne les valeurs de μ les plus élevées due à l'élimination des champs démagnétisant qui augmentent l'anisotropie effective

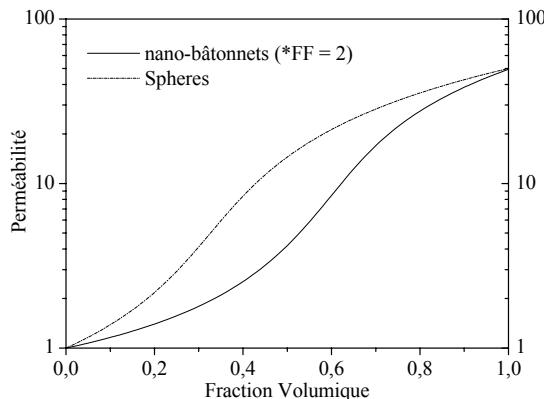


Figure I- 6 : évolution de la perméabilité effective en fonction de la fraction volumique pour des sphères et pour des nano-bâtonnets selon l'approximation de Brugeman.^[9]

*FF est défini comme le facteur de forme d'un nano-bâtonnet (rapport longueur / diamètre).

En terme de résonance ferromagnétique, nous pouvons voir sur la figure I-7 que le fait de travailler entre 45 et 55% de fraction volumique permet au matériau d'adopter une

configuration de film mince (ref Kittel) et ainsi de repousser la résonance ferromagnétique entre 10 et 18 GHz. Encore une fois, des nanoparticules de forme sphérique déposées en film mince semblent convenir.

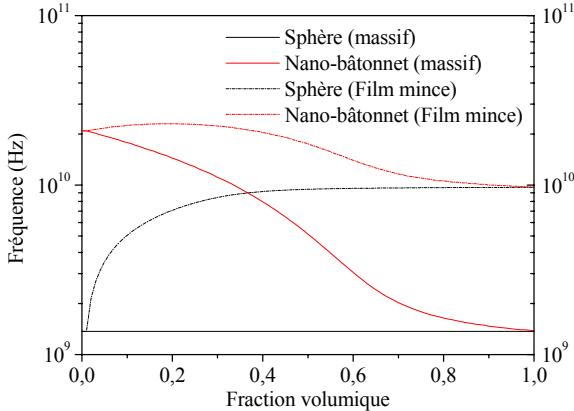


Figure I- 7: évolution de la résonance ferromagnétique en fonction de la fraction volumique de nanoparticules pour des sphères et des nano-bâtonnets.^[9]

Les nanoparticules cibles pour cette application seront donc finalement des nanoparticules de fer/cobalt, ferromagnétiques à température ambiante, avec une composition voisine de $\text{Fe}_{0,5-0,6}\text{Co}_{0,4-0,5}$. De plus, une fois synthétisées, ces particules devront être organisées en réseaux denses pour avoir une fraction volumique maximale.

Nous allons à présent faire un point sur l'état de l'art sur la synthèse et la caractérisation de nanoparticules magnétiques, et plus particulièrement sur les particules d'alliage fer-cobalt, ainsi que sur l'organisation de ces particules en réseau 2D ou 3D.

II. SYNTHESE ET ORGANISATION DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES.

Motivés par leurs nombreuses applications possibles, dans des domaines aussi variés que la biologie (conception de nanoparticules magnétiques pour le diagnostic et la thérapie médicale...^[10]), la chimie (nanoparticules métalliques présentant une surface sans impuretés pour la catalyse...^[11]), l'optique (nanoparticules de semi-conducteurs pour effet laser dans le bleu avec des nanobatonnets de ZnO orientés ...^[12]), l'informatique, la microélectronique, les travaux concernant la synthèse de nanoparticules, leur mise en forme et l'étude de leur propriétés se sont multipliés dans la littérature ces dernières années.

Les matériaux magnétiques, en particulier, font l'objet d'une recherche intensive. En effet, les matériaux magnétiques durs tels que FePt ($K_u \approx 7.10^6$ J/m³) ou SmCo₅ ($K_u \approx 2.10^7$ J/m³) sous forme de nanoparticules, ferromagnétiques à température ambiante, monodomains et isolées électriquement, pourraient idéalement se comporter comme une unité haute densité de stockage de l'information où chaque particule formerait un bit.^[13] Si l'on peut, de plus, organiser les particules, ce système peut représenter une densité de stockage atteignant plusieurs Tbit/in². Les matériaux magnétiques doux, tels que FeNi ($K_u \approx 3.10^3$ J/m³) ou FeCo ($K_u \approx 1.5.10^5$ J/m³), pourraient trouver une application dans le domaine de l'écrantage électro-magnétique ou pour l'intégration de composés passifs (inducteurs, transformateurs...).

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules sont présentées dans la littérature. Elles se décomposent en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques.

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Ces méthodes, comme le RF magnetron sputter deposition^[14-16] ou l'électrodéposition^[17] sont lourdes et souvent coûteuses. De plus les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersité en taille et en forme.

Chap.I - Introduction bibliographique

Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules. Elles sont assez variées et généralement faciles de mise en œuvre. Les méthodes les plus courantes sont la réduction de sels métalliques par des techniques chimiques^[18-20] ou électrochimiques^[21], la photo-réduction de sels métalliques^[22] ainsi que la décomposition de complexes organométalliques.^[23]

Dans ce qui suit, je développerai plus particulièrement les avancés récentes concernant la synthèse de nanoparticules magnétiques par les méthodes de réductions chimiques ainsi que par les méthodes de la chimie organométallique. Ces particules peuvent être mono- (Fe, Co, Ni...) ou poly-métalliques (FePt, CoPt...) et dans ce cas il peut s'agir de particules d'alliage, ou de particules présentant une structure ségrégée du type cœur-coquille. L'efficacité de la technique utilisée pourra être mesurée par la qualité du contrôle de la taille obtenue, par la qualité cristalline et la morphologie des nanoparticules ainsi que par la qualité de l'état de surface des nanoparticules. Enfin, l'auto assemblage en superstructures est une problématique sur laquelle je m'attarderai plus particulièrement.^[24] Lorsqu'elles seront présentées, je rapporterai les principales propriétés magnétiques.

II.1. Synthèse de particules magnétiques monométalliques

II.1.1. Cas des particules de cobalt.

De très nombreux travaux sont publiés sur des nanoparticules sphériques d'éléments ferromagnétiques. Le Groupe de Sun et Murray a intensément étudié la synthèse ainsi que les propriétés de nanoparticules magnétiques.^[13, 25-27]

Dans leur approche, un schéma général pour préparer des nanoparticules de métal de transition 3d monodisperses est de créer une courte phase de nucléation, suivie d'une phase de croissance plus lente sur les nuclei formés. Ceci est effectué soit en injectant un agent réducteur dans une solution chaude contenant les surfactants et le précurseur

Chap.I - Introduction bibliographique

organométallique, soit en ajoutant un précurseur thermiquement instable de métal zéro-valent dans une solution colloïdale chaude contenant les surfactants (voir figure 1-8).

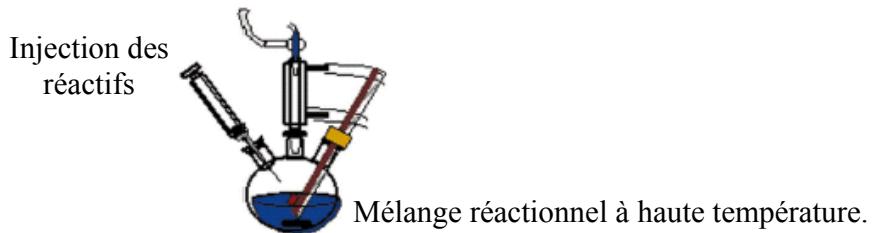


Figure I-8 : Schéma de la procédure de synthèse de nanoparticules par la voie en solution à haute température.^[28]

La taille des nanoparticules augmente dans ce cas avec la température et/ou le ratio métal/précureur. Un autre facteur permettant le contrôle de la taille des particules est la nature des ligands. En effet, certains ligands, faiblement coordinant à la surface des particules (trioctylphosphine...) favoriseront une croissance rapide, alors que des ligands fortement liés à la surface des particules (acide oléïque) favoriseront une croissance lente.

Dans cette approche, les conditions de synthèse peuvent être à l'origine de la formation de différentes phases cristallines. Par exemple, l'injection, à haute température, de borohydrure de lithium (LiBEt_3), dans une solution de dichlorure de cobalt (II) contenant des agents stabilisants tels l'acide oléïque et une trialkylphosphine, a permis de synthétiser des nanoparticules de ϵ -cobalt (voir Figure 1-9).

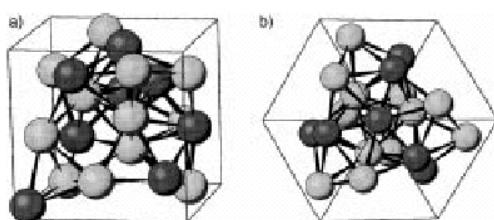


Figure I-9 : Motif unitaire du cobalt- ϵ : a) cube unitaire composé de 8 atomes de cobalt dans une configuration I (noir) et de 12 atomes de cobalt dans une configuration II (gris) ; b) projection 111 du même cube montrant la symétrie le long de la grande diagonale.^[29]

Chap.I - Introduction bibliographique

Ici, la taille de ces particules sphériques peut être contrôlée par l'encombrement stérique de la phosphine. Les particules obtenues en présence de trioctylphosphine mesurent entre 2 et 6 nm de diamètre alors que lorsque la tributylphosphine, moins encombrée, est utilisée, les particules ont un diamètre variant entre 7 et 11 nm.^[29] Le champ coercitif diminue quant à lui avec la taille des particules de cobalt hcp.^[28] Les nanoparticules de ε -cobalt de 9,5 nm sont superparamagnétiques pour des températures supérieures à 125 K. La température de blocage des particules de cobalt hcp augmente avec leur taille : 15 K, 50 K, 100 K et 250 K respectivement pour des particules de 3 nm, 6 nm, 8 nm et 11 nm de diamètre.^[26] Les groupes de Bawendi^[30] et d'Alivisatos^[31] ont publié la synthèse de nanoparticules de ε -cobalt synthétisées par décomposition rapide à haute température de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et ont obtenu des nanoparticules de cobalt dont le diamètre atteint 17 nm en faisant varier le rapport précurseur / ligands.

D'autre part, le « procédé polyol » mis en œuvre par Murray^[28] a permis la synthèse de nanoparticules de cobalt hcp. Dans ce cas, la réduction du sel métallique est réalisée par un diol qui joue aussi le rôle de solvant de réaction. Alors que Fievet *et al* utilisent cette méthode pour obtenir des particules de Cobalt sphériques de 2 à 20 nm de diamètre en utilisant des diols à courte chaîne allylique tels que 1,2-propanediol ou l'éthylène glycol,^[32] Murray et ses collaborateurs préfèrent les diols à plus longue chaîne, tels que le 1,2-dodécanediol qui permettent une meilleure solubilité du précurseur et une meilleure stabilité des particules en solution. Ils obtiennent ainsi des particules monodispersées de taille ajustable en réglant la concentration ou la composition des agents stabilisant entre 3 et 13 nm. Cette méthode a aussi permis de synthétiser des nanoparticules de NiCo et de FeCoNi.^[26, 33]

Deux types de nucléation peuvent être provoqués, soit une nucléation dite homogène, c'est à dire sans l'apport d'un métal extérieur, soit une nucléation hétérogène. Dans cette dernière, l'ajout d'un sel de métal noble facilement réductible est utilisé comme centre de nucléation pour les nanoparticules du métal ferromagnétique. Fiévet et al. ont montré que le rapport [métal noble] / [Cobalt-Nickel] contrôlait le diamètre des nanoparticules. En passant d'un rapport 10^{-6} à $2,5 \times 10^{-2}$ le diamètre des particules a été réduit de 2 μm à 5 nm.^[8]

Chap.I - Introduction bibliographique

Enfin, il est possible, suivant les conditions de réaction, de passer d'une phase à l'autre au cours de la réaction. Ainsi, Alivisatos et ses collaborateurs ont monté que des disques de cobalt hcp formés dans les tous premiers moment de la réaction se transforment ensuite en sphères de ε -cobalt plus stables thermodynamiquement.^[34] Ils ont pour cela procédé à la décomposition rapide du précurseur de cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par injection dans une solution à reflux contenant les agents stabilisant (acide oléïque et oxyde de trioctylphosphine). Il est cependant difficile d'effectuer un quenching de la réaction assez rapide pour séparer les deux espèces, comme précisé dans une publication ultérieure.^[34] En remplaçant le TOPO par une amine linéaire et en contrôlant les paramètres de synthèse, il est possible d'obtenir les deux espèces simultanément mais leur séparation ne peut se faire que de manière magnétique.

Les travaux de Pileni *et al* dans des micelles inverses ont permis d'isoler différents types de particules de cobalt. Cette méthode consiste en la réduction d'un sel de cobalt par NaBH_4 . Les particules de Cobalt métalliques se forment à l'intérieur de micelles inverses et en sont ensuite extraites par addition d'éthanol. Elles sont alors stabilisées par l'addition d'acide laurique qui se coordonne très fortement (liaison quasi-covalente) aux atomes de cobalt en surface des particules.^[35] Les particules de cobalt synthétisées par cette méthode sont généralement assez monodisperses,^[36] cette monodispersité des particules dépendant du volume d'agent réducteur ajouté au système micellaire. Pour un volume d'agent réducteur faible, les micelles jouent le rôle de nanoréacteurs, mais si un trop gros volume d'agent réducteur est ajouté au milieu, les micelles sont détruites et la polydispersité peut s'élever jusqu'à 29%.^[37] D'autre part, ces mêmes auteurs ont aussi montré qu'il était possible de synthétiser des nanoparticules de cobalt par réaction entre une solution de bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate de sodium (NaAOT) et de Co(AOT)_2 et une solution de NaBH_4 et NaAOT .^[38] Les particules synthétisées de cette façon présentent la structure du cobalt cfc et sont mal cristallisées.

Dans notre équipe, des nanoparticules de cobalt ont été synthétisées par une voie organométallique à partir d'un précurseur de cobalt I.^[39] La décomposition du précurseur a lieu en solution, sous dihydrogène en présence d'un polymère qui stabilise les particules

Chap.I - Introduction bibliographique

et contrôle leur état d'agglomération. Ces composés présentent l'avantage de se décomposer rapidement pour donner des sous produits de type alcanes qui n'interagissent pas avec la surface des particules. Classiquement, tous les réactifs (le précurseur organométallique, les ligands et le solvant) sont introduits dans un réacteur (type bouteille de Fisher Porter) à l'abri de l'air et sont placés sous 3 bars de dihydrogène. Le mélange est ensuite porté à une température relativement douce (<200°C). En fin de réaction, le surnageant est évacué et les particules séchées sous vide. Les nanoparticules obtenues dans le cas de la décomposition du précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) sont sphériques et de très petite taille (1 à 2 nm de diamètre). De plus, elles présentent, selon leur taille, une structure soit de type polytétraédrique ressemblant étroitement à la forme ϵ -cobalt rencontrée par Bawendi soit hcp. Enfin, leurs propriétés magnétiques mettent en évidence la « propreté » des surfaces (pas de présence d'oxydes).

Une variante de cette méthode mettant en jeu des ligands de type amine et acide à longue chaîne (respectivement, oleylamine et acide oléïque) a été utilisée pour synthétiser des nano-bâtonnets de cobalt (voir figure I-10).^[40-42] Cette étude montre que la modification des paramètres de synthèse permet d'obtenir des nano-sphères homogènes en taille et en forme, des nano-bâtonnets dont le facteur de forme peu être contrôlé par la longueur de la chaîne alkyle du ligand ou même des nano-fils très longs.

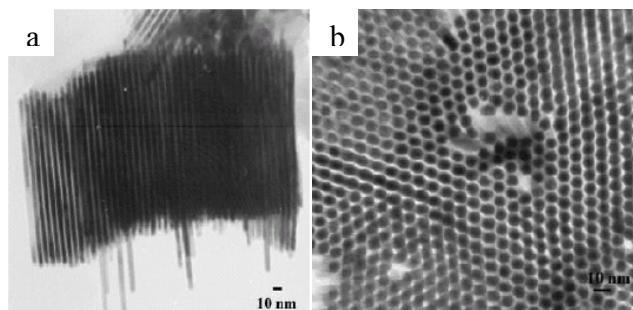


Figure I-10 : Clichés de microscopie de nano-bâtonnets de cobalt obtenus par la voie organométallique : a) vus de profil : b) vus sur la tranche.^[40]

II.1.2. Cas des particules de fer et de nickel.

Nous venons de voir qu'il existe une littérature assez abondante sur la synthèse et l'étude de nanoparticules de cobalt. En revanche, peu de travaux ont été réalisés sur des particules non oxydées de fer ou de nickel. La très grande oxydabilité du fer entraîne que la majorité des travaux recensés dans la littérature portent sur les oxydes de fer, magnétite ou maghémite^[43, 44] ou sur l'étude de composés mixtes Fe / oxyde de fer de structure cœur coquille.^[45, 46] La couche extérieure d'oxyde permet une passivation plus ou moins efficace des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation ou engendre la bio-compatibilité. Dans cette dernière optique, le groupe de Hyeon a synthétisé des nanoparticules cœur/coquille de Ni/NiO.^[47] Le même groupe décrit la synthèse de nanoparticules monodisperses de Fe_2O_3 de 6 à 13 nm de diamètre par formation in-situ puis décomposition thermique (403 K pendant 12h à reflux dans le dioctyléther) d'un complexe métal-surfactant (formé par réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et de l'acide oléïque).^[48]

Suslick *et al.* ont obtenu des particules de fer de 3 à 8 nm par décomposition sono-chimique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans une atmosphère rigoureusement inerte en présence d'agents stabilisants. Si la PVP est utilisée comme agent stabilisant, les particules sont relativement polydisperses en taille, sont initialement amorphes et cristallisent sous le faisceau du microscope pour donner du fer cubique centré. En revanche, si les auteurs utilisent l'acide oléïque comme agent stabilisant, les particules sont légèrement plus grosses (8 nm), beaucoup plus monodisperses et sont composées d'un mélange de fer et d'oxyde de fer.^[49]

Une publication récente de Majetich *et al* traite de la synthèse de nanoparticules de fer à partir de la décomposition thermique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en présence d'acide oléique et d'oléylamine.^[50] Les particules sont synthétisées grâce à une nucléation soit homogène, soit hétérogène. Dans ce cas, des particules de platine, formées par une réaction de type polyol, servent de germes à partir desquels croissent les particules de fer. Les nanoparticules obtenues sont sphériques, proches de 9 nm de diamètre et recouvertes d'oxyde en surface.

Dans notre groupe, les premiers essais de synthèse de nanoparticules de fer ont été réalisés en utilisant une méthode proche de celle de Suslick *et al.*, par sonication d'une solution contenant le précurseur de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) et un agent stabilisant, dans notre cas, un autre polymère, l'oxyde de poly(diméthylphénylène) (PPO). Les particules obtenues mesurent en moyenne 19 nm de diamètre mais présentent une très large polydispersité. De plus, la plupart sont polycristallines.^[51] Choukroun *et al.* ont aussi obtenu des nanoparticules de fer à partir de la réduction de dichlorure de fer par le dicyclopentadiénylvanadium. Cependant, les caractérisations suggèrent que du vanadium est toujours présent à la surface des nanoparticules.^[20] Très récemment, une méthode de synthèse efficace de nanoparticules de fer non oxydées a été mise au point au laboratoire. Cette méthode, comparable à celle employée pour synthétiser les particules de cobalt précédemment décrites, consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique de fer II, le bis(triméthylsillyl)amidure de fer $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ sous 3 bars de dihydrogène en présence d'une amine et d'un acide à longue chaîne. Les particules formées sont des nanocubes de 7 nm de côté lorsque le couple hexadécylamine / acide oléïque est utilisé, 8 nm lorsque les agents stabilisant sont l'hexadécylamine et le chlorure d'hexadécylamonium. Elles sont très monodisperses et s'organisent en super-structures 3D. Les particules sont cristallines, non oxydées et adoptent la phase cubique centrée du fer.^[23] La température de blocage du matériau a été mesurée à 50 K et l'aimantation à saturation est très proche de celle du fer massif ($212 \text{ Am}^2\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ pour $223 \text{ Am}^2\text{kg}_{\text{Fe}}^{-1}$ pour le massif).^[52]

Par une méthode analogue, il a été possible d'obtenir des nanoparticules magnétiques de Nickel, préparées par décomposition du précurseur bis-cyclooctadiènenickel(0) : $\text{Ni}(\text{COD})_2$. La décomposition de ce précurseur sous pression de 3 bars de dihydrogène, en utilisant comme stabilisant un polymère (PVP), conduit à la formation de nanoparticules de 4 nm, dont l'état d'agglomération est contrôlé suivant la masse moléculaire du polymère et la nature du solvant utilisées.^[53] Ces nanoparticules présentent la structure cfc. La décomposition de ce même précurseur sous H_2 a également été conduite en présence de ligands, aminés (HDA) ou phosphorés (TOPO), pour lesquels

on observe alors la formation de nano-bâtonnets de structure cfc de 4x15 nm (voir figure 1-11).^[54]

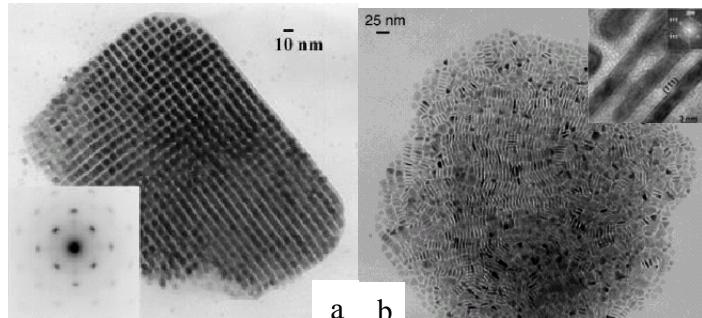


Figure I-11 : Particules de fer et de nickel obtenues par la voie organométallique : a) nanocubes de fer^[23] ; b) nano-bâtonnets de nickel.^[53]

Les propriétés magnétiques de ces bâtonnets montrent une température de blocage à 100 K et permettent de remonter à la valeur de la contribution des interactions dipolaires à l'anisotropie ($K_i=9.10^5$ erg/cm³), de l'anisotropie magnétocrystalline ($K_u=7,0.10^5$ erg/cm³) et de l'anisotropie de forme ($K_s=7,7.10^5$ erg/cm³).

Si d'autres méthodes peuvent être utilisées pour synthétiser des nanoparticules de nickel, telles que la synthèse biomimétique de nanofil de nickel (ou de cobalt),^[55] la synthèse hydrothermale de nano-ceintures de nickel^[56] ou la synthèse supportée de nanoparticules,^[57] elles restent minoritaires et relativement peu de travaux leur sont consacrés.

II.2. Synthèse de particules magnétiques bi- ou polymétalliques

II.2.1. Synthèse de nanoparticules magnétiques bimétalliques d'alliage

L'étude de nanoparticules d'alliage a aussi été largement abordée dans la littérature. L'ajout d'un métal, par exemple 4d, sur un métal ferromagnétique est un moyen d'augmenter l'anisotropie magnétique de ce métal, mais aussi d'induire un moment magnétique sur le métal 4d et d'accroître ainsi le moment magnétique total. On

observe le type d'effet avec certains métaux 5d comme le Platine, et dans une moindre mesure l'Or.

II.2.1.1 Synthèse de nanoparticules de fer / platine

Une revue récente par S. Sun présente les avancées récentes dans la synthèse chimique (décomposition thermique et décomposition de précurseurs, co-réduction de sels métalliques), la chimie de surface, l'assemblage (auto-assemblage, assemblage assisté, assemblage sur un motif), les propriétés structurales et magnétiques et les applications de nanoparticules de FePt.^[58]

Le groupe de Sun a synthétisé des nanoparticules de FePt en utilisant une variante du procédé polyol déjà utilisé pour synthétiser les particules de cobalt.^[13] Il s'agit cette fois de réaliser la réduction de Pt(acac)₂ (acac = acétylacétonate) simultanément à la décomposition thermique de Fe(CO)₅ en présence d'acide oléique et d'oléylamine. La composition des nanoparticules a été contrôlée en ajustant le rapport du nombre de moles de précurseur utilisées en début de réaction, ce qui a permis d'obtenir des nanoparticules de Fe₄₈Pt₅₂ en partant d'un rapport Fe/Pt 3/2 ainsi que des particules Fe₇₀Pt₃₀ en partant d'un rapport 4/1. L'organisation des nanoparticules a aussi été abordée, montrant que la distance inter-particulaire pouvait être ajustée en fonction des ligands utilisés. En effet, si les ligands utilisés lors de la synthèse sont l'acide oléique et l'oléylamine, des réseaux de particules avec des distances moyennes inter-particulaire de 4 nm sont obtenus. En revanche, l'utilisation de ligands comme l'hexylamine et l'acide hexanoïque permet d'obtenir des distances inter-nanoparticulaires de 1 nm. Ces nanoparticules subissent ensuite un traitement thermique qui entraîne une transformation de la phase cubique face centrée (cfc), d'anisotropie magnétique faible et où les nanoparticules sont superparamagnétiques à température ambiante, vers la phase tétragonale centrée (tc), de plus grande anisotropie magnétique et où les nanoparticules sont ferromagnétiques à température ambiante tout en conservant leur taille. La taille des particules peut être ajustée de 3 à 10 nm en deux étapes successives : en premier lieu, la synthèse de particules de 3 nm est réalisée puis l'ajout d'une quantité voulue de précurseur permet de faire grossir les particules. Une première optimisation de cette synthèse a été publiée en

Chap.I - Introduction bibliographique

2003 par les mêmes auteurs.^[29] La modification principale provient de l'utilisation de FeCl₂ en lieu et place de Fe(CO)₅, jugé trop toxique et difficilement décomposable. Récemment, Sun a présenté une autre méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules de FePt de taille contrôlable en une seule étape.^[59] Dans ce cas, la taille des particules est modulée en contrôlant le rapport (noté r) entre les agents stabilisants et le précurseur Pt(acac)₂ et les conditions de chauffage. Il peut ainsi obtenir, par exemple, pour un rapport r = 8, des particules de 6 nm pour un chauffage jusqu'à 240°C à raison de 15°C/min et des particules de 9 nm pour un chauffage jusqu'à 225°C à raison de 5°C/min. Dans tous les cas, les particules obtenues sont de la dispérsité relativement faible et peuvent s'organiser en réseaux 2D (voir figure I-12).

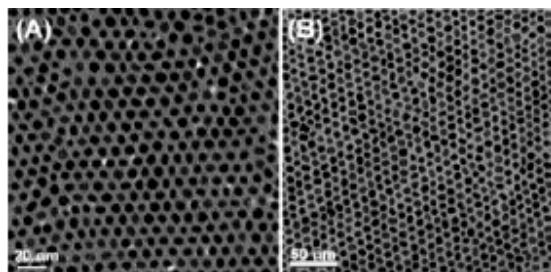


Figure I-12 : Nanoparticules de fer/platine : a) particules de 6nm de Fe₅₃Pt₄₇ ; b) particules de 9nm de Fe₄₄Pt₅₆.^[59]

Weller *et al.* utilisent aussi une modification de la méthode polyol pour obtenir des nanoparticules de FePt. La réduction à température ambiante du même précurseur de platine II, Pt(acac)₂ est couplée à la décomposition du précurseur de fer correspondant, le fer II acétylacétonate en présence d'1,2-hexadécanediol qui joue le rôle d'agent réducteur, et d'acide oléïque et d'oleylamine comme stabilisants. Après un reflux de 30 minutes, les particules sont purifiées par ajout d'alcool éthylique et centrifugation. Les particules ainsi obtenues mesurent 3 nm de diamètre et sont monodisperses. La phase fcc chimiquement désordonnée obtenue en fin de réaction est transformée en phase L₁₀ chimiquement ordonnée après un recuit à 650°C sous argon.^[60] Ce traitement thermique permet d'obtenir des propriétés magnétiques proches de celle du massif.

La méthode de décomposition des nanoparticules de FePt a été adaptée par Nikles et al.^[61] pour la synthèse de nanoparticules de FePd obtenues à partir de fer pentacarbonyle et d'acétylacetonate de palladium ainsi que pour la synthèse de nanoparticules de FeCoPt^[62] à partir d'acétylacetonate de platine, d'acétylacetonate de cobalt et de fer pentacarbonyle. Ces nanoparticules s'auto-assemblent en réseaux tridimensionnels et adoptent une phase tétragonale lorsqu'un traitement thermique est effectué.

II.2.1.2 Synthèse de particules de cobalt / platine

La méthode polyol a aussi été adaptée par le groupe de Weller pour la synthèse de nanoparticules de CoPt₃.^[63] [64, 65] Ces particules sont obtenues par injection à haute température d'une solution de Co₂(CO)₈ dans le 1,2-dichlorobenzène dans une solution contenant le précurseur de platine : [Pt(acac)₂], l'hexanediol, l'acide adamantane carboxylique, ainsi qu'un mélange d'une amine et d'un solvant coordonnant. Les nanoparticules ainsi synthétisées ont la composition CoPt₃ et présentent des tailles qui évoluent entre 3 nm et 17 nm. La taille a pu être ajustée en modifiant la température à laquelle la solution de cobalt a été injectée dans celle contenant le platine. Une température d'injection plus faible conduit à des particules plus grosses, mais moins bien cristallisées comme en témoigne la comparaison entre les tailles mesurées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission. Afin de pouvoir retrouver un bon accord entre ces deux tailles il est nécessaire de faire subir un « recuit » en solution (ébullition du solvant, 275°C-285°C pendant 30 minutes) aux nanoparticules. De plus, Weller *et al.* ont montré que le fait de modifier la température d'injection modifiait non seulement la taille des nanoparticules, mais aussi leur forme. Ainsi, des nanoparticules de CoPt₃ de 9,3 nm sont cubiques. Enfin, grâce à la technique de cristallisation par « saturation contrôlée », ils ont pu obtenir des cristaux de 10 à 30 µm parfaitement facettés de nanoparticules de CoPt₃.

Dans notre équipe, nous avons publié la synthèse de nanoparticules de Co/Pt par décomposition sous dihydrogène de Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂) et de Pt₂(dba)₃ (dba =

Chap.I - Introduction bibliographique

dibenzylidèneacétone) en présence de polyvinylpyrrolidone.^[66] Des nanoparticules, dispersées dans la PVP, de Co₃Pt, CoPt ainsi que de CoPt₃ ont été obtenues par cette technique en ajustant le rapport des précurseurs au départ de la réaction (voir figure I-13). Cette méthode de synthèse sous dihydrogène permet d'obtenir des nanoparticules avec une surface propre. Les particules riches en platine présentent une structure cubique face centrée alors que les particules riches en cobalt ont une structure polytétraédrique. Les mesures magnétiques montrent que la distribution en taille des particules est très faible. Nous pouvons remarquer que les nanoparticules de Co₃Pt et CoPt sont proches de 1 nm alors que les nanoparticules CoPt₃ sont plus grosses et ont un diamètre moyen de 1,5 nm.

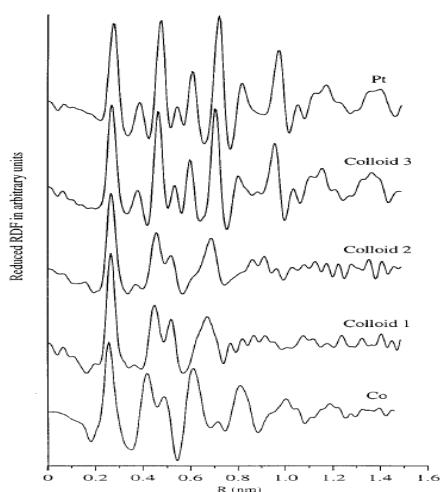


Figure I-13 : Fonction de densité radiale expérimentale des différentes compositions de l'alliage CoPt obtenu. Colloïde 1 : Co₃Pt ; Colloïde 2 : CoPt ; Colloïde 3 : CoPt₃.^[66]

L'influence de la diminution de taille sur les propriétés magnétiques de nanoparticules de CoRh et CoRu isolées dans une matrice de polymère a également été étudiée dans notre groupe.^[67, 68] Les nanoparticules de 1,65 (+/-0,1) nm présentent une valeur d'aimantation de 2,38 μ_B très supérieur aux valeurs calculées ou mesurées pour l'alliage massif. Ces résultats ont été interprétés comme la première preuve du rôle coopératif de l'alliage et de la réduction de taille dans un système associant un métal ferromagnétique 3d et un métal 4f.

II.2.1.3 Synthèse de particules de fer / cobalt

La méthode polyol a été utilisée pour synthétiser d'autres nanoparticules d'alliage comme par exemple CoNi^[69] ou même des composés polymétalliques tels que FePtCu ou

Chap.I - Introduction bibliographique

FeCoNi,^[33, 70] mais aucun article de la littérature ne relate la synthèse de nanoparticules de FeCo par cette technique. En fait, on trouve très peu d'articles concernant la synthèse de particules de fer / cobalt, et il s'agit souvent de synthèse par voie physique.

Le plasma etching,^[71] le sputter deposition,^[72] synthèse par arc de carbone,^[73, 74] la torche à plasma^[75] sont des techniques couramment employées mais elles sont lourdes et coûteuses et ne sont pas mon propos ici.

Dans notre groupe, des nanoparticules de FeNi ont été synthétisées par co-décomposition de deux précurseurs organométalliques, Fe[N(SiMe₃)₂]₂ et Ni(COD)2 en présence d'agents stabilisants (des polymères, des acides carboxyliques ou des amines) sous pression de dihydrogène.^[76] Les très petites particules obtenues (d<4 nm) présentent une structure polytétrahédrique de type Mn-β.

Quelques travaux décrivent l'obtention des nanoparticules de fer/cobalt par CVC (Chemical Vapor Condensation)^[40, 77] ou électrochimie^[21] mais les particules obtenues ne sont pas du tout monodispersées, elles ne présentent pas de forme homogène et sont souvent oxydées.

Enfin, quelques groupes comme ceux de G. Ennas,^[78] A. Corrias^[79] ou R.E. Cohen étudient la synthèse et les propriétés de nanoparticules de FeCo dans des matrices. G. Ennas et collaborateurs s'intéressent aux nanocomposites du type FeCo-SiO₂ pour leurs propriétés magnétiques variables intéressantes et publient la synthèse de nanoparticules de FeCo de taille contrôlée comprise entre 6,9 et 22,6 nm. Ils utilisent une technique sol-gel pour synthétiser le matériau final. Typiquement, du tétraéthoxysilane (TEOS) est ajouté à une solution hydro-alcoolique contenant un précurseur de cobalt, Co(CH₃COO)₂.4H₂O et un précurseur de fer, Fe(CH₃COO)₂. Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont déclenchées par l'ajout d'eau créant un gel à température ambiante.^[78] Ce gel est calciné jusqu'à 1073 K sous H₂. Récemment, le même groupe a synthétisé les mêmes nanoparticules de FeCo dans une autre matrice, Al₂O₃ pour étudier le rôle de la matrice dans la formation, croissance et dispersion des particules mais aussi son effet sur les propriétés magnétiques.^[80] Les particules obtenues présentent une température de blocage de 120 K et une très faible aimantation à saturation, explicable par la faible fraction massique de métal magnétique.

Dans le groupe de Cohen, une décomposition thermique de précurseurs organométalliques dans un film massif de polystyrène-b-2-vinyl pyridine a produit des particules de fer, fer/cobalt ou fer/nickel.^[81]

Ces voies de synthèse, très intéressantes pour étudier les propriétés magnétiques des particules indépendantes ne sont, bien sûr, pas du tout adaptées à notre problématique la fraction volumique de particules dans la matrice étant très faible.

II.2.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques bimétalliques de type cœur / coquille

Situées entre les particules monométalliques et les particules d'alliages, les particules de structure cœur / coquille suscitent un grand intérêt tant de par leurs propriétés chimiques et physiques uniques que de par leurs nombreuses applications technologiques potentielles.

En effet, il est possible de moduler leurs propriétés physiques des nanoparticules cœur / coquille en fonction de leur composition chimique ou de la taille du cœur ou de la coquille. Ainsi, Sun *et al.* proposent la synthèse de particules cœur / coquille de FePt/Fe₃O₄ de 4 nm de diamètre pour lesquelles les propriétés magnétiques dépendent de l'épaisseur de la coquille de Fe₃O₄ qui varie de 0,5 à 3 nm.^[82] Cette variation est due au couplage d'échange magnétique existant entre le cœur et la coquille.^[82] Les propriétés magnétiques peuvent aussi varier en fonction de la nature respective du cœur et de la coquille. Dans une publication, Smeed *et al.* montrent que des cœurs de cobalt de 4 nm de diamètre peuvent perdre leur moment magnétique à partir de 10K lorsqu'ils sont entourés d'une coquille d'élément paramagnétique (tel C ou Al₂O₃), alors qu'ils restent ferromagnétiques jusqu'à à peu près 290K lorsque la coquille consiste en un matériau antiferromagnétique comme CoO.

Une autre fonction de la coquille dans une particules cœur / coquille peut être un rôle protecteur vis-à-vis du cœur sensible. Par exemple, le groupe de Carpenter a réalisé la synthèse de nanoparticules de fer de 6,1 nm de diamètre entouré d'une gangue de 2,7

Chap.I - Introduction bibliographique

nm d'épaisseur d'oxyde de fer rendant les particules stables à l'air (pas de diminution de l'aimantation à saturation après 30 jours d'exposition).^[45]

Il existe deux méthodes possibles pour synthétiser des nanoparticules de structure cœur / coquille, soit une décomposition simultanée des différentes espèces formant le cœur et la coquille, soit la croissance d'une couche supplémentaire sur des particules pré-formées.

Ainsi, Giersig et collaborateurs ont synthétisé des nanoparticules cœur / coquille de PtCo appelées « cœur / coquille inverses » où le métal noble, ici Pt, forme le cœur et le métal magnétique, ici Co, la coquille. Ils ont utilisé un dérivé de la méthode « polyol » où la réduction du platine acétylacétonate a lieu simultanément à la décomposition du cobalt pentacarbonyle en présence d'agents stabilisants. Les particules obtenues sont sphériques, mesurent 2 nm de diamètre et sont relativement monodisperse (déviation standard = 10%).^[83]

D'autre part, Wang et collaborateurs ont synthétisé des nanoparticules de FeCo enrobées d'une couche de Fe_3O_4 en décomposant du fer pentacarbonyle sur des particules de CoFe_2O_4 pré-formées et stabilisées par un jeu de ligands.^[84] De même, des nanoparticules de CoPt_3 ainsi que des particules de $\text{Co}_{\text{cœur}}\text{Pt}_{\text{coquille}}$ ont été synthétisées par Cheon *et al.* par une réaction de transmétalation.^[85] Les nanoparticules avec un cœur de cobalt et une coquille de platine ont été synthétisées par décomposition de $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ sur des particules de cobalt déjà formées à partir de la décomposition thermique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans du toluène. Les nanoparticules cœur-coquille sont proches de 6 nm avec un écart type de 10%.^[85]

III. ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES

Le contrôle de l'organisation des nanoparticules et la possibilité de localiser et donc d'adresser les particules sur un substrat représentent des enjeux et des défis majeurs dans les nanosciences. Dans le cas des organisations 3D, seules les interactions particules / particules interviennent alors que l'organisation 2D met en plus en jeu des interactions

particules / substrat. Le problème est donc plus complexe car il faut aussi considérer les forces capillaires mises en jeu lors de l'évaporation du solvant servant au dépôt des nanoparticules sur le substrat. La technique de Langmuir-Blodgett,^[71] qui consiste en l'auto-organisation des particules à l'interface eau-air permet de contourner les problèmes rencontrés lors des dépôts de type évaporation.

Plusieurs dizaines d'articles traitent de l'organisation de nanoparticules sphériques en réseaux 2D^[30, 86, 87] ou 3D^[13, 23]. Un élément clé pour la formation de réseaux est la monodispersité des nanoparticules mises en jeu. Un article de Hyeon décrit des nanoparticules monodisperses comme des nanoparticules possédant une distribution en taille avec une déviation standard inférieure à 5%.^[24]

III.1. Monodispersité des nanoparticules

Le groupe de Murray a longuement étudié la monodispersité des nanoparticules et les moyens à mettre en œuvre pour obtenir des échantillons monodisperses en taille. Cette méthode fait appel à des centrifugations et repose sur l'utilisation d'un couple de solvants. Des couples classiquement utilisés sont la pyridine et hexane ou le chloroforme et le méthanol. Les nanoparticules doivent être solubles dans l'un des deux solvants et insolubles ou quasi insolubles dans l'autre. Les nanoparticules sont dispersées dans le solvant dans lequel elles sont solubles. L'introduction du non-solvant provoque une floculation des plus grosses particules qui peuvent alors être précipitées par centrifugation. Le précipité est ensuite éliminé et les nanoparticules les plus petites, restées en solution, sont recueillies. La méthode peut être répétée jusqu'à obtention de la monodispersité souhaitée. Pour des particules de CdSe, Murray *et al.* obtiennent des dispersions en taille proches de 5%.^[88]

Cette technique a été employée par de très nombreux groupes. Le groupe de Sun et Murray l'a utilisé pour la synthèse de nanoparticules magnétiques de cobalt^[18, 27] et pour la synthèse de nanoparticules d'alliages de FePt.^[13] Le groupe de Bawendi l'a quant à lui employé pour la synthèse de nanoparticules de cobalt et de semi-conducteurs.^[25, 30, 88] Cette technique peut être utilisée quelle que soit la méthode de synthèse mise en

Chap.I - Introduction bibliographique

œuvre au départ. Le groupe de Pileni a employé cette technique pour affiner la distribution en taille de nanoparticules de sulfure d'argent Ag₂S synthétisées dans des milieux micellaires.^[89] Des nanoparticules anisotropes peuvent aussi être séparées par cette technique. Ainsi, le groupe de Murphy a séparé des nano-bâtonnets d'or d'autres espèces présentes dans la solution^[90].

Ce dernier exemple illustre parfaitement les limitations rencontrées lors de l'utilisation de cette technique. Bien que la précipitation sélective soit efficace pour obtenir des nanoparticules faiblement dispersées en taille, cela se fait au détriment du rendement et au prix de nombreuses heures passées à séparer les différentes espèces. En effet, afin d'obtenir une distribution en taille satisfaisante, le groupe de Murphy a réalisé 6 cycles de lavage et centrifugation sur les bâtonnets d'or. Cela se traduit par un rendement en nano-bâtonnets voisin de 4%. C'est pourquoi, nous avons récemment vu apparaître des méthodes de synthèse ayant pour but de synthétiser des nanoparticules monodisperses dès la fin de la réaction. Cela a notamment été présenté par le groupe de Hyeon sur des nanoparticules d'oxyde de fer et de fer-cobalt^[43, 44] et Sun pour les particules de FePt.^[59] Le groupe de Klabunde présente une méthode de maturation par un ligand, dit « de digestion », qui peut être un thiol, un silane, une amine etc.^[91]

La méthode de synthèse utilisée dans notre groupe, consistant en la décomposition sous atmosphère réductrice de précurseurs organométalliques en présence d'agents stabilisants, permet d'obtenir en une étape des particules monodisperses en taille pour de nombreux métaux comme le cobalt,^[40] le fer,^[23] d'étain,^[92] ou alliages (CoRh,^[68] RuPt...^[93]).

III.2. Techniques d'organisation

L'organisation des nanoparticules est un procédé qui se décompose souvent en plusieurs étapes. Tout d'abord, comme nous venons de le voir, si les particules ne sont pas monodisperses en taille à la fin de la synthèse, une étape de sélection en taille est nécessaire. Une fois, les particules monodisperses obtenues, il existe plusieurs techniques majoritairement employées pour obtenir l'organisation : l'organisation spontanée sur un substrat,^[18, 94-96] le dépôt dit « layer by layer »,^[70, 97] la technique de cristallisation en

Chap.I - Introduction bibliographique

solution ou même la cristallisation sous champ magnétique.^[98, 99] Ces techniques se décomposent en plusieurs étapes, dont la première est généralement la redispersion des particules dans un solvant. Pour cela les nanoparticules sont généralement maintenues en solution en utilisant des ligands fixés à leur surface. Dans les deux premières techniques, les particules sont ensuite déposées sur un substrat. Les substrats les plus utilisés sont le carbone,^[100] le silicium, l'oxyde de silicium^[101] ou le mica.^[102]

Le groupe de Sun et Murray a développé une technique de dépôt de nanoparticules sur un substrat particulièrement performante et qu'ils ont appliquée à nombre de leurs systèmes. Il s'agit d'une technique d'évaporation contrôlée du solvant de la solution contenant les particules (voir figure I-15). Cela peut être réalisé soit en utilisant des solvants à haut point d'ébullition qui vont s'évaporer plus lentement soit en contrôlant l'évaporation en travaillant dans une atmosphère saturée en solvant.^[103] Cette technique a été brevetée par IBM.^[104]

Une autre méthode d'organisation utilisée par Sun et Murray est le dépôt 2D de particules sur un substrat grâce à la fonctionnalisation de la surface par un polymère anionique ou cationique et le remplacement des ligands stabilisant les particules par une molécule portant la charge complémentaire de celle du polymère (voir figure I-15).^[105]

Finalement, le groupe de Kotov a publié l'organisation de nanoparticules de cobalt par la technique de Langmuir-Blodget sur des dimensions de 0,1 µm environ. Cependant, elle fait appel à un dépôt de la solution de nanoparticules sur une couche d'eau ce qui génère de l'oxydation pour des particules sensibles à l'air.^[106] Cette technique permet d'obtenir des assemblées 2D de nanoparticules et de les déposer sur un substrat. Il est aussi possible par des dépôts successifs de générer des assemblées 3D de nanoparticules (voir figure I-15).^[107]

Le groupe de Weller a publié une méthode de cristallisation de nanoparticules sphériques de CdSe par une technique de saturation contrôlée de la solution contenant les nanoparticules (voir figure I-15).^[108] Cette méthode permet une cristallisation des particules en solution, sans avoir recourt au dépôt sur un substrat. Typiquement, les nanoparticules sont dispersées dans du toluène puis une quantité contrôlée de propan-2-ol

est ensuite introduite, suivie d'une quantité contrôlée de méthanol. Cela crée trois phases, puis les alcools pénètrent lentement dans le toluène et provoque la cristallisation. Le propan-2-ol ralentit la progression du méthanol dans la solution de toluène et permet de former des espèces bien cristallisées. Des cristaux de 100 µm ont été obtenus par cette technique. De manière identique, Weller *et al.* ont pu isoler des cristaux de FePt^[109] ainsi que de CoPt₃.^[64]

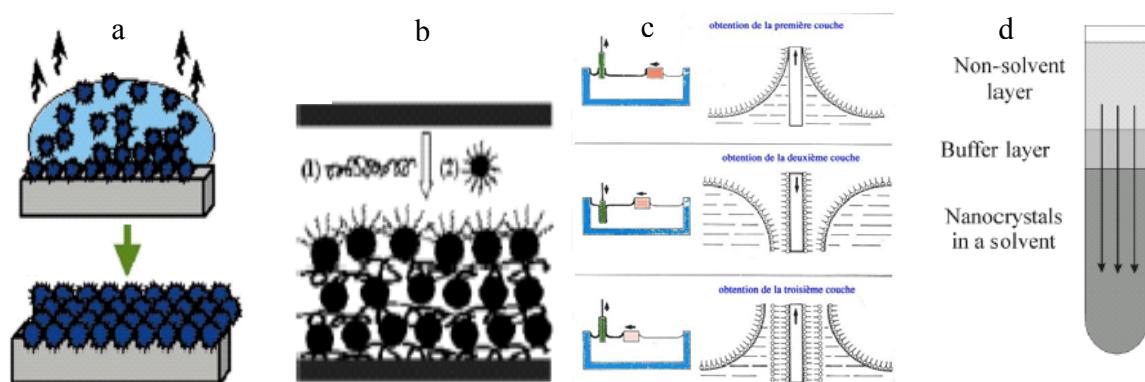


Figure I-14 : Les différentes techniques d'organisation des particules : a) évaporation de solvant sur un substrat ;^[26] b) assemblée dirigée par un polymère ;^[105] c) technique de Langmuir-Blodgett ; d) technique de saturation contrôlée de la solution.^[109]

Klabunde *et al.*^[96] ont publié en 2003, la formation de cristaux cfc ou hcp de particules d'or. Pour ce faire, des nanoparticules monodisperses préparées dans des micelles inverses ont été utilisées. Pour obtenir la cristallisation de ces espèces, une goutte de 10 µL de solution contenant les nanoparticules a été déposée sur une surface de carbone déposée sur du verre. L'évaporation a lieu dans une zone sans poussière dans une boîte de Pétri pour assurer une cristallisation lente. Les cristaux ainsi obtenus sont soit hcp dans le cas de nanoparticules poly-cristallines soit cfc dans le cas de nanoparticules mono-cristallines et ont des tailles voisines de 20µm.

Le groupe de Pileni a publié la synthèse de nanoparticules de cobalt organisées en réseaux 2D par dépôt sur un substrat de carbone d'une goutte de solution contenant les nanoparticules.^[38, 110] Le principal problème rencontré durant ce type de dépôt provient

Chap.I - Introduction bibliographique

de la compétition existant entre les forces de types van der Waals qui permettent aux nanoparticules de s'organiser en réseaux et les forces générées lors de l'évaporation du solvant. Ces forces d'évaporation sont localement fortes et provoquent souvent une organisation des particules en anneaux.^[111]

En 1995, Ohara et al. ont étudié la formation de super réseaux de nanoparticules métalliques en partant d'une solution de nanoparticules polydispersées. Les particules de taille identique se sont regroupées pour former des super réseaux.^[112]

Le groupe de Murray et Schevchenko étend la notion de super-cristaux à celle de « super-cristaux binaires » qui représentent un mélange de nanoparticules de différente nature dans un assemblage systématique ordonné. Ces super-cristaux binaires donnent naissance à de nouveaux matériaux appelés métamatériaux.^[113]

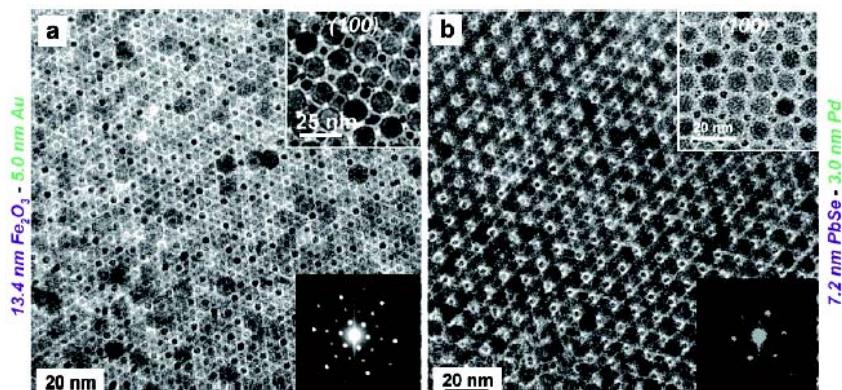


Figure I-15 : Exemple de métamatériaux : Fe_3O_4Au et $PbSePd$.^[113]

Toutes les méthodes que nous venons de voir sont des méthodes classiques d'organisation de particules. Cependant, elles présentent toutes un inconvénient majeur : elles nécessitent plusieurs étapes. Or, ces étapes peuvent être lourdes et les rendements d'autant plus faibles. Une approche consiste donc à obtenir directement en fin de synthèse des nanoparticules possédant une dispersion en taille suffisamment étroite pour avoir le phénomène d'auto-organisation. Hyeon et ses collaborateurs ont ainsi présenté des nanoparticules d'oxydes magnétiques de faible dispersion en taille qui s'auto-organisent en réseaux 2D sans traitement supplémentaire.^[43, 44] Dans l'équipe de Bruno Chaudret, plusieurs cas d'auto-assemblage sans traitement ont également été reportés

pour des nanoparticules magnétiques en fin de synthèse. Le premier exemple a été réalisé en 2003 par l'organisation spontanée en solution de nanoparticules d'Etain.^[92] Les nanocubes de fer, dont la synthèse a été décrite précédemment, cristallisent en solution en réseaux cubiques 3D.^[23] Il est alors possible de redisperser ces supercristaux pour donner des réseaux 2D après dépôt d'une goutte de cette solution colloïdale sur un substrat. Les nano-bâtonnets de Cobalt, déjà décrits précédemment, cristallisent aussi en structures 3D.^[40] De fait, ils présentent un intérêt majeur pour les applications visant l'enregistrement magnétique de haute densité. Des nanoparticules bimétalliques de FeNi,^[114] qui s'auto-organisent également après dépôt sur substrat, suivant les zones, des réseaux de type cfc ou hexagonal ont été observés.

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons déterminé la nature du matériau cible, en nous appuyant sur les spécifications imposées par l'application visée. Il s'agit de nanoparticules magnétiques d'alliage fer-cobalt dans des proportions 50-60% de fer, 40-50% de cobalt. Nous avons ensuite fait un point bibliographique sur les méthodes de synthèses utilisées pour la formation de nanoparticules magnétiques, qu'elles soient mono- ou poly-métalliques, d'alliage ou de structure ségrégée, et sur les moyens mis en œuvre pour les organiser en réseaux 2 ou 3D. Cependant, nous avons pu constater que peu de travaux concernaient la synthèse de nanoparticules d'alliage fer/cobalt par des méthodes douces.

C'est dans cette optique que nous avons orienté notre travail. Nous avons en effet, comme nous le verrons dans un premier chapitre, utilisé la méthode de synthèse par décomposition de précurseurs organométalliques pour tenter d'obtenir le matériau cible et l'avons caractérisé par différentes techniques. Le matériau obtenu a ensuite été optimisé, et nous verrons, dans un deuxième chapitre, quels traitements nous avons mis au point pour qu'il remplisse le cahier des charges associé à l'application dans les inducteurs hautes fréquences. Enfin, une étude plus approfondie des ses propriétés physiques a été menée et fera l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] J. Huijbregtse, F. Roozeboom, J. Sietsma, J. Donkers, T. Kuiper, E. van de Riet, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 1569.
- [2] J. Huijbregtse, F. Roozenboom, J. Sietsma, J. Donkers, T. Kuiper, E. Van de Riet, *J. Appl. Phys.* **1997**, *83*, 1569.
- [3] S. Jin, R. B. Zhu, R. B. Van Dover, T. H. Tiefel, V. Korenivski, L. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 3161.
- [4] T. J. Klemmer, K. A. Ellis, L. H. Chen, C. B. van Dover, S. Jin, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 830.
- [5] T. J. Klemmer, B. van Dover, K. A. Ellis, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 5846.
- [6] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials Principles and Applications*, Wiley Interscience ed., J. Wiley & Sons, INC, New York, **2000**.
- [7] P. Toneguzzo, *PhD dissertation, Université Paris 7* **1997**.
- [8] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1032.
- [9] R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, P. Renaud, *Phys Stat. Sol.* **2002**, *233*, 31.
- [10] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 2161.
- [11] S. Jansat, M. Gomez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillon, B. Chaudret, *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, *126*, 1592.
- [12] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897.
- [13] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [14] N. H. Duc, T. M. Danh, N. A. Tuan, J. Teillet, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3648.
- [15] M. D. Cooke, L. C. Wang, R. Watts, R. Zuberek, G. Heydon, W. M. Rainforth, G. A. Gehring, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2000**, *33*, 1450.
- [16] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Buhrman, D. C. Ralph, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3809.
- [17] H. Garcia-Miquel, S. M. Bhagat, S. E. Lofland, G. V. Kurlyandskaya, A. V. Svalov, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 1868.
- [18] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [19] D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, R. D. Rieke, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 5312.
- [20] R. Choukroun, D. de Caro, S. Matéo, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, *New. J. Chem.* **1996**, *1295*.
- [21] n. Ma, V., J. L. Delplancke, J. H.-F. Delwiche, M.J., C. Piquer, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *281*, 27.
- [22] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Langmuir* **1996**, *12*, 909.
- [23] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821.
- [24] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927.
- [25] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [26] C. B. Murray, S. H. Sun, H. Doyle, T. Betley, *Mrs Bulletin* **2001**, *26*, 985.

- [27] M. R. Diehl, J. Y. Yu, J. R. Heath, G. A. Held, H. Doyle, S. Sun, C. B. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7913.
- [28] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45*, 47.
- [29] S. Sun, C. B. Murray, H. Doyle, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, *577*, 385.
- [30] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788.
- [31] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2187.
- [32] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fievet-Vincent, F. Fievet, *J. Mater. Chem.* **2003**, *312*.
- [33] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *J. Mater. Science* **2000**, *35*, 3767.
- [34] V. F. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12874.
- [35] I. Lisiecki, P. A. Albouy, M. P. Pileni, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 712.
- [36] M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266.
- [37] I. Lisiecki, M. P. Pileni, *Langmuir* **2003**.
- [38] C. Petit, A. Taleb, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1805.
- [39] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 14571.
- [40] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5213.
- [41] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4286.
- [42] F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R. E. Benfield, C. Amiens, B. Chaudret, *Faraday Discuss.* **2003**, *125*.
- [43] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, B. H. Park, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6831.
- [44] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- [45] E. E. Carpenter, S. Calvin, R. M. Stroud, V. G. Harris, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3245.
- [46] S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10676.
- [47] I. S. Lee, N. Lee, J. Park, B. H. Kim, Y.-W. Yi, T. Kim, T. K. Kim, I. H. Lee, S. R. Paik, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10658.
- [48] J. Park, E. Lee, N.-M. Hwang, M. Kang, S. C. Kim, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2872.
- [49] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
- [50] D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022.
- [51] D. de Caro, T. Ould Ely, A. Mari, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, A. Fert, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1987.
- [52] O. Margeat, M. Respaud, C. Amiens, P. Lecante, B. Chaudret, *submitted to PRB* **2006**.
- [53] T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Verelst, M. Respaud, J. M. Broto, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526.

- [54] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565.
- [55] M. Knez, A. M. Bittner, F. Boes, C. Wege, H. Jeske, E. Mai, K. Kern, *Nano Lett.* **2003**.
- [56] Z. Liu, S. Li, Y. Yang, S. Peng, Z. Hu, Y. Qian, *Adv. mater.* **2003**, *15*, 1946.
- [57] L. Xu, L. D. Tung, L. Spinu, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, J. B. Wiley, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1562.
- [58] S. Sun, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2006**, *18*, 393.
- [59] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394.
- [60] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108* (20), 6121 -6123.
- [61] M. Chen, D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477.
- [62] M. Chen, D. E. Nikles, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 211.
- [63] P. Beecher, E. V. Shevchenko, H. Weller, A. J. Quinn, G. Redmond, *Adv. Mater.* **2005**, *8*, 1080.
- [64] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
- [65] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.
- [66] T. Ould-Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J. M. Broto, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 695.
- [67] D. Zitoun, M. Respaud, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 37203.
- [68] D. Zitoun, M. Respaud, M. C. Fromen, P. Lecante, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**.
- [69] D. Ung, G. Viau, C. Ricolleau, F. Warmont, P. Gredin, F. Fievet, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 338.
- [70] X. Sun, J. W. Harrell, D. E. Nikles, K. Sun, L. M. Wang, J. Li, Z. L. Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, Vol. 775, P9.8.1.
- [71] B. Scott, C., S. Fournier-Bidoz, A. Pietrangelo, G. Yang, S. Han, P. M. Brodersen, C. M. Yip, Z. H. Lu, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1686.
- [72] Y. H. Xu, J. M. Qiu, J. Bai, J. H. Judy, J. P. Wang, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10J305.
- [73] A. Gallagher, F. Johnson, E. M. Kirkpatrick, J. H. Scott, S. A. Majetich, M. E. McHenry, *IEEE Transactions on Magnetics* **1996**, *32*, 4842.
- [74] Z. Turgut, M.-Q. Huang, K. Gallagher, M. E. McHenry, S. A. Majetich, *J. Appl. Phys.* **1997**, *81*, 4039.
- [75] Z. Turgut, N. T. Nuhfer, H. R. Piehler, M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4406.
- [76] O. Margeat, *PhD dissertation, Université Paul Sabatier Toulouse* **2005**.
- [77] S. J. Oh, C. J. Choib, S. J. Kwong, S. H. Jinc, B. K. Kimb, J. S. Parkd, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *280*, 147–157.
- [78] G. Ennas, A. Falqui, S. Marras, C. Sangregorio, G. Marongiu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5659.
- [79] A. Corrias, M. F. Casula, A. Falqui, G. Paschina, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3130.

Chap.I - Introduction bibliographique

- [80] G. Ennas, A. Falqui, G. Paschina, G. Marongiu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6486.
- [81] J. I. Abes, R. E. Cohen, C. A. Ross, *Mater. Sci. Eng. C Biomim. Mater. Sens. Syst.* **2003**, *23*, 641.
- [82] H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, *Nano Letters* **2004**, *4*, 187.
- [83] N. S. Sobal, U. Ebels, H. Möhwald, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7351.
- [84] J. Li, H. Zeng, S. Sun, J. P. Liu, Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14005.
- [85] J. I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743.
- [86] J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, Ottawa, **2003**.
- [87] Z. L. Wang, S. A. Harfenist, I. Vaznar, R. L. Whetten, J. Bentley, N. D. Evans, K. B. Alexander, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 808.
- [88] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [89] P. M. Pilani, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358.
- [90] B. D. Busbee, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 414.
- [91] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 935.
- [92] K. Soulantica, A. Maisonnat, M. C. Froment, M. J. Casanove, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1945.
- [93] B. Chaudret, C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10098.
- [94] M. B. Sigman, A. E. Saunders, B. A. Korgel, *Langmuir* **2004**, *20*, 978.
- [95] J. P. Hoogenboom, C. Rétif, E. de Bres, M. Van de Boer, A. K. Van Langen-Suurling, J. Romijn, A. Van Blaaderen, *Nano. Lett.* **2004**, *4*, 205.
- [96] S. I. Stoeva, B. L. V. Prasad, S. Uma, P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7441.
- [97] G. A. Held, H. Zeng, S. Sun, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **2004**, *95*, 1481.
- [98] M. P. Pilani, J. Legrand, C. Petit, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5643.
- [99] Y. Sahoo, M. Cheon, S. Wang, H. Luo, E. P. Furlani, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. B* **2003**.
- [100] S. Y. Zhao, S. H. Chen, S. Y. Wang, D. G. Li, H. Y. Ma, *Langmuir* **2002**.
- [101] M. Hilgendorff, B. Tesche, M. Giersig, *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 497.
- [102] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8379.
- [103] F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [104] S. Sun, C. B. Murray, *US patent No 1998/6 1998*, *162*, 532.
- [105] S. Sun, S. Anders, H. F. Hamann, J. U. Thiele, J. E. E. Baglin, T. Thomson, E. E. Fullerton, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**.
- [106] N. A. Kotov, *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 992.
- [107] S. Reculusa, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2003**.
- [108] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, Gaponik, N., M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868.
- [109] E. Shevchenko, D. Talapin, A. Kornovski, F. Wiekhorst, J. Kötzler, M. Haase, A. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287.
- [110] M. P. Pilani, *New J. Chem.* **1998**, 693.

Chap.I - Introduction bibliographique

- [111] S. L. Tripp, S. V. Pusztay, A. E. Ribbe, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7914.
- [112] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*.
- [113] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3620.
- [114] F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M. C. Froment, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R. E. Benfield, C. Amiens, B. Chaudret, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 265.

Chapitre II: Synthèse et caractérisation du matériau.

I. MISE AU POINT DE LA SYNTHESE.	45
I.1. Essais préliminaires.	45
I.1.1. Choix des précurseurs.	45
I.1.2. Co-décomposition des précurseurs à reflux.	46
I.1.3. Décomposition sous pression de dihydrogène.	47
I.2. Optimisation de la synthèse, rôle de la température.....	49
I.2.1. Résultats et caractérisations.	50
I.2.2. Propriétés magnétiques	51
II. AFFINEMENT DES CONDITIONS DE SYNTHESE.	53
II.1. Modification du précurseur.....	53
II.2. Influence des ligands.	57
II.2.1. Résultats et caractérisation	57
II.2.2. Propriétés magnétiques	59
III. CARACTERISATION DU MATERIAU.	61
III.1. Structure interne des particules.....	61
III.1.1. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles.	61
III.1.2. Etude par microscopie électronique à perte d'énergie.	64
III.2. Organisation des particules.....	66
III.2.1. Organisation des particules en super-cristaux.....	67
III.2.2. Organisation des particules à la surface d'un substrat.	70
III.3. Etude des propriétés magnétiques et de la stabilité à l'air du matériau.	70
III.3.1. Propriétés magnétiques	70
III.3.2. Stabilité à l'air	72
IV. CONCLUSION	74

Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction bibliographique, le matériau idéal pour l'application en microélectronique recherchée (inducteur) consiste en des nanoparticules de fer/cobalt, ferromagnétiques à température ambiante, avec une composition voisine de Fe(50-60%)Co(50-40%). Peu de travaux traitant de la synthèse chimique de nanoparticules de fer/cobalt sont rapportés dans la littérature, et les matériaux obtenus ne conviennent pas pour l'application visée.

Cette thèse faisant suite à celle de Frédéric Dumestre, je présenterai dans un premier temps l'état d'avancement du projet à la fin de sa thèse, puis je montrerai comment les conditions de synthèse ont été déterminées et affinées afin d'obtenir un matériau présentant les propriétés requises. Ce matériau a été, tout au long de son élaboration, caractérisé par différentes méthodes qui seront également détaillées dans ce chapitre.

I. MISE AU POINT DE LA SYNTHÈSE.

I.1. Essais préliminaires.

Je vais résumer rapidement ici les essais préliminaires de co-décomposition réalisés par F. Dumestre au cours de sa thèse et décrire les conditions expérimentales qui ont servi de bases à ce travail^[1].

I.1.1. Choix des précurseurs.

Au cours de sa thèse, Frédéric Dumestre s'est attaché à déterminer et à synthétiser les précurseurs organométalliques susceptibles de se décomposer pour donner les particules recherchées.

Il a ainsi utilisé différents complexes de fer, tels que le fer(II) bis-indényle $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, le bis-triméthylsilylamidure de fer(II), $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$, ou le fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le fer pentacarbonyle est souvent utilisé dans la littérature. Par exemple, des travaux ont été menés à partir de la décomposition sonolytique de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ suivant une méthode initialement développée par Suslick *et al.*^[2] Les nanoparticules formées par cette méthode présentent des tailles comprises entre 1 et 12 nm avec une distribution en taille large. De plus, les caractérisations structurales ont montré que la majorité des nanoparticules adoptaient une structure métastable du

fer, le γ -fer de structure cubique faces centrées (fcf) et que seulement une faible partie de l'échantillon était composé de α -Fe de structure cubique centrée (cc).^[3] D'autre part, le complexe fer pentacarbonyle a été utilisé avec succès pour la synthèse de nanoparticules cœur-coquille de fer-oxyde de fer par le groupe de Majetich.^[4] L'amidure de fer, issu d'une synthèse mise au point par Andersen *et al.*,^[5] a mené F. Dumestre à l'obtention de nanoparticules cubiques de fer s'organisant en super-structures cubiques.^[6] Le fer(II) bis-indényle, quant à lui, a été utilisé au laboratoire lors d'essais de décompositions dans des conditions douces (température de l'ordre de 70°C) en présence de polymère.

Concernant les précurseurs de cobalt, deux sont à notre disposition, le cobalt cyclooctadiène-cyclooctényle, $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, et l'amidure isostructural de l'amidure de fer, $\text{Co}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$. Le précurseur $\text{Co}(\eta^3\text{C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{C}_8\text{H}_{12})$, a déjà été utilisé au laboratoire.^[7-9] Il se décompose facilement sous dihydrogène à des températures proches de 70°C pour former des nanoparticules de cobalt, de structure généralement hexagonale compacte (hcp) et du cyclooctane qui a une affinité très faible pour la surface métallique et qui n'en perturbe pas les propriétés physiques ou chimiques. Le défaut principal de ce complexe provient de sa méthode de synthèse. Ce produit n'est pas commercial et n'est obtenu qu'avec un rendement faible, voisin de 30% dans le meilleur des cas.^[10] De plus, il n'est stable qu'à des températures inférieures à 0°C et pour un temps limité (1 à 2 mois). Au cours de sa thèse, F. Dumestre a utilisé ce complexe dans différentes conditions expérimentales et a notamment obtenu des nano-bâtonnets de cobalts s'organisant en fagots.^[11] La synthèse de l'amidure de cobalt n'ayant été mise au point qu'à la fin de la thèse de F. Dumestre, son comportement sous pression de dihydrogène était peu connu au début de ce travail.

I.1.2. Co-décomposition des précurseurs à reflux.

En suivant une procédure établie dans l'équipe pour la synthèse de nanoparticules de fer/nickel, les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ ont été co-décomposé à reflux.^[12] La décomposition a été menée dans le toluène à 130°C et dans l'anisole à 150°C en présence soit d'une amine, soit d'un mélange acide/amine comme agents stabilisants. Dans tous les cas, les particules obtenues sont de formes aléatoires, elles sont de plus amorphes et souvent oxydées.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

La co-décomposition de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ et de $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ dans divers solvants à reflux n'a quant à elle jamais mené à la synthèse de nanoparticules.

Au vu des mauvais résultats obtenus, cette méthode de décomposition a été rapidement abandonnée au profit de la méthode couramment employée dans l'équipe et qui a été décrite dans le chapitre précédent. Elle consiste en la décomposition de précurseurs organométalliques sous pression d'un gaz réducteur, ici il s'agira toujours du dihydrogène, et en présence d'agents stabilisant permettant de contrôler la croissance des particules et de les stabiliser au stade nanométrique. De plus, les précurseurs envisagés par F. Dumestre ont été les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ car ce sont ceux qui semblaient donner les meilleurs résultats.

I.1.3. Décomposition sous pression de dihydrogène.

$\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ont été co-décomposés dans le toluène à 120°C sous 3 bars de dihydrogène en présence d'un équivalent d'acide oléïque (OA) et un équivalent d'hexadécyamine (HDA) comme stabilisants. Différentes stœchiométries de précurseurs ont été utilisées.

Dans tous les cas, le matériau obtenu, une fois le surnageant évacué et le produit séché sous vide, se présente sous la forme de solides recouverts d'une gangue organique qui peut être attribuée à la présence de ligands à longue chaîne. Ces solides se re-dissolvent dans le THF et les clichés obtenus en microscopie électronique à transmission (TEM) montrent des particules de taille et de forme plus ou moins homogènes suivant l'échantillon. Les compositions chimiques des particules obtenues dépendent aussi du ratio de concentration des précurseurs introduits initialement dans le milieu réactionnel. Finalement, les particules semblent être dans tous les cas amorphes au vu de la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II-1.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

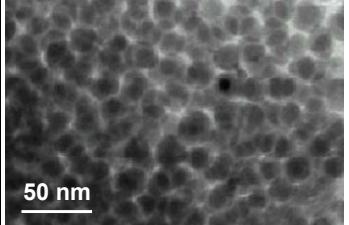
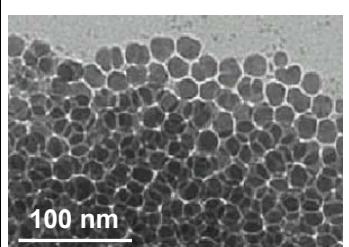
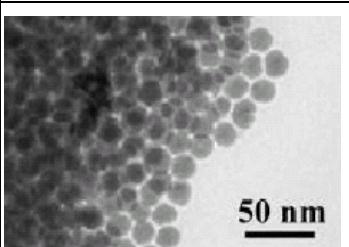
Stoichiométries des précurseurs	Clichés TEM	Composition expérimentale de l'alliage.
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$		$\text{Fe}_{47}\text{Co}_{53}$
$2 \text{ Fe}(\text{CO})_5 + \text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$		$\text{Fe}_{59}\text{Co}_{41}$
$4 \text{ Fe}(\text{CO})_5 + 0,5 \text{ Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$		$\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$

Tableau II-1 : Résumé des résultats de l'étude de l'influence de la stœchiométrie des précurseurs organométalliques.

Nous pouvons remarquer que la stœchiométrie Fe/Co 2/1 semble donner l'alliage se rapprochant le plus de la composition souhaitée. Cependant, les particules sont amorphes et leur forme et leur taille inhomogènes ce qui exclut, comme nous l'avons vu précédemment, une possible organisation des particules afin de former un matériau aussi dense que possible. De plus, les propriétés magnétiques de ce matériau montrent une aimantation à saturation très faible, très inférieure à celle attendue pour l'alliage massif.

Ce premier essai va tout de même nous servir de base et mon travail de thèse va s'appuyer sur ces conditions de synthèse pour tenter de les améliorer afin d'obtenir le matériau cible. C'est à ce stade d'avancement du projet que mon travail a commencé.

I.2. Optimisation de la synthèse, rôle de la température.

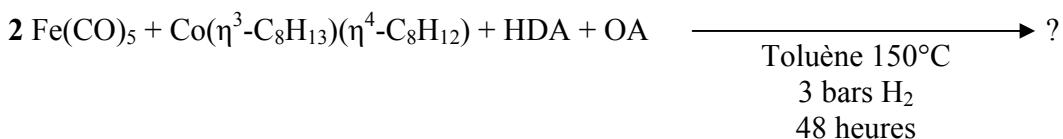
Nous sommes donc partis des conditions de synthèse mises en place par F. Dumestre en ce qui concerne la méthode générale, c'est-à-dire une co-décomposition de précurseurs organométalliques stabilisés par des ligands sous 3 bars de dihydrogène. Nous nous sommes également basés sur la stoechiométrie des précurseurs qui semblait mener à la composition recherchée, c'est-à-dire un rapport $[Fe]/[Co] = 2$.

Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence de la température de décomposition. Au vu des précédents résultats et de l'expérience de l'équipe, il semble en effet, que la température de synthèse joue un rôle essentiel dans la cristallinité et le contrôle de la taille et de la forme des particules obtenues. Une température de décomposition élevée va entraîner une cinétique plus rapide de décomposition du précurseur, l'étape de nucléation va donc mener à la formation de nombreux germes, laissant peu de précurseur disponible pour la croissance et les particules obtenues seront donc plus petites. D'autre part, une fois les phases de nucléation et de croissance terminées, une meilleure cristallinité des particules est généralement observée pour une température de décomposition plus élevée. En effet, si on considère la particule comme un milieu solide, une température élevée va fournir au système assez d'énergie pour permettre la diffusion des atomes en phase solide et leur permettre d'atteindre une position correspondant à un minimum d'énergie que représente leur place dans la maille cristalline. Dans le cas des nanoparticules, la diffusion atomique à l'état solide est possible à des températures relativement basses car leur petite taille induit une énergie de réseau moins grande et il est ainsi plus facile de bouger les atomes à l'état solide que dans un métal massif.

Nous avons donc décidé d'augmenter la température de synthèse à 150°C.

La synthèse effectuée est donc la suivante :

Réaction 1:



I.2.1. Résultats et caractérisations.

Le produit obtenu (nanomatériaux 1 noté **NM1**) se présente sous la forme d'un solide noir formé de grains de taille millimétrique en forme d'aiguille. Celles-ci peuvent être collectées, après évacuation du solvant, sur le barreau magnétique. Si l'agitation magnétique n'est pas utilisée, les solides forment des plaquettes au fond de la bouteille de Fisher-Porter. Le lecteur, soucieux d'obtenir plus de détails sur la synthèse de **NM1**, peut se reporter aux pages 11-12 de la partie expérimentale.

L'analyse élémentaire pratiquée sur ces solides montre qu'ils sont composés de 61% de fer et de 39% de cobalt avec une fraction massique de métal de 75%. Le rendement de la réaction est de 97% par rapport au cobalt.

Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) et à transmission (TEM) ont été réalisés (voir figure II-1). L'observation des particules en TEM s'est cependant révélée difficile à cause de l'épaisseur des solides, seules les particules sur les bords ou redispersées dans un excès de ligands ont pu être caractérisées par cette dernière technique. Ces clichés montrent que les solides sont constitués de nanoparticules sphériques de 15 nm de diamètre présentant une dispersion en taille très faible.

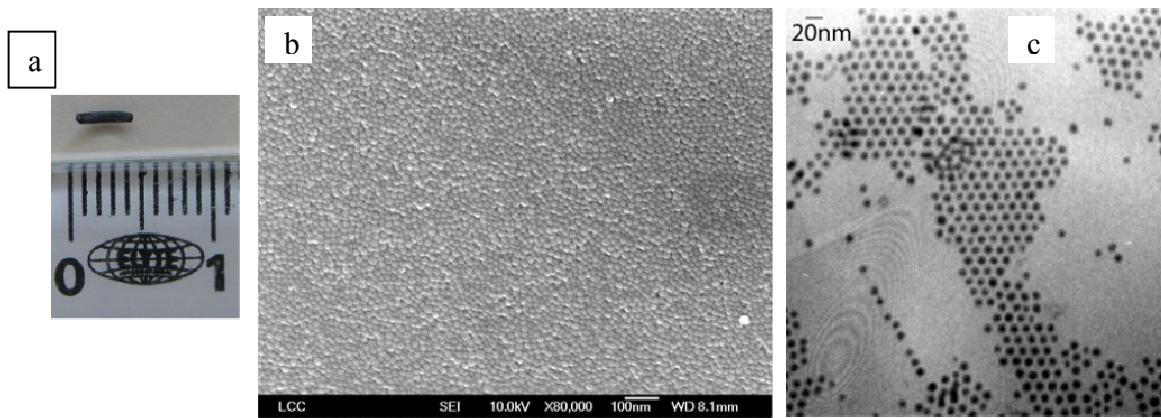


Figure II-1 : NM1 : a) photo d'un solide millimétrique ; b) cliché MEB-FEG d'un solide ; c) cliché TEM des particules redispersées.

Une transformée de Fourier réalisée sur une image d'une particule en microscopie à transmission haute résolution (HRTEM) montre un anneau de diffraction indicatif de la cristallinité de la particule (voir figure II-2), cependant les plans atomiques n'ont pas pu être visualisés par cette technique. Une étude plus approfondie de la cristallinité des particules fera l'objet du paragraphe III-1 de ce chapitre.

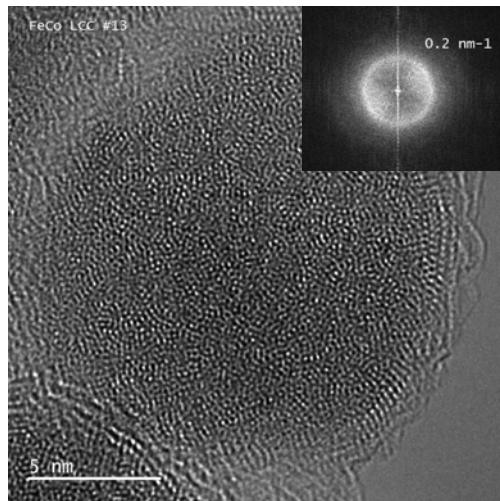


Figure II-2 : Cliché de HRTEM d'une particule ; encart : transformée de Fourier de l'image.

I.2.2. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été mesurées sur un magnétomètre SQuID. Un rappel sur la dynamique du moment magnétique et les différents types de mesures effectuées est disponible dans l'annexe 1.

La mesure Zero Field Cooled/Field Cooled (ZFC/FC) nous montre que le matériau est dans un état bloqué à température ambiante (voir figure II-3). Les particules sont donc bien ferromagnétiques à température ambiante et le premier point du cahier des charges du matériau est rempli.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

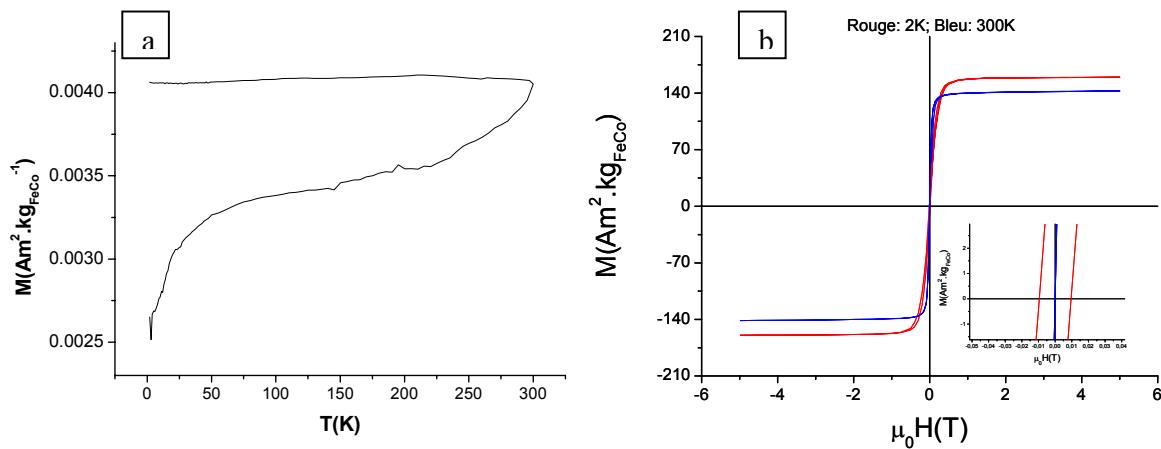


Figure II-3 : Propriétés magnétiques de NM1 : a) ZFC/FC ; b) hystérésis à 2K (rouge) et à 300K (bleu).

L'aimantation à saturation est plus élevée que lors du premier essai réalisé par F. Dumestre. Elle reste pourtant inférieure à l'aimantation à saturation attendue pour un alliage $\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ massif ($M_s = 240 \text{ A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1}$ ou $2,45 \mu_B$). Les propriétés magnétiques de NM1 sont résumées dans le tableau II-2. Le matériau obtenu est un matériau magnétique doux comme le prouve le champ coherctif H_c mesuré qui est toujours très faible. Le champ de saturation H_{sat} est mesuré pour $M=90\%M_s$. Cette valeur prend en compte le champ d'anisotropie H_k ainsi que le champ d'interactions entre les particules. H_{sat} représente donc une valeur majorée du champ d'anisotropie. Pour des valeurs de M_s relativement proches on peut tout de même de façon qualitative comparer les évolutions de H_{sat} à celles de H_k . On note ici la valeur relativement élevée de H_{sat} . Une étude plus approfondie des propriétés magnétiques sera l'objet du paragraphe III-3 de ce chapitre.

	$M_s (\text{A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1})$	$M_s (\mu_B)$	$\mu_0 H_{sat} (\text{T})$	$\mu_0 H_c (\text{T})$
300K	143	1,45	0,01	$3 \cdot 10^{-4}$
2K	159	1,62	0,01	0,01

Tableau II-2 : Propriétés magnétiques de NM1.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

De façon générale, on peut estimer l'erreur sur les mesures magnétiques à environ 10G. Ainsi, à 300K, la valeur du champ coercitif est inférieure à la barre d'erreur, on peut le considérer comme nul.

Grâce à l'augmentation de la température à 150°C nous avons donc synthétisé des particules cristallines, de composition recherchée, de forme contrôlée et monodisperses en taille. Les propriétés magnétiques sont meilleures que celles obtenues pour les particules synthétisées à 120°C mais restent assez éloignées de celles attendues. Afin d'obtenir le matériau présentant les propriétés les plus proches possibles du matériau cible, nous avons à ce stade décidé d'affiner les conditions de synthèse et d'étudier le rôle des ligands et du précurseur sur les particules obtenues.

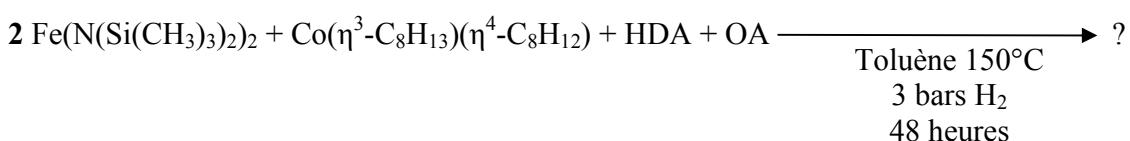
II. AFFINEMENT DES CONDITIONS DE SYNTHESE.

II.1. Modification du précurseur.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons différents précurseurs à notre disposition pour la synthèse.

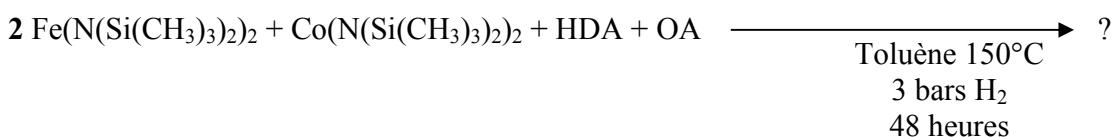
Au vu de premiers résultats décevants, je n'ai pas utilisé le fer bis-indényle comme précurseur de fer. L'amidure de fer, qui avait mené à la synthèse des cubes de fer s'auto-organisants en super-structures cubiques a été en revanche utilisé à la place du fer pentacarbonyle dans le système précédent. Il a aussi été utilisé en combinaison avec le complexe de cobalt isostructural correspondant, le bis-(triméthylsilyl)-amidure de cobalt. Les synthèses correspondantes sont les suivantes :

Réaction 2:



et

Réaction 3:



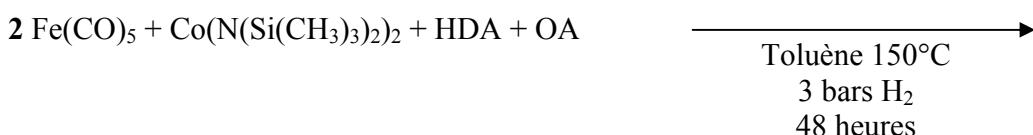
Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

Dans les deux cas, aucune particule n'a été observée, seuls des solides massifs enrobés de cire organique sont présents à la fin de la réaction. Il semble que la décomposition des précurseurs soit trop rapide et que les ligands en présence ne suffisent pas pour stabiliser les particules, menant directement à un alliage massif. Pourtant, dans les mêmes conditions de température et avec les mêmes ligands, la décomposition de l'amidure de fer seul donne des particules monodisperses et organisées. Une hypothèse plausible est que le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ joue ici le rôle de catalyseur de la réaction 2 qui devient alors trop rapide. Concernant la réaction mettant en jeu les amidures de fer et cobalt simultanément (réaction 3), un excès d'amine dans le milieu peut être à l'origine de l'absence de particules. En effet, lors de la décomposition d'un équivalent d'amidure, deux équivalents d'hexaméthyldisylasane sont relâchés dans le milieu. Or les amines ne sont pas des stabilisants forts, elles sont même très labiles et nous avons observé qu'un excès d'amine provoque généralement la coalescence des particules métalliques en solution. Les résultats observés lors des réactions 2 et 3 semblent confirmer ces observations. En effet, si ces réactions sont totales, la quantité d'amine en fin de réaction est de 5 équivalents par atome métallique, ce qui correspond à un très large excès d'amine.

Devant les résultats médiocres qu'offrent les autres précurseurs de fer à notre disposition, nous utiliserons toujours dans la suite de ce travail le précurseur fer pentacarbonyle.

Nous avons aussi remplacé le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ par l'amidure de cobalt $\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2$ dans la réaction 1 pour comparer sa réactivité avec celle du $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$:

Réaction 4 :



Les résultats obtenus pour cette synthèse sont très proches de ceux obtenus pour la réaction 1. Le produit de la synthèse se présente également sous la forme de solides millimétriques noirs collectés sur le barreau magnétique ou sous la forme de plaquettes au fond de la bouteille de Fisher Porter (**NM2**).

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

L'analyse élémentaire révèle une composition correspondant à un alliage $\text{Fe}_{0,58}\text{Co}_{0,42}$ avec une fraction massique en métal de 80%. Le rendement de la réaction est également de 97% par rapport au cobalt.

Des clichés de microscopie électronique à balayage et à transmission ont été réalisés (voir figure II-4). Les mêmes problèmes que ceux rencontrés lors de l'observation de **NM1** se sont posées pour l'observation des particules en TEM. Seules les particules sur les bords des solides ou redispersées dans un excès de ligands ont pu être caractérisées. Par contre, l'observation par SEM-FEG nous a permis d'observer très clairement les nanoparticules. Les clichés montrent en effet que les solides sont constitués de nanoparticules sphériques de 15 nm de diamètre présentant une dispersion en taille relativement faible.

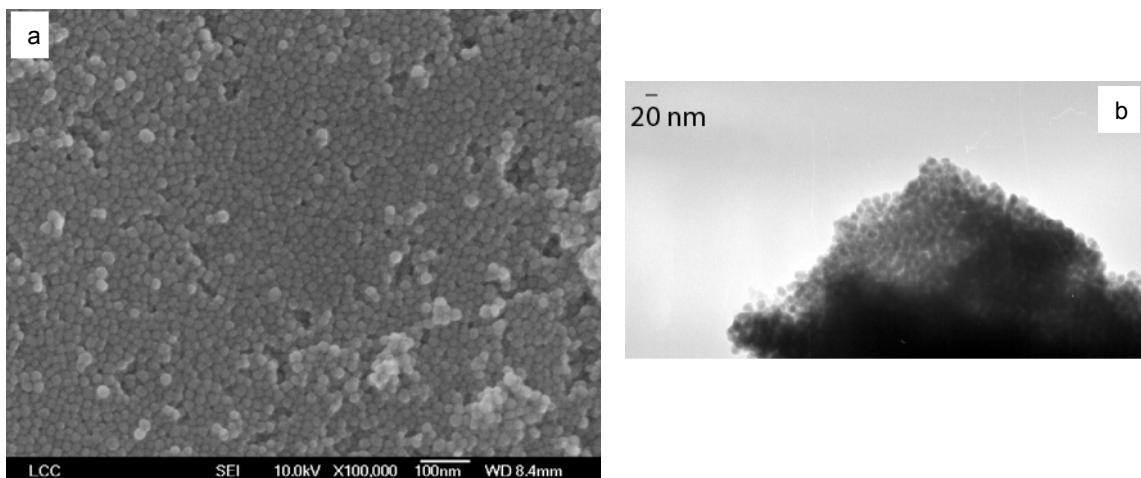


Figure II-4 : NM2 : a) Cliché MEB-FEG de NM2 ; b) Cliché TEM du bord d'un solide NM2.

Les propriétés magnétiques de **NM2** sont elles aussi semblables à celles de **NM1** (voir figure II-5), seule l'aimantation (M_s) à saturation est légèrement supérieure dans ce cas, le champ coherctif (H_c) est toujours très faible et le champ d'anisotropie (H_k) relativement important pour un matériau doux.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

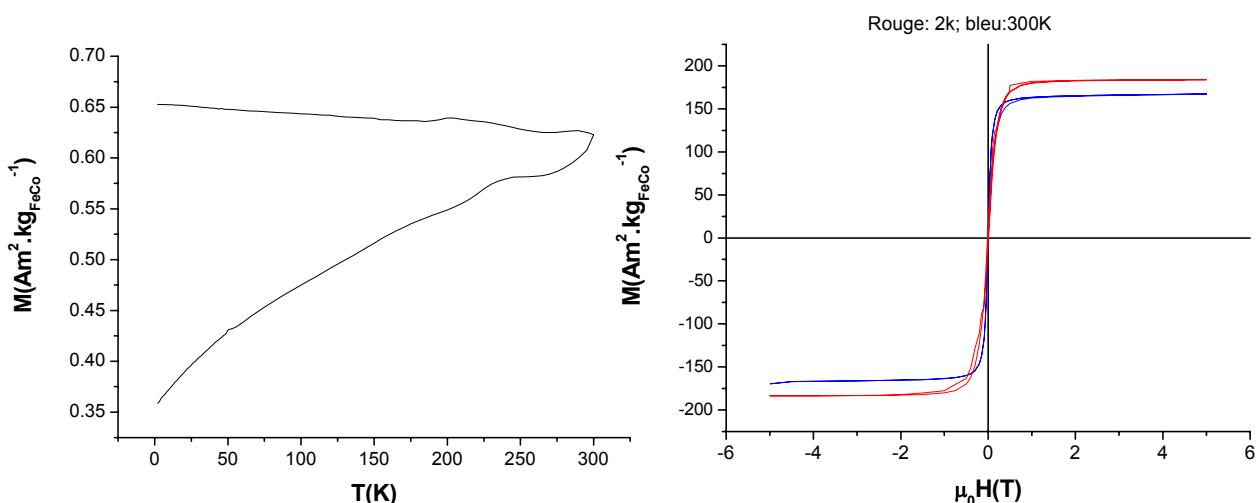


Figure II-5 : Propriétés magnétiques de NM2 : a) ZFC/FC ; b) hystérésis à 2K (rouge) et à 300K (bleu).

Les propriétés magnétiques de **NM2** sont résumées dans le tableau II-3.

	$\mathbf{M_s (\text{A.m}^2 \cdot \text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1})}$	$\mathbf{M_s (\mu_B)}$	$\mathbf{\mu_0 H_{sat} (T)}$	$\mathbf{\mu_0 H_c (T)}$
300K	167	1,62	0,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$
2K	183	1,45	0.01	0,01

Tableau II-3 : Propriétés magnétiques de **NM2**

Les différences observées entre les aimantations à saturation des nanomatériaux **NM1** et **NM2** sont peut être dues à la nature des précurseurs de cobalt utilisés. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, un excès d'amine est formé lors de la décomposition du $\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$. Or les amines sont connues pour être sans effet sur les propriétés magnétiques ce qui n'est pas le cas de CO ou des groupes oxo.

Ainsi, après avoir fixé la stoechiométrie des précurseurs à 2 Fe pour 1 Co, déterminé la température optimale à 150°C, les systèmes de précurseurs donnant les meilleurs résultats sont $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2$. Ils permettent d'obtenir des matériaux millimétriques, formés de particules sphériques de 15 nm de diamètre, monodisperses

en taille et présentant des propriétés magnétiques relativement intéressantes. Dans cette démarche d'optimisation des conditions de synthèse, il nous restait finalement à étudier l'influence des ligands sur les particules formées.

II.2. Influence des ligands.

Nous avons étudié l'influence des ligands sur les deux systèmes menant aux nanoparticules les plus proches du matériau cible, c'est-à-dire les systèmes correspondant aux réactions 1 et 4. Pour ce faire, nous avons fait varier dans chaque cas la nature (la longueur des chaînes alkyles, leur degré d'insaturation), la quantité et la stoechiométrie des ligands utilisés.

Les différents systèmes étudiés sont présentés aux pages 11-12 de la partie expérimentale.

II.2.1. Résultats et caractérisation.

Les résultats obtenus sur les dix systèmes étudiés sont relativement similaires. En effet, dans tous les cas, le produit des réactions se présente sous la forme d'une poudre noire composée de grains de taille variable, allant d'une poudre finement divisée à des grains de taille millimétrique. Ils sont toujours collectés sur le barreau magnétique une fois le solvant évacué et séchés sous vide.

L'analyse élémentaire effectuée sur chacun des échantillons montre que la composition du produit obtenu varie selon les échantillons entre $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ et $\text{Fe}_{69}\text{Co}_{31}$ avec une fraction massique en métal variant de 75% à 85%.

La caractérisation par TEM s'est révélée peu intéressante, toujours à cause de la difficulté pour le faisceau de traverser l'échantillon. Par contre, les clichés de MEB-FEG montrent que tous les échantillon sont formés de nanoparticules (voir figures II-6 et II-7).

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

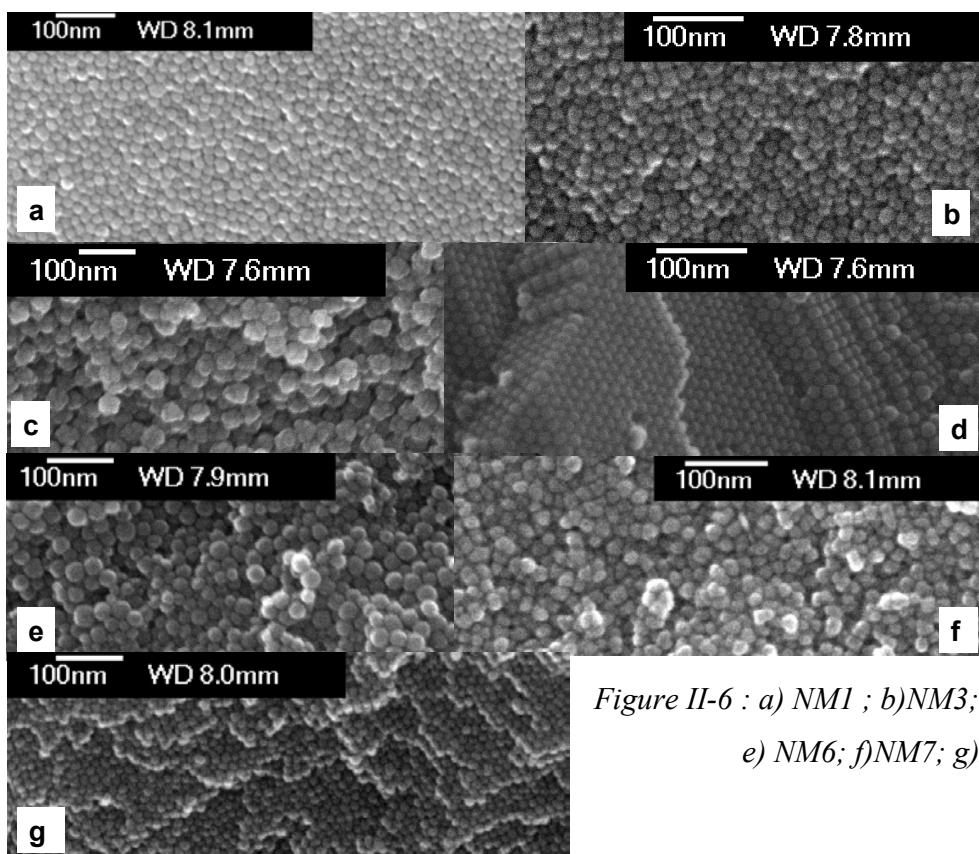


Figure II-6 : a) NM1 ; b) NM3; c) NM4; d) NM5;
e) NM6; f) NM7; g) NM8.

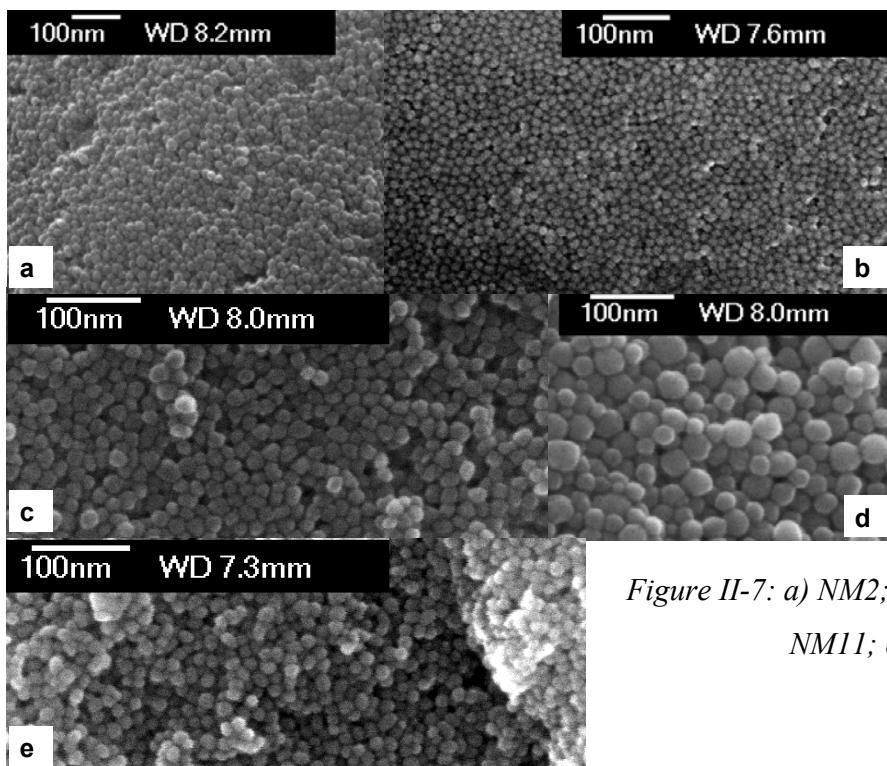


Figure II-7: a) NM2; b) NM9; c) NM10; d)
NM11; e) NM12.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

Dans les cas où le précurseur de cobalt utilisé est le $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, les particules ont tendance à s'organiser au sein des solides obtenus. Le degré d'organisation varie alors suivant les ligands utilisés. Par contre, aucune organisation nette n'est visible dans les cas où c'est l'amidure de cobalt qui a été utilisé. La taille des nanoparticules varie également légèrement selon le système de ligands utilisé. En règle générale, les systèmes où un mélange d'un équivalent d'amine et un équivalent d'acide, quelles que soient les longueurs de chaîne ou leur degré d'insaturation, a été utilisé donnent des résultats très similaires. Seul l'échantillon **NM7** donne des particules de taille et de forme non homogènes. Tous les autres échantillons de cette série (**NM1,2,3,8,9,10,12**) sont composés de particules monodispersées en taille et en forme qui forment des réseaux denses, voire organisés dans le cas des systèmes issus de la décomposition de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$. Les échantillons qui présentent la meilleure organisation sont alors ceux synthétisés en présence d'un équivalent d'hexadécylamine et un équivalent d'acide stéarique (**NM8, NM9**). Le réseau de particule le mieux organisé est obtenu pour un mélange d'un équivalent d'amine (hexadécylamine) et deux équivalents d'acide (un équivalent d'acide oléïque et un équivalent d'acide stéarique) (**NM5**). Lorsque 2 équivalents d'acide oléïque sont utilisés avec un ou deux équivalents d'hexadécylamine (**NM4, NM6, NM11**) les particules obtenues sont plus grosses et leurs dispersions en taille et en forme augmentent. On peut donc en conclure que, plus que la quantité d'acide, c'est la présence d'acide stéarique qui favorise l'organisation des particules. Les particules les plus grosses sont obtenues lorsque 2 équivalents d'amine sont utilisés (**NM4, NM11**), en particulier dans le cas où le précurseur de cobalt est l'amidure (**NM11**). Ceci corrobore l'hypothèse selon laquelle l'amine stabilise mal les particules et conduit à leur coalescence, phénomène renforcé lorsque l'amidure de cobalt est utilisé et se décompose en donnant 2 équivalents d'hexaméthyldisilazane comme évoqué précédemment (paragraphe II-1 de ce chapitre).

II.2.2. Propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux de la série **NM3-NM12** sont très similaires et proches de celles des nanomatériaux **NM1** et **NM2** (voir tableau II-4 pour les propriétés magnétiques de quelques échantillons). Ils sont tous ferromagnétiques à température ambiante et présentent de très faibles champs coercitifs. Les principales différences sont des écarts

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

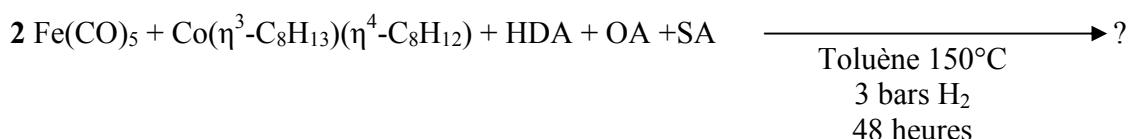
d'aimantation à saturation, probablement dues aux espèces présentes à la surface des particules. L'organisation des particules peut aussi jouer un rôle. En effet, une pollution extérieure aura plus de mal à atteindre les particules au cœur d'un réseau compact que dans une structure moins dense. C'est peut-être ce qui explique que dans la série de nanomatériaux synthétisés à partir de $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, **NM5**, qui est le matériau le plus organisé, présente l'aimantation à saturation la plus élevée. La grande différence entre l'aimantation à saturation de **NM2** et de **NM9** ou **NM12** n'est cependant toujours pas expliquée, une légère différence de structure est peut-être à l'origine de cet écart.

Nom de l'échantillon	$\text{Ms}(\text{Am}^2\text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1})$	$\text{M}(\mu_{\text{B}})$	$\mu_0\text{Hc (T)}$
NM4	135	$1.43\mu_{\text{B}}$	0.0010
NM5	182	$1.94\mu_{\text{B}}$	0.0070
NM6	169	$1.87\mu_{\text{B}}$	0.0125
NM9	120	$1.28\mu_{\text{B}}$	0.0041
NM12	113	$1.20\mu_{\text{B}}$	0.007

Tableau II-4 : Propriétés magnétiques de quelques échantillons.

La variation des ligands influe donc sur la taille, la forme mais surtout l'organisation des particules. Nous venons de voir que la meilleure organisation était obtenue pour le système correspondant à **NM5**, c'est-à-dire :

Réaction 5 :



SA : acide stéarique.

Dans ce cas, le matériau obtenu consiste en des cristaux millimétriques de nanoparticules auto-organisées de $\text{Fe}_{59}\text{Co}_{41}$. L'organisation des particules en super-réseaux fera l'objet du paragraphe III-2 de ce chapitre.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons approfondir les caractérisations des nanoparticules et du matériau lui-même pour les systèmes les plus proches du matériau cible, c'est-à-dire **NM1**, **NM2** et **NM5**.

III. CARACTERISATION DU MATERIAU.

Nous avons à présent à notre disposition 3 nanomatériaux dont les propriétés sont proches de celles requises pour l'application comme inducteur. Ces matériaux sont issus de synthèses dont les conditions varient légèrement. Pour caractériser ces matériaux de façon plus rigoureuse, nous avons tout d'abord étudié la structure interne d'une particule, puis l'organisation des particules entre elles. Enfin, nous avons approfondi l'étude des propriétés magnétiques et nous verrons aussi comment le matériau réagit face à l'oxydation.

III.1. Structure interne des particules.

Je vais présenter ici les résultats concernant **NM1**. Des études similaires sur **NM2** et **NM5** ont mené aux mêmes conclusions.

III.1.1. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles.

Ainsi que je l'ai déjà mentionné dans le paragraphe I.2.1 de ce chapitre, lors d'une première observation en microscopie électronique haute résolution des particules aucun plan atomique n'a pu être mis en évidence sur les clichés. Nous avons donc alors conclu que les particules étaient amorphes. Une seconde observation des particules en TEM-FEG a alors permis de réaliser une transformée de Fourier (TF) de l'image. Celle-ci a mis en évidence la présence d'un anneau de diffraction intense à $0,2 \text{ nm}^{-1}$ qui a pu être attribué à une périodicité limitée dans la particules à des domaines d'environ 2nm, démontrant ainsi la présence d'un ordre à courte distance (voir figure II-8).

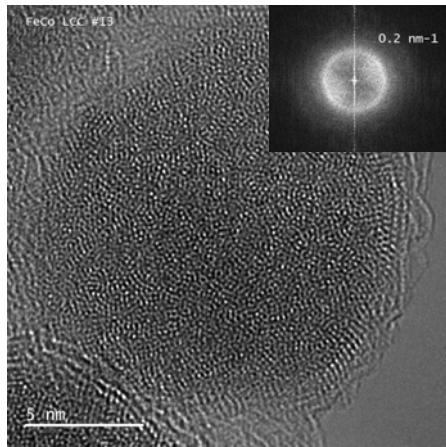


Figure II-8 : Cliché TEM-FEG d'une particule ; encart : transformée de Fourier de l'image.

Pour caractériser cet ordre à courte distance existant dans les particules, une étude de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) a été menée (le lecteur trouvera en annexe 2 les détails de cette technique). La fonction de densité radiale (RDF) présentée sur la figure II-9-b montre des pics mal définis en intensité et une longueur de cohérence de 2nm, très petite devant la taille des particules.

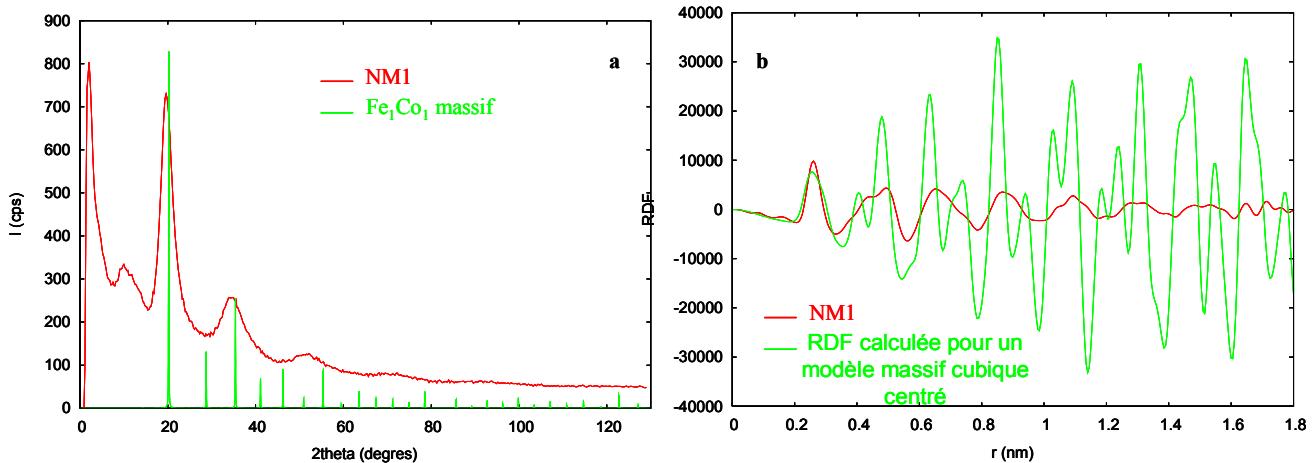


Figure II-9 : Etude WAXS de NM1 : a) diffractogramme de NM1 et comparaison avec les pics attendus pour un alliage de Fe_1Co_1 ; b) RDF de NM1 et comparaison avec la RDF calculée pour un modèle cubique centré.

Le diffractogramme correspondant (figure II-9-a) montre des pics larges ne s'indexant pas sur les pics d'un modèle pour un alliage $Fe_{0.5}Co_{0.5}$. Nous avons alors pensé que nous avions affaire à une phase proche de la phase ϵ du cobalt mise en évidence par Dinega et Bawendi.^[13]. En effet cette phase a souvent été rencontrée dans notre groupe pour des particules de très petites

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

taille (<2nm). Le fait que cette gamme de taille corresponde à la longueur de cohérence observée sur la RDF nous a conforté dans cette idée. Cependant, en comparant la RDF obtenue pour **NM1** et celle obtenue pour des particules d'alliage fer/nickel pour lesquelles une phase polytétrahédrique a été mise en évidence (figure II-10), on note quelques différences qui excluent l'hypothèse d'une telle phase dans notre cas.

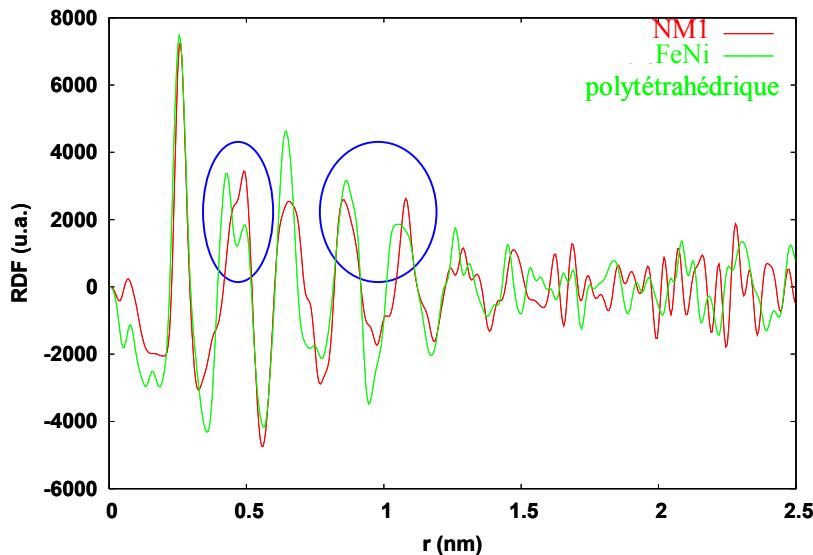


Figure II-10 : RDF comparées de **NM1** et d'un échantillon de fer/nickel polytétrahédrique.

En effet, on observe des décalages au niveau de certains pics, en particulier, pour des distances supérieures à 0,5nm. Mais surtout les intensités relatives des pics sont inversées pour le double pic à 0,5nm. Pour ce pic une intensité « grand-petit » est caractéristique d'une phase de type polytétrahédrique, or ici, on observe une intensité « petit-grand », qui, en fait, se rapproche plus du type d'intensité relatives observé pour le même massif dans la structure bcc du fer/cobalt. Si l'on revient à la RDF de la figure II-9-b, on remarque alors que les pics obtenus pour **NM1**, même s'ils sont plus larges et ont une intensité plus faibles, semblent présenter les mêmes intensités relatives que ceux correspondant au modèle bcc. Bien sûr, compte tenu du désordre et de l'élargissement des pics, il est difficile de les indexer avec précision et d'être totalement affirmatif, cependant nous avons finalement conclu que la phase présente dans les particules semble être une phase bcc désordonnée avec une perte de cohérence due à un désordre de position atomique de Fe et Co.

III.1.2. Etude par microscopie électronique à perte d'énergie.

Nous avons donc déterminé le système dans lequel les atomes sont organisés dans la particule, mais l'emplacement des différents atomes de fer et de cobalt dans la maille reste inconnu. En effet, ces deux éléments étant voisins dans la classification périodique, il est impossible de les différencier grâce au WAXS. Nous avons donc eu recours à une autre technique, la spectroscopie électronique par perte d'énergie (EELS) qui permet d'obtenir une cartographie des espèces dans la particule. En effectuant une co-décomposition simultanée des deux précurseurs organométalliques, nous nous attendions à obtenir un alliage, c'est-à-dire une répartition homogène des atomes dans la particule mais la figure II-11 montre qu'il en est en fait tout à fait autrement. En effet, on observe une étonnante structure en oignon constituée d'un cœur riche en cobalt, entouré par une coquille riche fer, elle-même entourée d'une autre coquille riche en cobalt.

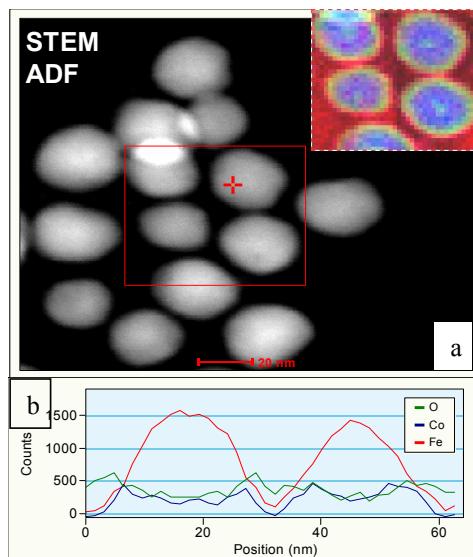


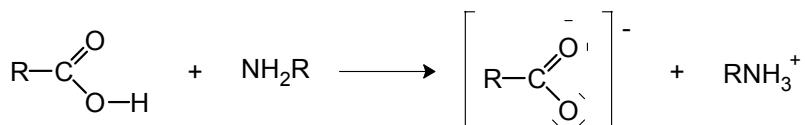
Figure II-11 : Spectroscopie EELS de NMI : a) cartographie des éléments présents dans les particules ; b) profil des éléments suivant la distance sur une particule.

Ce phénomène de ségrégation des espèces au sein de la particule est probablement dû à la nature et à la vitesse de décomposition des espèces en présence pendant le réaction menant à la formation des particules et nous renseigne sur les étapes de cette réaction. En effet, il est très difficile, pour l'instant, de connaître précisément le mécanisme de cette réaction car elle est particulièrement difficile à suivre, les outils généralement utilisés pour ce faire étant, dans notre cas, inadéquates. La RMN, notamment, est inutilisable car les espèces que nous utilisons sont,

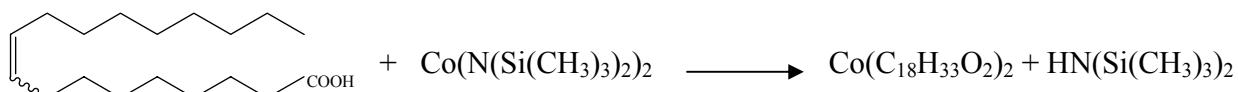
Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

pour la plupart, paramagnétiques et donnent des signaux larges et difficilement exploitables. Si des travaux sont en cours dans l'équipe pour étudier de façon rigoureuse les espèces présentes avant, pendant et en fin de réaction, nous ne pouvons pour l'instant nous baser que sur nos observations et les caractérisations des produits de la réaction pour formuler des hypothèses quant au mécanisme de cette réaction. Dans notre cas, plusieurs observations tendent à prouver que les espèces qui se décomposent pour donner les particules ne sont pas seulement celles introduites en début de réaction. Il est probable que de nouveaux précurseurs se forment pendant la synthèse et que ce soit leur décomposition qui mène au produit final. En effet, lors du mélange des réactifs, on observe des changements de couleur significatifs. Le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$, noir au départ, change pour un liquide mauve dès l'ajout de l'hexadécylamine puis de l'acide oléïque. De même, l'autre précurseur de cobalt, le $\text{Co}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ passe de vert vif à bleu foncé lors de l'ajout de l'acide oléïque. On peut donc penser qu'une réaction d'échange de ligands et/ou une réaction acide/base entre l'amine et l'acide peuvent se produire pour mener à un carboxylate de cobalt. On peut imaginer un mécanisme du type :

Réaction acide/base :



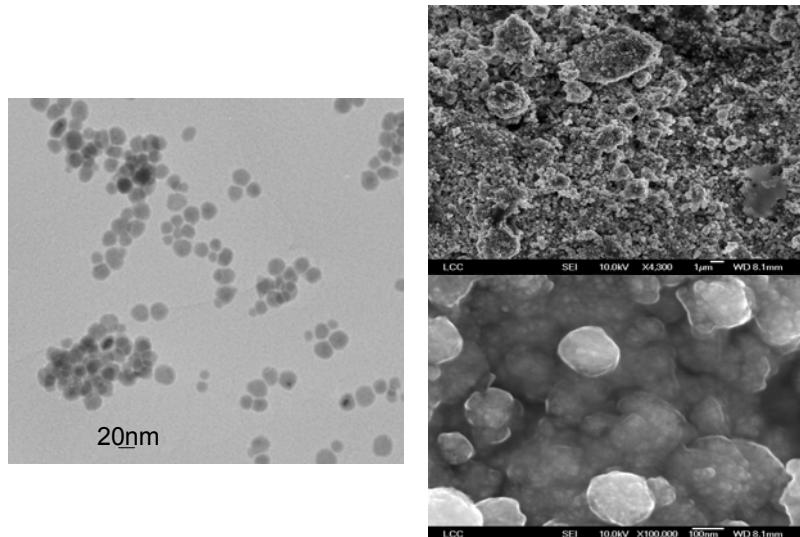
Ex :



Si l'on joue ensuite sur les vitesses de décomposition respectives de tous les précurseurs en présence, on peut arriver à expliquer la formation de cette structure en oignon. Dans le cadre de la réaction 1, le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ se décompose en effet très rapidement. En admettant que tout le précurseur introduit en début de réaction n'ait pas été transformé en carboxylate de cobalt, il peut former les germes sur lesquels vont croître les particules et ainsi former le cœur de cobalt observé. Puis le précurseur de fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$ se décompose et forme la deuxième couche riche en fer. Enfin, le précurseur le plus stable, le carboxylate de cobalt, se décompose à son tour et forme la dernière couche riche en cobalt. Bien sûr, ce ne sont que des hypothèses qui devront être vérifiées dans un futur travail. La co-décomposition du stéarate de cobalt et du fer pentacaronyle en présence des mêmes ligands et

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

dans les mêmes conditions, n'a en tout cas pas permis d'obtenir des particules homogènes (**NM13**). L'observation en MEB-FEG montre que les particules sont enrobées d'une gangue organique (voir figure II-12)



*Figure II-12 : Clichés de microscopie de **NM13** : a) TEM ; b) MEB-FEG.*

Les propriétés magnétiques du matériau obtenu sont décevantes, avec une aimantation à saturation de $106 \text{ Am}^2.\text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1}$. Il est donc clair que le stéarate de cobalt n'est pas le seul précurseur de cobalt présent lors de la réaction 1, et qu'il reste du $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ en solution. Celui-ci se décomposerait donc en premier et créerait les germes sur lesquels se décomposerait ensuite le précurseur de Fer puis stéarate de Cobalt pour donner les particules finales. Les quantités et la nature des précurseurs en présence restent néanmoins à déterminer.

Cette structure particulière en oignon a, bien sûr, des répercussions sur les propriétés physiques du matériau et, en particulier, elle peut en partie expliquer le fait que les propriétés magnétiques du matériau obtenu soient différentes de celles attendues pour l'alliage massif.

III.2. Organisation des particules.

Après avoir étudié l'organisation des atomes dans la particule nous allons maintenant aborder l'organisation des particules entre elles. Cette organisation peut être obtenue soit dans

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

des cristaux millimétriques de particules, soit à la surface d'un substrat. Dans tous les cas, elle a lieu spontanément dans le milieu réactionnel.

III.2.1. Organisation des particules en super-cristaux.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'organisation des particules au sein des solides obtenus en fin de synthèse dépend du système de réactifs utilisés. Ainsi, lorsque l'amidure de cobalt $\text{Co}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$ est utilisé nous n'avons jamais observé d'organisation entre les particules, et ce malgré la densité de l'empilement obtenu. En revanche, lorsque le précurseur de cobalt $\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})$ est utilisé, les particules ont tendance à s'organiser. Nous avons également observé que la qualité de l'organisation des particules au sein des super-cristaux dépend du système de ligands utilisé.

Les nanomatériaux **NM1** et **NM5** sont les plus représentatifs de cette capacité à l'auto-organisation. Les clichés de MEB-FEG réalisés sur des solides millimétriques de **NM1** montrent clairement que les particules s'organisent à l'intérieur de ces solides pour former de véritables cristaux de particules ou super-cristaux, c'est-à-dire des cristaux où les positions atomiques sont occupées par des particules (voir figure II-12-a). De plus, la microscopie électronique à transmission réalisée après ultra-microtomie, c'est-à-dire après avoir découpé une « tranche » de cristal avec un couteau à pointe diamant, nous montre que cette organisation s'étend sur des domaines très étendus (voir figure II-13). Les taches de diffractions sur la transformée de Fourier sur le cliché TEM après ultra-microtomie sont la preuve de l'excellente qualité de l'organisation.

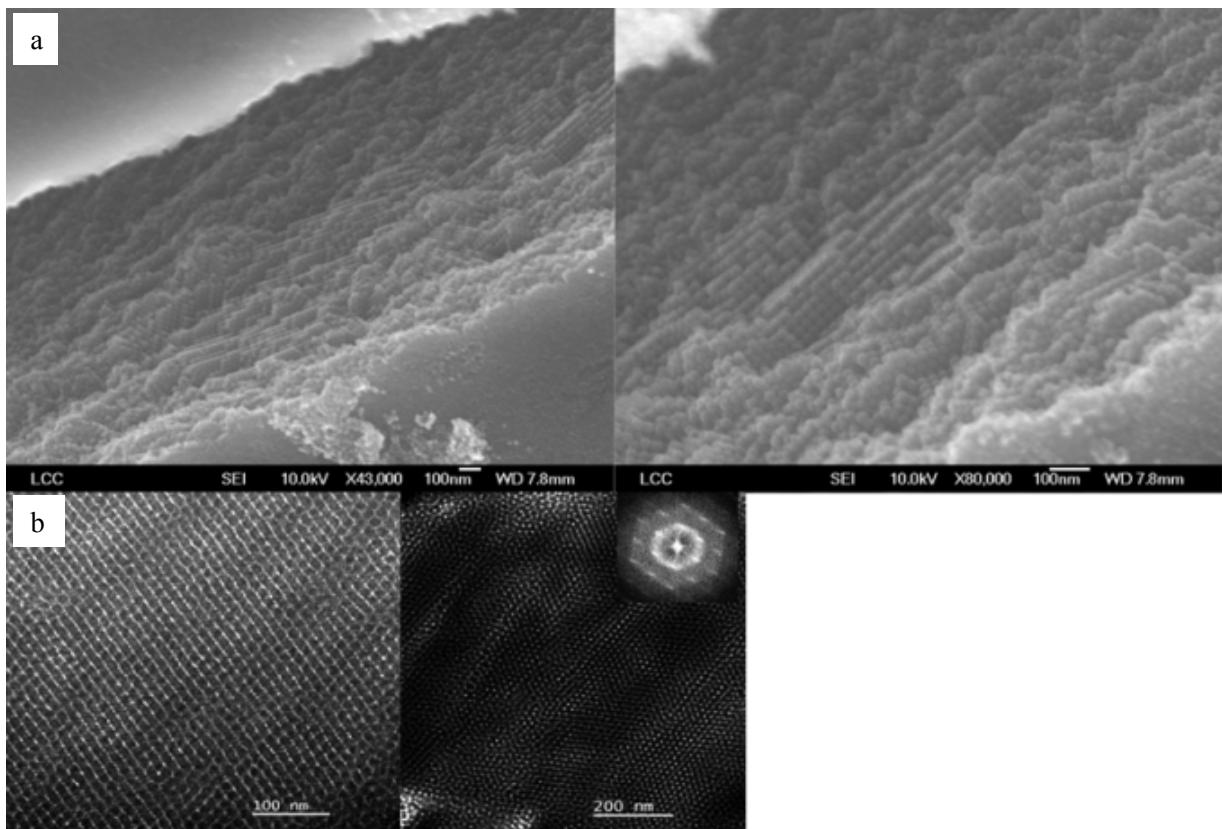


Figure II-13 : NM1 : organisation des particules : a) clichés SEM-FEG des particules dans un cristal ; b) clichés TEM après ultra-microtomie d'un cristal, encart : transformée de Fourier de l'image.

Dans le cas de **NM5**, il est même possible de déterminer le système de cristallisation des super-cristaux sur les clichés de MEB-FEG. En effet, on voit très nettement que les particules sont organisées dans un système cubique à face centrée, il est même possible de voir les plans 100 et 111 du système (voir figure II-14). Ce phénomène de cristallisation est très semblable à la cristallisation moléculaire, mais il est cependant relativement difficile à expliquer. Deux options s'offrent à nous pour expliquer la nature de ce phénomène : une approche cinétique ou une approche thermodynamique. L'approche cinétique consisterait à dire que des particules de taille différentes se forment au cours de la réaction et que seules celles qui possèdent la bonne taille s'assemblent pour former les super-cristaux. Cependant, on comprend alors mal pourquoi la taille finale des particules serait de 15 nm, pourquoi cette valeur en particulier, pourquoi pas plus grosses ? Une hypothèse plus probable serait l'approche thermodynamique. Suivant cette

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

approche, un certains nombre de nuclei, fonction de la constante de dissociation sous dihydrogène du précurseur de cobalt utilisé, seraient formés. On observerait alors un phénomène de croissance, similaire à celui observé dans le cas d'un mécanisme de type LaMer, jusqu'à ce que la quantité de précurseur en présence soit épuisée. La croissance s'arrêterait alors et fixerait la taille des particules. Ce modèle implique une distribution en taille, il semble donc qu'un mécanisme de « réparation », semblable aux mécanismes à l'œuvre en chimie supra-moléculaire, permettant la formation de particules strictement identiques soit présent dans la formation de super-cristaux. Une combinaison des deux modèles exposés ci-dessus est donc vraisemblable. Enfin, la cristallisation des particules augmente encore la monodispersité forçant un phénomène de reconstruction des particules vers une taille unique.

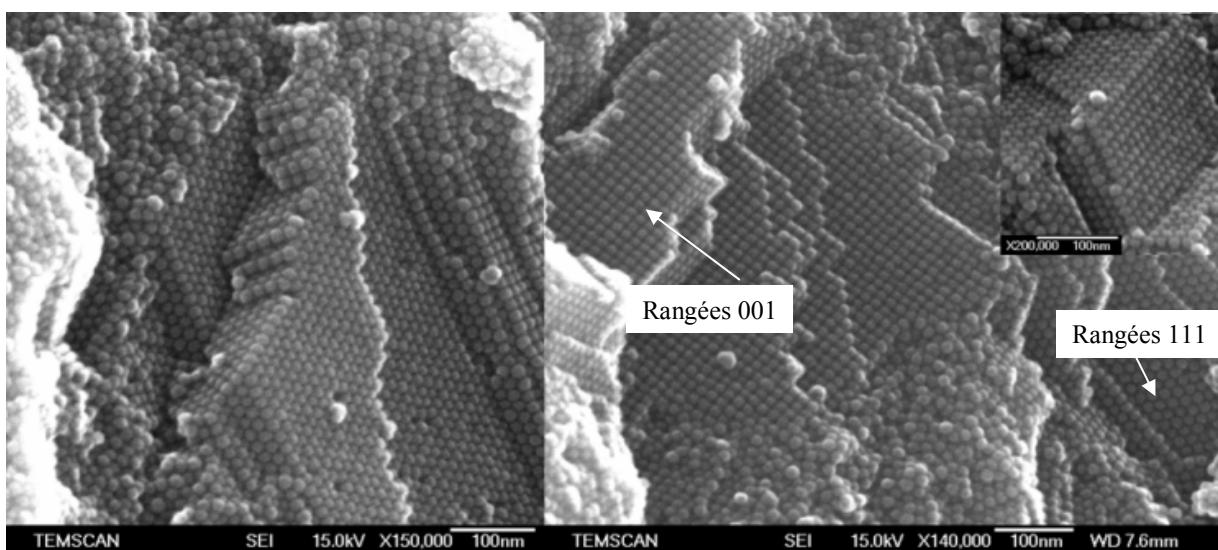


Figure II-14 : NM5 : Organisation des particules : cliché SEM-FEG des particules dans un cristal.

A ce stade de ce travail, nous avons obtenu un matériau qui possède la composition souhaitée, est constitué de nanoparticules de 15 nm de diamètre elles-mêmes organisées en super-cristaux ce qui lui confère une densité optimale. Nous allons maintenant nous intéresser à une méthode de dépôt en couche mince sur substrats.

III.2.2. Organisation des particules à la surface d'un substrat.

Lorsqu'un wafer de silicium est plongé dans le milieu réactionnel pendant la synthèse, les particules cristallisent à sa surface et s'auto-organisent pour former une couche d'environ 150 nm. Cette couche est relativement homogène même si quelques creux ou bosses peuvent être observés (voir figure II-14).

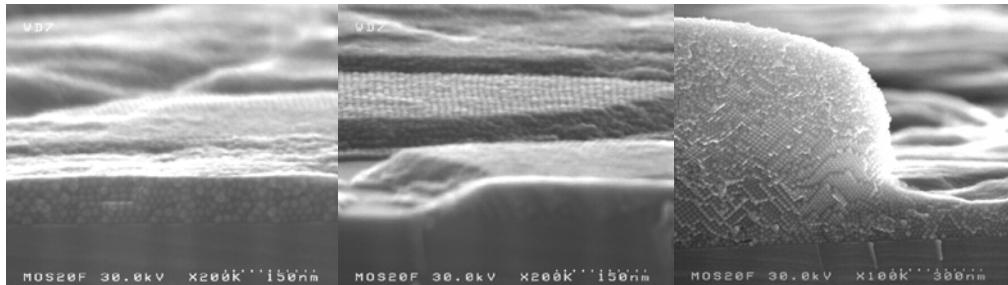


Figure II-14 : Cristallisation spontanée de particules sur un wafer de silicium.

Ce phénomène de dépôt et d'organisation ne correspond donc pas ici à une étape supplémentaire mais a lieu pendant la synthèse, ce qui représente une avancée intéressante par rapport à ce qui existe dans la littérature sur les dépôts de particules. En effet, le dépôt des particules sur un substrat nécessite toujours un post-traitement qui consiste généralement en la re-dissolution des particules, suivi d'un dépôt (voir Introduction bibliographique, paragraphe III.2).^[14, 15] Le gain d'une étape permet la perte de moins de produit et une mise en forme simplifiée. Cette technique a fait l'objet d'un brevet Freescale-CNRS.^[16]

III.3. Etude des propriétés magnétiques et de la stabilité à l'air du matériau.

III.3.1. Propriétés magnétiques.

Comme nous l'avons vu dans ce qui précède, le matériau obtenu est un matériau doux présentant dans tous les cas un champ coercitif très faible qui devient quasiment nul à 300K dans le cas du nanomatériau **NM1**, signe que la température de blocage est proche. Pourtant, une mesure de ZFC/FC réalisée jusqu'à 400K n'a pas permis de mettre en évidence cette température de blocage.

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

Cependant, la question du champ de saturation anormalement élevée pour un matériau doux comme le fer/cobalt reste posée. Comme nous l'avons vu précédemment, le champ de saturation correspond à la somme des contributions du champ d'anisotropie et du champ d'interaction entre particules. Le champ d'anisotropie rend compte de l'influence de plusieurs paramètres, essentiellement l'anisotropie magnéto-cristalline et l'anisotropie de forme du matériau (le lecteur peut se référer à l'annexe I pour plus de détails sur la notion d'anisotropie et de facteurs démagnétisants). Dans notre cas, les mesures SQuID sont généralement réalisées sur l'échantillon sous forme de poudre, c'est-à-dire de grains de différentes tailles et surtout différentes formes. Le champ d'anisotropie mesuré rend donc compte de l'anisotropie induite par toutes ces formes différentes et par toutes les orientations des cristaux dans l'espace. On va donc obtenir un champ d'anisotropie moyen, matérialisant la moyenne des axes d'aimantation facile et difficile et la somme de tous les champs démagnétisants. Pour s'affranchir de cet effet de moyenne, nous avons réalisé la mesure des propriétés magnétiques sur un cristal assez grand, carré et plat pour faire l'approximation d'une configuration film mince. Dans ce cas, les facteurs démagnétisants induisent une aimantation privilégiée dans le sens de la couche, c'est-à-dire un axe de facile aimantation lorsque le champ appliqué se trouve parallèle à la couche. Nous avons réalisé deux mesures : une avec le cristal parallèle au champ appliqué, l'autre avec le cristal perpendiculaire au champ appliqué (voir figure II-14-a). Le SQuID ne possédant pas de tête gognométrique, les orientations du cristal ont été déterminées à la main. D'autre part, nous avons effectué la mesure SQuID d'un dépôt de particules sur une plaquette de silicium pour le comparer à la mesure du même échantillon sous forme de poudre (voir figure III-14-b).

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

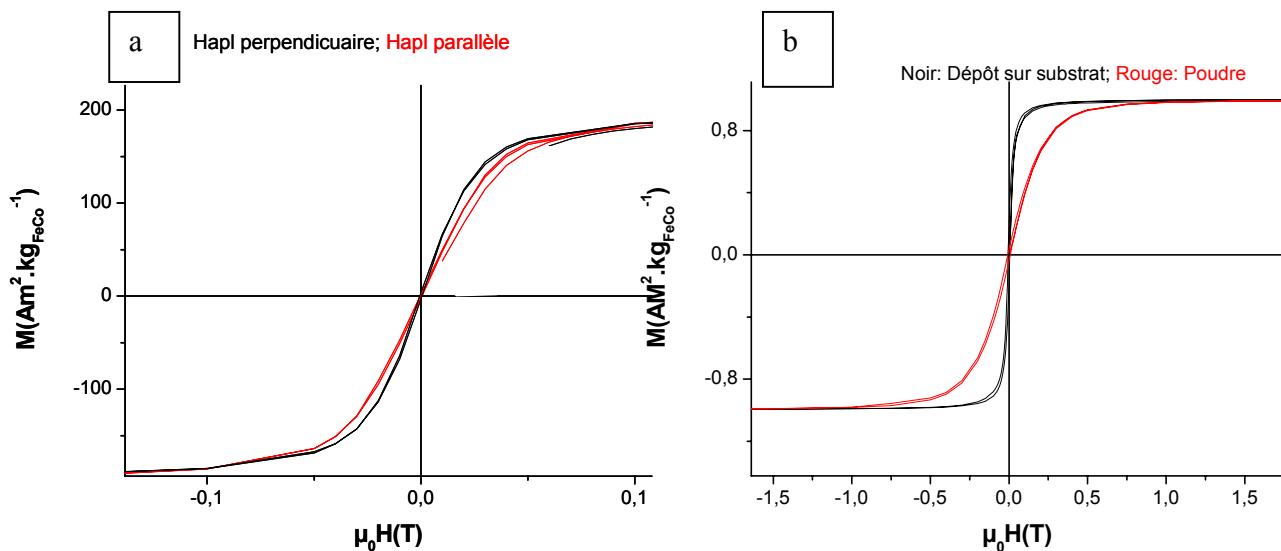


Figure III-14 : Influence de la forme du matériau sur les propriétés magnétiques : a) cristal parallèle au champ (rouge), perpendiculaire au champ (noir) ; b) particules déposées sur un wafer (rouge), matériau sous forme de poudre (noir).

Lorsqu'on compare les courbes d'hystérésis obtenues à partir du même matériau étudié sous forme de poudre ou déposé sur un substrat sous forme de film mince dans le sens de l'axe facile d'aimantation (figure III-14-b), on obtient une caractérisation visuelle de cet effet de moyennage des axes faciles et difficiles dans la poudre, H_{sat} étant beaucoup plus important dans le cas de la mesure sur la poudre que dans le cas de la mesure sur le wafer.

Nous pouvons ainsi conclure de ces études qu'intrinsèquement, le matériau synthétisé est bien un matériau doux, présentant un champ coercitif et un champ d'anisotropie faibles. Cependant la forme globale du matériau est primordiale et cette donnée devra être prise en compte lors de la mise en forme du matériau pour l'application.

III.3.2. Stabilité à l'air

Afin d'étudier la stabilité à l'air du matériau, celui-ci a été exposé à l'atmosphère ambiante pendant 2 semaines puis observé en TEM et soumis à des mesures magnétiques. Les résultats que je vais présenter ici concernent **NM1** mais des résultats similaires ont été obtenus pour **NM2** et **NM5**. La microscopie électronique à transmission montre la formation d'une couche d'environ 2 nm d'épaisseur d'oxyde de contraste plus clair autour de chaque particule (voir figure II-16). Il

Chap.II - Synthèse et caractérisation du matériau cible

s'agit probablement d'une ferrite comme déjà observé par Turgut et al.).^[17] Les mesures magnétiques, quant à elles, révèlent une diminution importante de l'aimantation à saturation. De plus, un décalage de la courbe d'hystérésis vers les champs négatifs après refroidissement sous champ est observé (voir figure II-15-b). Ce décalage, déjà observé pour de nombreux systèmes,^[17-19] s'explique par le couplage entre une couche ferro- (le cœur métallique de la particule) et une couche antiferromagnétique (la couche d'alliage). Les résultats sont présentés dans le tableau II-5.

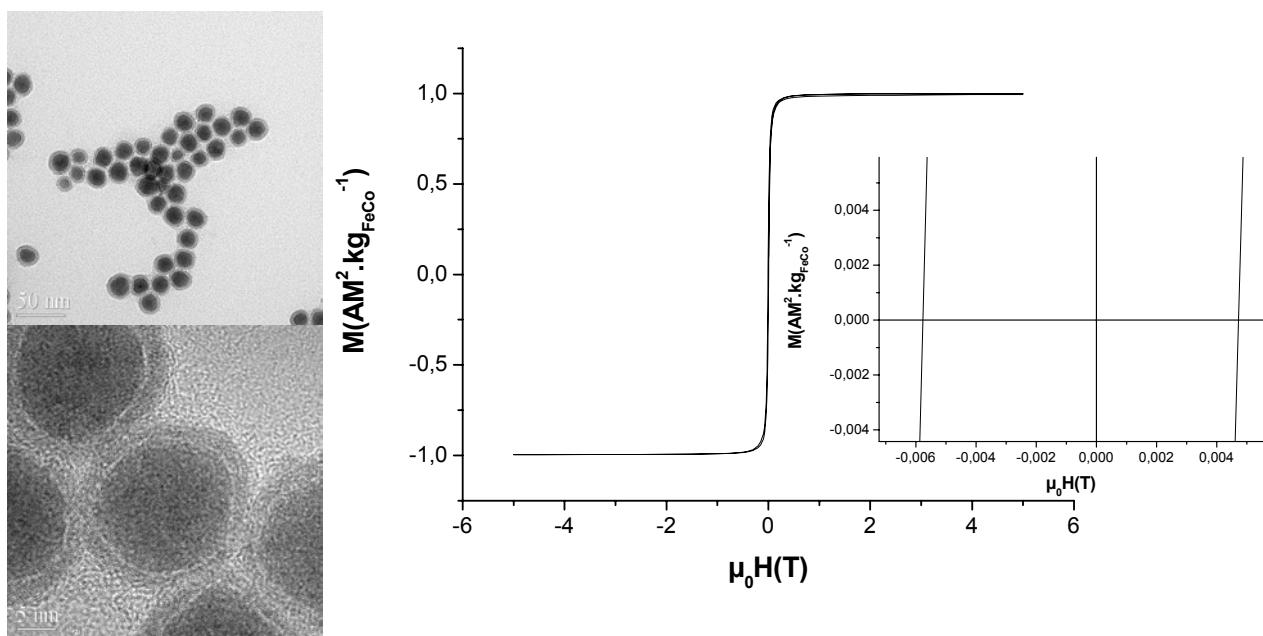


Figure II-15 : a) NM1 après 2 semaines d'exposition à l'air : gris foncé : cœur métallique, gris clair : oxyde ; b) Hystérésis à 2K après refroidissement sous 5T : décalage du cycle d'hystérésis dû à l'oxydation.

	NM1	NM1 oxidé
Ms (Am².kg⁻¹)	159	130
$\mu_0 H_{\text{sat}}$ (T)	0,01	0.01
$\mu_0 H_c$ (T)	3.10^{-4}	$6,4.10^{-3}$

Tableau II-5: Propriétés magnétiques de NM1 avant et après oxydation.

IV. CONCLUSION

Nous avons donc réalisé la synthèse de nanoparticules de fer/cobalt de composition $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ qui s'organisent en réseaux 3D pour donner des super-cristaux de taille millimétrique. La méthode de synthèse utilisée est la décomposition de précurseurs organométalliques dans une atmosphère réductrice en présence d'agents stabilisants. Ces agents stabilisants ainsi que la nature des précurseurs utilisés jouent un rôle important sur l'organisation des particules. Les nanoparticules obtenues présentent un ordre à courte distance correspondant à une phase cubique centrée désordonnée. Les espèces atomiques sont ségrégées à l'intérieur des particules formant une structure en oignon. Cette ségrégation et le désordre structural sont en partie responsable de propriétés magnétiques inférieures à celles attendues pour l'alliage massif. De plus, les particules sont sensibles à l'oxydation et leurs propriétés magnétiques en sont considérablement affectées. Afin de résoudre ces deux problèmes et ainsi d'obtenir un matériau qui remplisse toutes les caractéristiques fixées pour l'application comme inducteur, un travail d'optimisation du matériau est nécessaire. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] F. Dumestre, *PhD dissertation, Université Paul Sabatier Toulouse* **2003**.
- [2] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
- [3] M. T. Ould Ely, *Chimie* **1998**, *Université Paul Sabatier, Toulouse*.
- [4] D. Farrell, S. A. Majetich, J. P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11022.
- [5] R. A. Andersen, K. J. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782.
- [6] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **2004**, *303*, 821.
- [7] T. Ould Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J. M. Broto, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*.
- [8] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J. M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 14571.
- [9] D. Zitoun, M. Respaud, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 37203.
- [10] S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2630.
- [11] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5213.
- [12] F. Dumestre, S. Martinez, D. Zitoun, M. C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Respaud, A. Serres, R. E. Benfield, C. Amiens, B. Chaudret, *Faraday. Discuss.* **2003**, *125*.
- [13] D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788.
- [14] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
- [15] F. X. Redl, K. S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [16] C. Desvaux, C. Amiens, P. Renaud, B. chaudret, **2005**, SCI3480ET.
- [17] Z. Turgut, N. T. Nuhfer, H. R. Piehler, M. E. McHenry, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4406.
- [18] W. H. Meklejohn, *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 454.
- [19] J. S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 759.

Chapitre III: Optimisation du matériau.

I. OBTENTION DE L'ALLIAGE ORDONNÉ.....	79
I.1. Mise en place des conditions de recuit.....	81
I.2. Résultats et discussion.....	82
I.2.1. Résultats	82
I.2.2. Etude structurale.....	84
I.2.2.1 <i>Observation et discussion</i>	84
I.2.2.2 <i>Influence de la température de recuit</i>	85
I.2.2.3 <i>Etude par WAXS</i>	85
I.2.2.4 <i>Etude EXAFS</i>	88
I.2.3. Propriétés physiques.....	89
I.2.3.1 <i>Propriétés magnétiques</i>	90
I.2.3.1.1 Résultats.....	90
I.2.3.1.2 Influence de la température de recuit.....	91
I.2.3.1.3 Stabilité à l'air.....	93
I.2.3.2 <i>Propriétés électriques</i>	93
II. ISOLATION DES PARTICULES.	94
II.1. Enrobage des particules recuites.....	94
II.2. Enrobage des particules non recuites par une couche de silice.....	96
II.2.1. Re-dissolution des particules non recuites	96
II.2.2. Enrobage de SiO ₂	97
III. CONCLUSION.	100

Chap.III - Optimisation du matériau.

Chap.III - Optimisation du matériau.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le matériau obtenu en fin de synthèse constitue une ébauche intéressante du matériau cible. En effet, il présente la composition recherchée, 60% de fer et 40% de cobalt, est synthétisé sous la forme de nanoparticules, celles-ci s'auto-organisant de façon à obtenir une compacité maximale. Cependant, la ségrégation des espèces atomiques au sein de chaque particule entraîne une minoration des propriétés magnétiques par rapport à celles attendues pour l'alliage massif. De plus, la faible valeur de Hsat entraîne une minoration de la susceptibilité, en désaccord avec le cahier des charges. D'autre part, l'application en tant qu'inducteur requiert un matériau stable à l'air, or, les particules directement obtenues s'oxydent à l'air. Il est donc nécessaire d'optimiser le matériau afin de remplir le cahier des charges pour son application comme inducteur.

L'optimisation du matériau sera donc l'objet de ce chapitre, dans lequel je détaillerai les solutions envisagées et leurs résultats, dans le but d'obtenir le matériau le plus proche possible du matériau cible.

I. OBTENTION DE L'ALLIAGE ORDONNÉ.

Nous nous sommes donc, dans un premier temps, attachés à obtenir un alliage parfait de fer-cobalt afin de tendre vers les propriétés magnétiques de l'alliage et ainsi d'augmenter l'aimantation à saturation du matériau. Dans la littérature, Sun et Murray ont observé qu'un traitement thermique sur les particules permettait de redistribuer les espèces atomiques en leur sein et d'obtenir des structures plus ordonnées. Ainsi, des nanoparticules de FePt de 4 nm sont synthétisées par une méthode de type polyol et présentent une structure fcc désordonnée en fin de synthèse. Elles subissent ensuite un recuit à 560°C pendant 30 minutes sous une atmosphère statique de N₂ qui entraîne un réarrangement atomique au sein des particules et leur confère une structure chimiquement ordonnée de type tétragonale face centrée.^[1] Ce processus de réarrangement chimique augmente avec la température ou la durée du recuit. Si la distance entre les particules diminue, la coalescence des particules n'est observée qu'à partir de 580°C (voir Fig. III-1).^[2]

Chap.III - Optimisation du matériau.

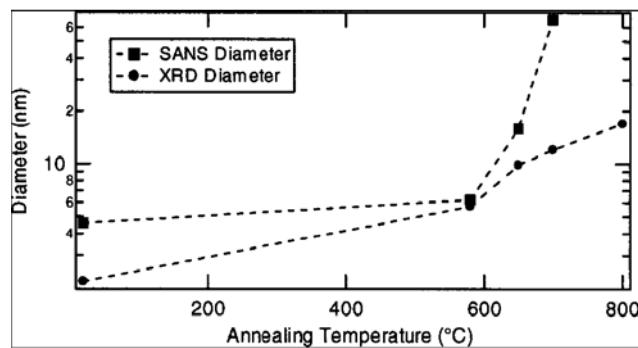


Fig. III-1 : Variation du diamètre des particules en fonction de la température de recuit.^[2]

Enfin, le recuit entraîne une transition structurale vers une phase à forte anisotropie qui repousse la température de blocage au delà de la température ambiante. On peut ainsi noter que le champ coercitif ainsi que l'aimantation à saturation augmentent avec la température et/ou la durée du recuit (voir Fig. III-2).^[3-5]

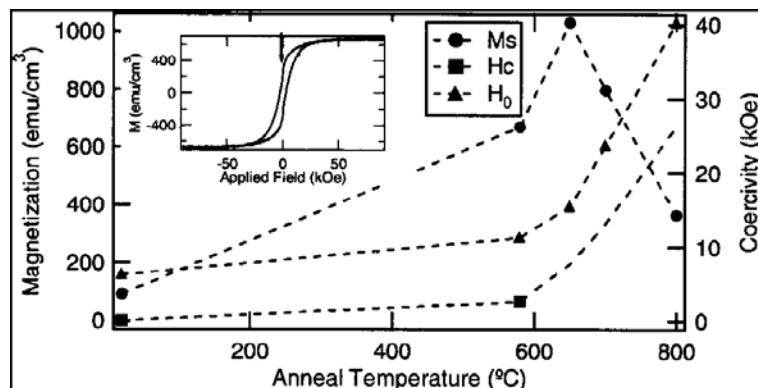


Fig.III-2 : Variation du champ coercitif (H_c), de l'aimantation à saturation (M_s) et du champ rémanent (H_0) en fonction de la température de recuit.^[4]

Le même groupe a aussi mis en évidence la création d'un ordre chimique à longue distance dans des particules de FePt grâce à un recuit rapide, de l'ordre de 200°C/s.^[6] Dans tous les cas, l'ordre à longue distance de particules n'est pas perturbées par le recuit.

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de soumettre nos particules à un traitement thermique similaire afin d'obtenir une redistribution des espèces atomiques dans les particules et ainsi d'obtenir les propriétés physiques de l'alliage massif.

I.1. Mise en place des conditions de recuit.

Avant de réaliser un recuit proprement dit, nous avons effectué une analyse par thermogravimétrie sous argon afin de tester le comportement de notre matériau en fonction de la température. Cette analyse a montré que l'on ne constatait qu'une seule perte de masse à 350°C représentant environ 15% de la masse totale ce qui correspond à la décomposition des ligands stabilisants les particules.

Nous nous sommes ensuite basés sur les conditions générales utilisées dans la littérature pour nos premiers essais de recuit. Dans les études menées par le groupe de Sun, la coalescence des particules de FePt n'a pas lieu avant 580°C. Il faut de plus noter qu'elles sont beaucoup plus petites que nos particules (4 nm pour 15 nm dans notre cas) et coalesceront donc pour des températures plus basses. Pour éviter tout risque de coalescence, nous avons toutefois choisi de réaliser notre recuit à 500°C et pendant 30 minutes. Nous avons aussi opté pour une atmosphère inerte, dans notre cas il s'agira toujours d'argon, dans des conditions statiques.

En revanche, si la durée totale du recuit est parfois abordée,^[3-5] peu de précisions sont données dans la littérature sur la cinétique de montée en température. Or il est bien connu en chimie du solide que cette cinétique, ainsi que la vitesse de re-descente à température ambiante sont très importantes pour le matériau. Pour des raisons techniques il ne nous était pas possible de contrôler la rampe descendante, nous avons donc dans tous les cas effectué cette descente de façon naturelle. En ce qui concerne la rampe de montée en température, nous avons opté pour deux rampes successives et un pallier en fin de montée. Le système que nous avons finalement utilisé est le suivant :

- de température ambiante à 300°C, $v = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- de 300°C à 500°C, $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- pallier de 30 minutes à 500°C ;
- descente à température ambiante naturelle.

I.2. Résultats et discussion.

I.2.1. Résultats

Le matériau récolté en fin de recuit se présente sous la même forme de poudre, composée de solides millimétriques, qu'en fin de synthèse chimique. Il est stocké dans la boîte à gants. Une perte de masse d'environ 15%, en accord avec les résultats de l'analyse par thermogravimétrie, est observée.

L'analyse élémentaire effectuée sur le matériau montre que sa composition en fer et en cobalt, compte tenu de l'erreur de mesure, ne varie pas et reste d'environ 60% de fer et 40% de cobalt. En revanche, le pourcentage massique en métal augmente jusqu'à 90% (voir tableau III-1).

	Avant recuit			Après recuit		
	%at. Fe	%at. Co	%mas.FeCo	%at. Fe	%at. Co	%mas.FeCo
NM1	57	43	75	57	43	90
NM2	63	37	82	62	38	88

Tableau III-1 : Composition des nanomatériaux NM1 et NM2 avant et après recuit.

%at.=% atomique ; %mas.=% massique.

L'augmentation du pourcentage massique en métal va dans le sens de la perte des ligands organiques en surface des particules. Cependant, tous les ligands ne se vaporisent pas puisqu'il reste 10% en masse d'éléments non métalliques dans le matériau. La microscopie électronique à transmission haute résolution réalisée sur les particules recuites montre la présence d'une gangue autour de chaque particule (voir figure III-3).

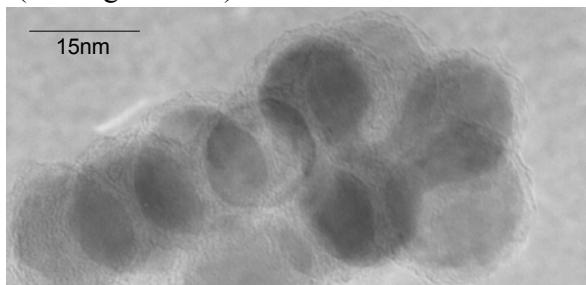


Figure III-3 : Cliché HRTEM des particules recuites.

Chap.III - Optimisation du matériau.

Le recuit étant effectué sous atmosphère inerte et statique, le carbone constituant les ligands ne peut s'oxyder et former des gaz comme CO₂ ou CO qui serait évacués, il doit donc rester sous forme de graphite dans le milieu. Une hypothèse serait donc que la gangue visible en microscopie électronique soit constituée de graphite. Dans ses travaux sur le recuit, le groupe de Sun a monté qu'une fois le traitement thermique achevé, le matériau contenait toujours 40 à 50% de carbone, prouvant que les ligands ne seraient pas perdus par la particules mais plutôt convertis en une gangue graphitique.^[1] Pourtant, ils n'ont jamais clairement observé cette couche en microscopie. Une analyse élémentaire sur notre matériau recuit montre qu'il contient 10% massique de carbone. La gangue observée autour des particules est donc bien une couche de carbone issue des ligands présents en surface des particules en fin de synthèse. Enfin, les clichés de microscopie électronique à haute résolution montrent les plans graphitiques formant cette couche de carbone (voir figure III-4).

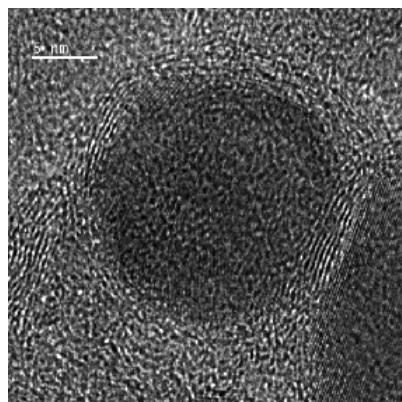


Figure III-4 : Clichés HRTEM d'une particule enrobées de la gangue graphitique.

Une observation par TEM sur un échantillon préparé par ultra-microtomie n'a pas permis de montrer la conservation de l'organisation des particules à l'intérieur des solides après traitement thermique. Or, Sun et ses collaborateurs ont toujours observé la conservation de l'organisation des dépôts de leurs particules de FePt.^[1, 3, 6] Il s'agissait cependant d'organisations 2D de nanoparticules, ce qui entraîne peut être un comportement différent par rapport aux cristaux 3D étudiés ici. Il se peut, dans notre cas, le matériau obtenu après recuit étant très dur, que l'organisation des particules à l'intérieur des solides soit perturbée par un effet mécanique lors du tranchage de l'échantillon. La contraction de l'empilement dû à la perte de masse durant le recuit peut aussi être à l'origine de cette apparente perte de l'ordre à grande distance.

Chap.III - Optimisation du matériau.

Cependant, il est difficile de conclure sur ce point, car même si nous ne comprenons pas pourquoi l'organisation des particules entre elles aurait changé, nous ne l'avons jamais observée.

I.2.2. Etude structurale

Afin de savoir si le recuit a eu l'effet escompté de re-distribution des espèces atomiques dans les particules en vue d'obtenir l'alliage et non une structure ségrégée en oignon, nous avons mené une étude structurale des particules après traitement thermique. Les résultats que je vais présenter dans toute cette partie ont été obtenus sur **NM1** mais des résultats similaires ont été obtenus dans les cas de **NM2** et **NM5**

I.2.2.1 Observation et discussion

L'analyse en diffusion des rayons X aux grands angles du matériau après recuit a tout d'abord été réalisée. Le diffractogramme de la figure III-4a montre que les pics correspondant à **NM1** après recuit (en vert) s'indexent parfaitement sur ceux attendus pour la phase cubique centrée de l'alliage fer-cobalt.. D'autre part, on retrouve, sur la RDF, une longueur de cohérence en accord avec à la taille des particules, et des distances inter-atomiques également en parfait accord avec une structure cubique centrée (voir figure III-5b).

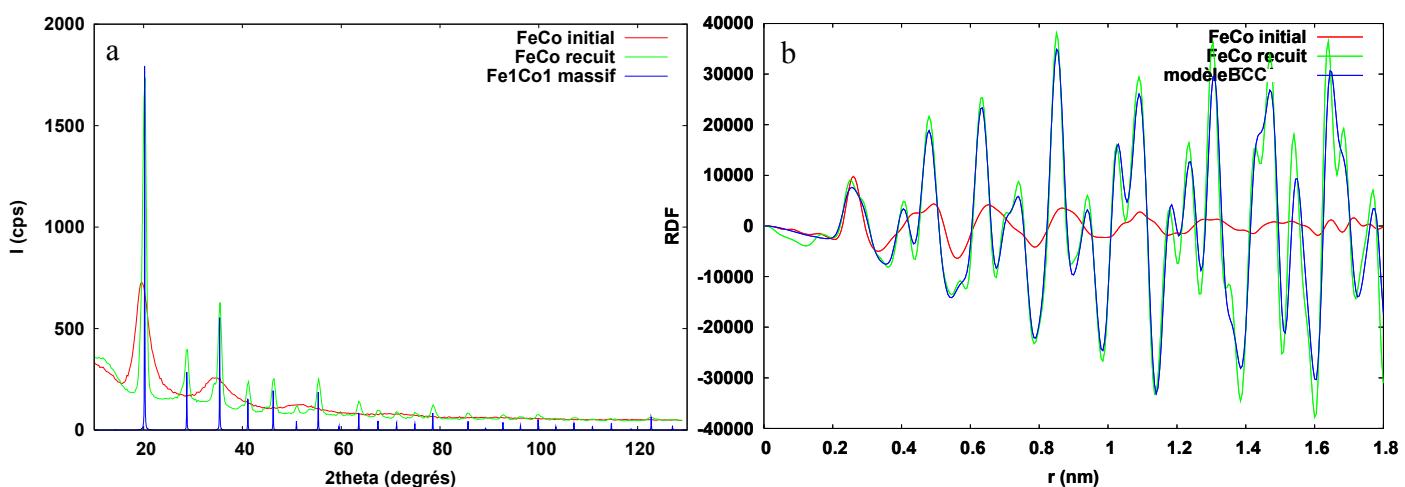


Figure III-5 : Etude WAXS de NM1 avant recuit (rouge), après recuit (vert) et tables ou calcul (bleu) : a) diffractogramme ; b) RDF.

Chap.III - Optimisation du matériau.

La microcopie haute résolution montre des plans atomiques qui apparaissent sous le faisceau d'électrons lors de l'observation des particules avant recuit. Il semble, en effet, que le faisceau apporte assez d'énergie à l'échantillon pour lui faire subir la même transformation que le recuit et permettre la transformation de phase et la re-distribution des espèces. Cette observation nous a donné envie de suivre cette transformation de façon plus précise en effectuant une étude structurale des particules au cours du recuit, c'est-à-dire en étudiant l'influence de la température sur la cristallinité des particules.

I.2.2.2 Influence de la température de recuit.

Pour cette étude en température, nous avons systématiquement appliqué le même protocole que pour le traitement thermique total, en stoppant le recuit à différentes températures. Nous avons utilisé un matériau issu de la même synthèse pour toute l'étude, appliqué les mêmes rampes en température et choisi d'arrêter le recuit aux températures suivantes : 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C et 500°C. Nous avons analysé les matériaux obtenus par WAXS et EXAFS.

I.2.2.3 Etude par WAXS

Les diffractogrammes obtenus aux différentes températures (figure III-6) montrent que les ébauches des pics du système cubique apparaissent très faiblement à 350°C, ils deviennent vraiment nets dès 400°C, et vont en s'accentuant. On voit, de plus, une série de pics apparaître vers 200°C, augmenter, diminuer puis disparaître à 400°C.

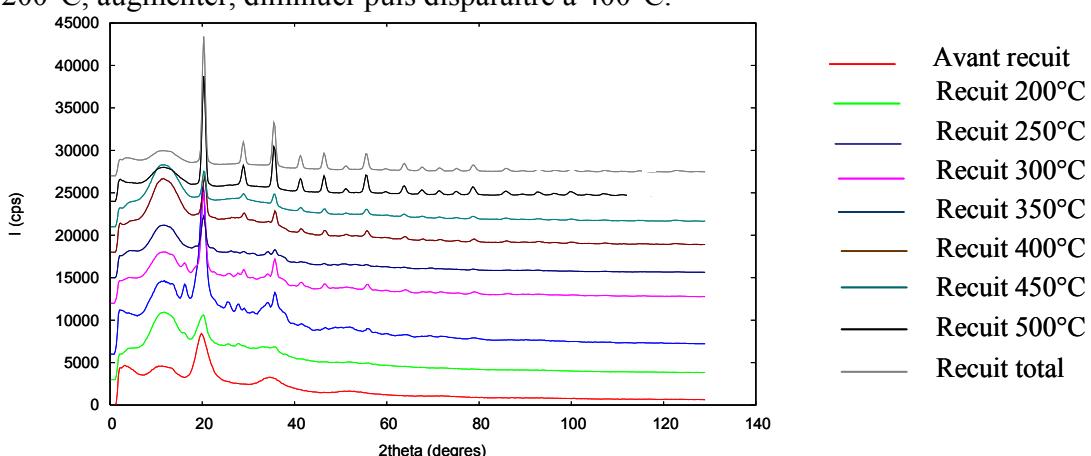


Figure III-6 : Diffractogrammes de NM1 à différentes température de recuit.

Chap.III - Optimisation du matériau.

Les RDF montrent aussi le passage d'une structure présentant un ordre à courte distance avec une faible longueur de cohérence à une structure cubique centrée bien cristallisée à 500°C (voir figure III-7). En fait, structuralement, à partir de 500°C jusqu'au recuit total, il ne se passe plus rien à part un accroissement d'amplitude du signal(d'environ un facteur 3).

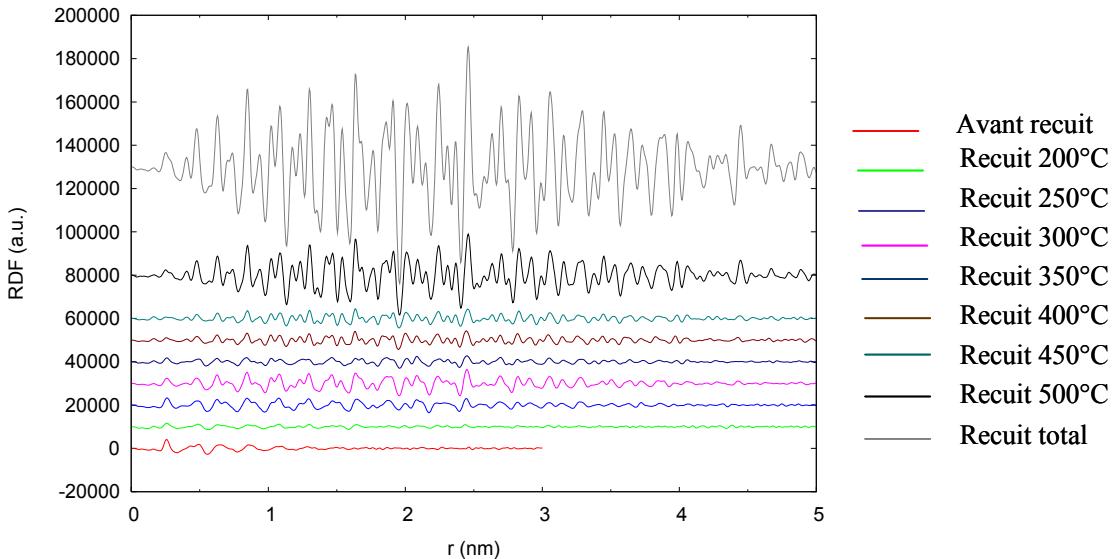


Figure III-7: RDF NM1 à différentes température de recuit. CD66 : NM1 avant recuit, CD66R : NM1 après recuit total.

Si l'on agrandit la figure sur les courtes distances, avec le même facteur d'échelle pour toutes les RDF, on voit, à partir de 400°C, s'affirmer la structure cubique avec une distribution asymétrique des longueurs de liaison (voir figure III-8).

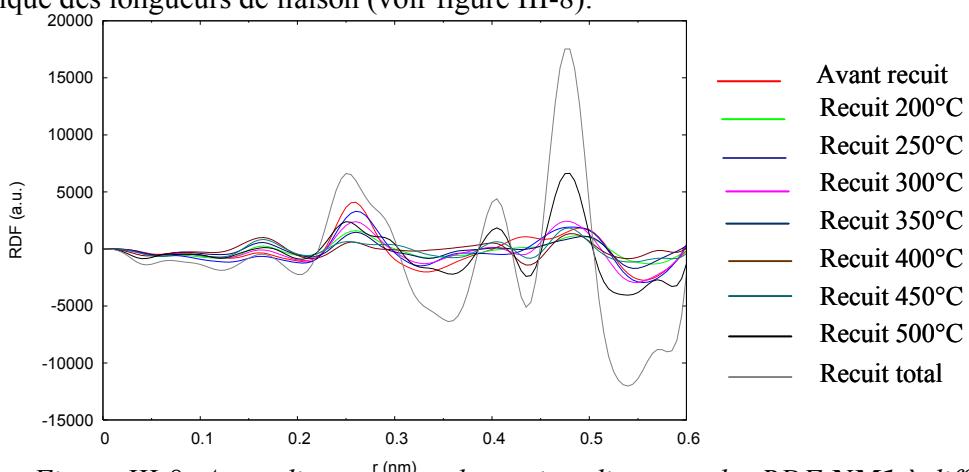


Figure III-8: Agrandissement sur les petites distances des RDF NM1 à différentes température de recuit. CD66 : NM1 avant recuit, CD66R : NM1 après recuit total.

Chap.III - Optimisation du matériau.

En « normalisant » sur le pic de la liaison métal-métal ($2,2\text{-}2,5\text{\AA}$) avec un facteur d'échelle variable, on remarque l'apparition d'un pic à $1,65\text{\AA}$ à partir de 200°C (voir figure III-9).

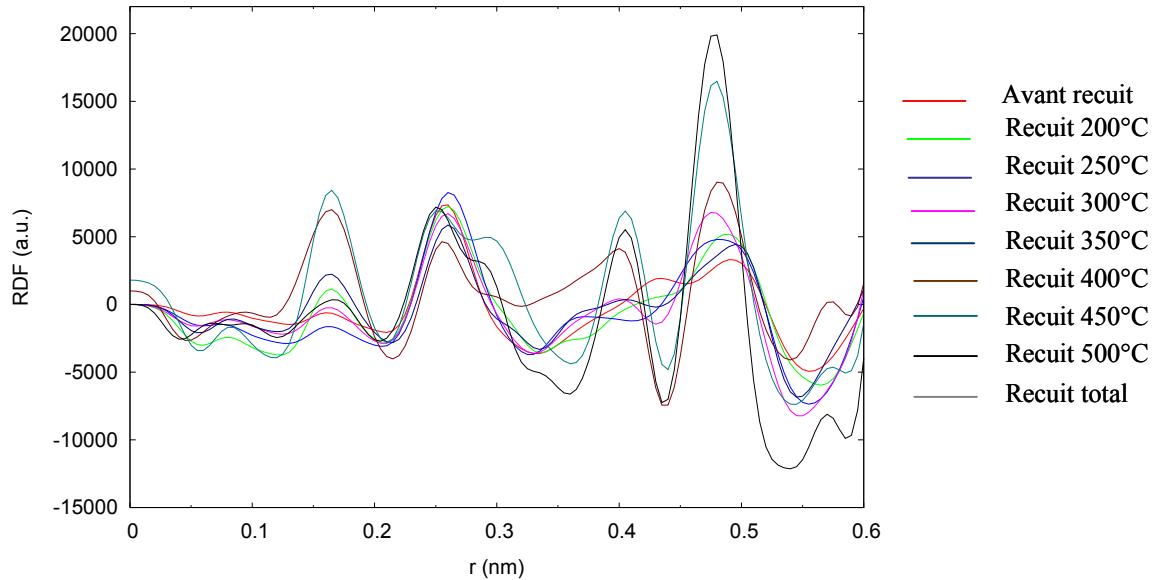


Figure III-9: Agrandissement normalisé des RDF NMI à différentes température de recuit.

CD66 : NMI avant recuit, CD66R : NMI après recuit total.

Ce pic semble disparaître vers 400°C . Cependant, la présence de pics d'intensité importante à cette température peut masquer la contribution de ce pic si son intensité devient trop faible. Par contre, il est sur qu'il n'est pas présent avant le recuit, car aucun pic plus important n'existe alors pour éventuellement le masquer. Il s'agit donc d'une nouvelle distance apparaissant vers 200°C , correspondant probablement à une distance métal-élément léger. On peut donc penser qu'il se forme vers 200°C une nouvelle phase cristalline ordonnée incorporant un atome léger, probablement un carbone. Pour étayer cette hypothèse, il existe des structures incluant des carbures de fer avec des distances entre $1,6$ et $1,9\text{\AA}$. Il est, de plus, possible que l'apparition de cette structure cristalline favorise l'insertion de cet élément léger dans les nanoparticules. Ainsi, au fur et à mesure de sa libération dans le milieu, la phase cristalline absorberait cet élément léger, ce qui favoriserait le mécanisme d'insertion. À des températures plus élevées, le mécanisme de cristallisation de l'alliage fer/cobalt chasserait l'élément léger de la maille. Des recherches sont en cours pour déterminer la nature de la phase émergeante et confirmer que le carbone est l'élément en insertion.

Chap.III - Optimisation du matériau.

I.2.2.4 Etude EXAFS

Les techniques d'analyse XAFS, EXAFS et XANES, sont détaillées dans l'annexe III. Je ne relaterai ici que les résultats obtenus en EXAFS.

Nous nous sommes donc successivement placé au seuil d'absorption du fer et du cobalt afin de déterminer leur environnement local respectif.

Au seuil du fer :

La figure III-10 montre les résultats obtenus pour les différentes températures de recuit.

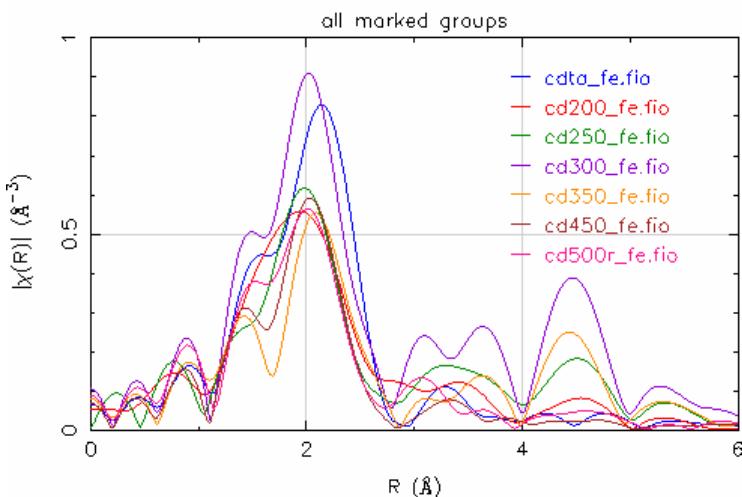


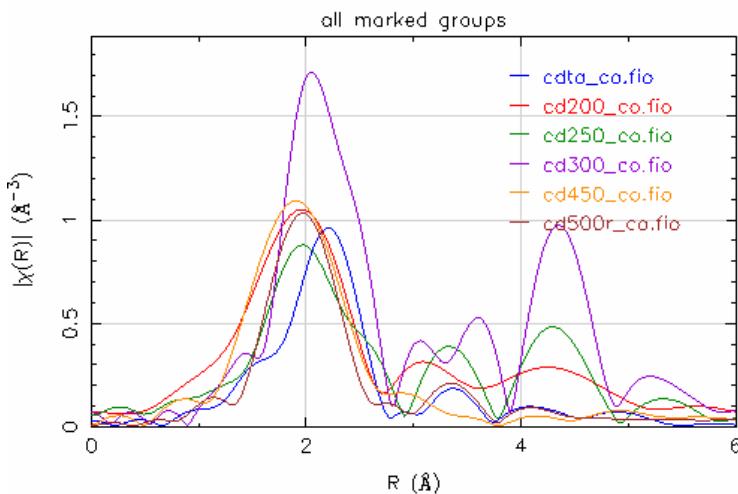
Figure III-10 : Spectres EXAFS au seuil du fer de NM1 aux différentes températures de recuit.

Nous pouvons tout d'abord noter que la distance fer-métal est maximale (environ 2,2 \text{\AA}) avant le recuit. A 200°C, le pic est extrêmement diffus, ceci est probablement du à du désordre structural au sein des particules. Dès 250°C, cependant, les pics présents à des distances plus longues, correspondant à des atomes voisins plus éloignés, donnent une indication d'ordre plus étendu. A 300°C, le système semble très ordonné autour du fer puisque les pics des voisins éloignés sont très nets. C'est un indice de la présence d'une phase cristalline dans le matériau. Cette observation vient étayer les conclusions de l'étude WAXS sur la formation d'une nouvelle phase cristalline entre 200 et 350°C. Entre 450 et 500°C, la distance métal-métal diminue et on retrouve un ordre moins étendu. Il semblerait donc, qu'au niveau du fer, la phase intermédiaire soit plus ordonnée que la phase finale correspondant à l'alliage cubique centré.

Chap.III - Optimisation du matériau.

Au seuil du cobalt :

La figure III-11 montre les résultats obtenus pour les différentes températures de recuit.



*Figure III-11 : Spectres EXAFS au seuil du cobalt de **NM1** aux différentes températures de recuit.*

De même que pour le fer, la distance cobalt-métal est maximale avant recuit. On observe également une structure très ordonnée autour du cobalt à 300°C. A cette température, les spectres obtenus pour le fer et le cobalt sont très proches. On peut donc conclure que, dans cette structure, le fer et le cobalt ont le même environnement et donc occupent le même type de sites.

Ces études WAXS et EXAFS montrent qu'une nouvelle phase apparaît au cours du recuit. Cette phase, dans laquelle le fer et le cobalt occupent les mêmes sites, est très ordonnée et contient, en plus du fer et du cobalt, un élément léger, comme le carbone. Cet élément léger est chassé de la maille lors de la recristallisation de l'alliage fer/cobalt à des températures plus élevées. Ceci est en accord avec le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone à partir d'une particule métallique.^[7]

I.2.3. Propriétés physiques.

Les résultats présentés dans cette partie concernent **NM1**, mais des résultats similaires ont été obtenus pour **NM2** et **NM5**.

Chap.III - Optimisation du matériau.

I.2.3.1 Propriétés magnétiques.

Les propriétés magnétiques ont été mesurées après le recuit total de l'échantillon et comparées à celles du matériau avant recuit. De plus, une étude de la stabilité à l'air du nouveau matériau obtenu après recuit a également été menée. Enfin, l'étude de l'influence de la température et du temps de recuit sur les propriétés magnétiques a été menée.

I.2.3.1.1 Résultats.

Le recuit ayant permis, comme nous venons de le voir, l'obtention de l'alliage ordonné, les propriétés magnétiques attendues doivent se rapprocher des propriétés magnétiques connues de l'alliage de fer-cobalt étudié. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les propriétés magnétiques obtenues en fin de synthèse sont bien en deçà des propriétés magnétiques attendues pour l'alliage massif. Cette différence peut à présent s'expliquer par la ségrégation des espèces atomiques au sein de chaque particule (structure en oignon), la phase désordonnée observée avant le traitement thermique, et enfin, la présence de carbures en insertion dans cette phase.

Les propriétés magnétiques du matériau après un recuit à 500°C pendant ½ heure sont résumées dans le tableau III-2.

	NM1	NM1 recuit
Ms (Am².kg⁻¹)	159	220
μ₀H_k (T)	0,1	0,8
μ₀H_c (T)	0,01	0,02

Tableau III-2 : Propriétés magnétiques de NM1 avant et après recuit à 2K.

On remarque une augmentation significative de l'aimantation à saturation, du champ de saturation et du champ coercitif après le traitement thermique. Ces résultats peuvent s'expliquer grâce à l'étude structurale du paragraphe précédent. Comme nous l'avons vu, en fin de recuit, la structure du matériau est proche de la structure de l'alliage massif, l'aimantation à saturation va donc tendre vers celle attendue pour l'alliage massif. Ainsi, on atteint en fin de recuit une

Chap.III - Optimisation du matériau.

aimantation à saturation de $220 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ce qui représente 90% de l'aimantation à saturation attendue pour un alliage $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ ($\text{Ms}=245 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). Les champs coercitif et d'anisotropie dépendent directement de l'anisotropie du matériau. Or, lorsqu'on augmente l'ordre dans un système, on augmente aussi son anisotropie. C'est ce qui se passe ici. Comme nous venons de le voir, au cours du recuit, on passe d'une structure désordonnée à la structure cristalline ordonnée de l'alliage. On augmente donc de fait l'anisotropie du système et les champs coercitif et d'anisotropie augmentent.

I.2.3.1.2 Influence de la température de recuit.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques du matériau en fin de recuit, ainsi qu'à chaque température intermédiaire afin de corrélérer l'apparition d'ordre au niveau structural à l'évolution des propriétés magnétiques.

La figure III-11-a montre l'évolution de l'aimantation à saturation (Ms) du matériau à 300K en fonction de la température de recuit.

Trois phases apparaissent nettement sur la courbe :

- jusqu'à une température de recuit de 350°C l'aimantation à saturation du matériau diminue fortement ;
- entre 350°C et 400°C , on observe une augmentation brutale et très importante de Ms ;
- entre 400°C et 500°C , Ms continue d'augmenter mais la pente est beaucoup plus faible.

D'autre part, la figure III-12-b, montre que, lorsqu'on opère un pallier une fois la température finale du traitement thermique (500°C) atteinte, Ms augmente fortement durant les 30 premières minutes du pallier, puis tend vers l'aimantation à saturation du massif avec une pente beaucoup plus faible.

Chap.III - Optimisation du matériau.

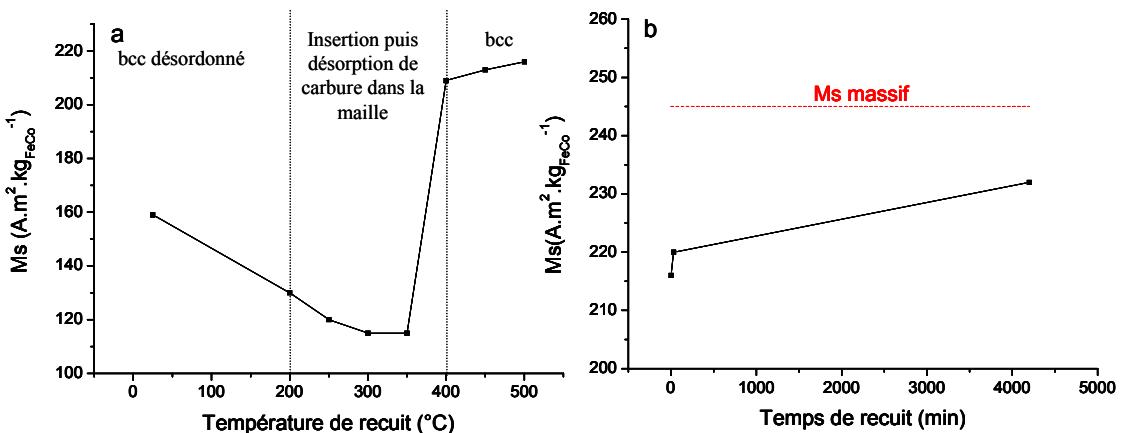


Figure III-12 : a) Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de la température de recuit ; b) Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du temps de recuit.

Ces observations sont tout à fait en accord avec les conclusions que nous avons tiré de l'étude structurale. En effet, à la fin de la synthèse, la faible aimantation à saturation peut être attribuée à la phase désordonnée à l'intérieur des particules. Nous avons vu précédemment que se met ensuite en place, au sein des particules, une nouvelle phase incluant un élément léger. Ainsi, on augmente l'ordre structural, mais dans le même temps, on introduit au sein du matériau un élément qui peut réduire le magnétisme (les carbures de fer sont connus pour être des poisons du magnétisme). Globalement l'aimantation à saturation diminue lors de la mise en place de cette phase. Enfin, la cristallisation de l'alliage chasse l'élément léger de la phase et on obtient une structure ordonnée non polluée, l'aimantation à saturation augmente alors brutalement. Durant le reste du traitement thermique (au dessus de $400^{\circ}C$ comme nous l'avons vu dans l'étude WAXS), il n'y a pas d'évolution structurale, on assiste juste à une transformation de la maille vers celle de l'alliage parfait. De leur côté, les propriétés magnétiques tendent vers celles de l'alliage massif. De même, le pallier à $500^{\circ}C$ permet de se rapprocher encore de la structure exacte de l'alliage, d'abord rapidement puis de plus en plus lentement à mesure qu'on s'en rapproche.

Nous observons donc deux phénomènes successifs au sein des particules lors du traitement thermique. Tout d'abord, la formation d'une nouvelle phase avec insertion d'un élément léger puis expulsion de cet élément léger, et la cristallisation de l'alliage de fer/cobalt dans la phase bcc du massif. Les propriétés magnétiques reflètent cette évolution structurale.

Chap.III - Optimisation du matériau.

I.2.3.1.3 Stabilité à l'air.

Afin de déterminer la sensibilité à l'oxydation du matériau recuit, nous avons exposé un échantillon à l'air pendant plusieurs semaines et comparé ses propriétés magnétiques avant et après exposition.

Les résultats sont présentés dans le tableau III-3.

	NM1_{recuit}	NM1_{recuit et exposé à l'air}
Ms (Am².kg⁻¹)	220	210
μ₀H_k (T)	0,8	0,8
μ₀H_c (T)	0,02	0,03

Tableau III-3 : Propriétés magnétiques avant et après exposition à l'air de NM1_{recuit}.

De plus, cycle d'hystérésis à 2K après refroidissement sous champ ne présente pas de décalage du champ coercitif. Nous pouvons donc conclure que l'exposition à l'air n'affecte pas les propriétés magnétiques du matériau recuit et que la gangue de carbone rend le matériau stable à l'air.

I.2.3.2 Propriétés électriques.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, le matériau cible doit être diélectrique. Nous avons donc mesuré la résistivité des matériaux obtenus afin de vérifier qu'ils satisfaisaient cette partie du cahier des charges.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un multimètre en prenant un super cristal entre les fiches.

Les cristaux avant recuit ont montré une résistance supérieure à plusieurs kilohm et allant parfois jusqu'à plusieurs gigohm. En revanche, tous les cristaux recuit se sont révélés conducteurs, la couche de carbone conduisant très bien l'électricité.

Ainsi, la couche de carbone créée autour des particules au cours du recuit permet leur stabilité vis à vis de l'air, mais rend le matériau globalement conducteur. Dans la suite de ce chapitre, je présenterai une solution envisagée pour combiner stabilité à l'air, re-dispersion des

Chap.III - Optimisation du matériau.

espèces au sein des particules pour atteindre les propriétés magnétiques de l'alliage massif et isolation électrique.

II. ISOLATION DES PARTICULES.

L'isolation des particules en fin de synthèse doit être double : d'une part les particules doivent être stables à l'air, afin de rendre l'utilisation quotidienne possible en vue de l'application comme inductance, d'autre part, le matériau global doit être diélectrique. Enfin, pour obtenir des propriétés magnétiques idéales, les particules doivent être composées d'alliage fer/cobalt. Comme nous venons de le voir, le recuit a pour avantage de créer une gangue protectrice et de redistribuer les espèces atomiques dans les particules pour mener à l'alliage ordonné. Cependant la troisième condition n'est pas remplie puisque l'enrobage de carbone rend le matériau conducteur. Nous avons alors envisagé deux façons de procéder afin d'atteindre notre but. Une première voie est d'enrober les particules recuites par une nouvelle couche d'isolant électrique, par exemple une cire organique, c'est ce que je présenterai tout d'abord dans la suite de ce chapitre. La deuxième solution que nous avons imaginée a été d'enrober les particules non recuites par une couche permettant d'obtenir l'isolation électrique et la protection de l'oxydation. Dans un deuxième temps, un recuit du matériau obtenu doit être réalisable. Ce travail fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

II.1. Enrobage des particules recuites.

La fonctionnalisation du carbone a été décrite dans la littérature à propos des nano-tubes de carbone ou des fullerènes afin de rendre ces espèces solubles en milieu aqueux. Il s'agit souvent de les placer en milieu acide ou basique et de fournir de l'énergie sous forme de chaleur ou d'ultra-sons.^[8-11] Certains auteurs utilisent aussi l'ozonolyse.^[12]

L'utilisation de ces techniques sur nos particules recuites (KOH, NaOH à reflux, H₂O₂...) nous a montré que ces conditions expérimentales sont trop dures et mènent à la destruction des particules. Nous avons donc utilisé un oxydant plus doux afin de ne toucher que la couche de carbone externe et non les particules métalliques. Quelques essais préliminaires d'oxydation contrôlée de particules de Sn/SnO_x avaient déjà été effectués dans l'équipe dans le cadre d'une

Chap.III - Optimisation du matériau.

précédente thèse dans le but de stabiliser la solution colloïdale étudiée. L'agent d'oxydation utilisé était un peroxyde, le terbutylhydroperoxyde. Moins oxydant que H₂O₂, il représentait un bon candidat pour ma problématique.

Mode opératoire :

NM1 **recuit** dans toluène + ^tBuO-OH sous agitation magnétique.

La figure III-13 montre l'effet de re-dispersion des particules par le terbutylhydroperoxyde.

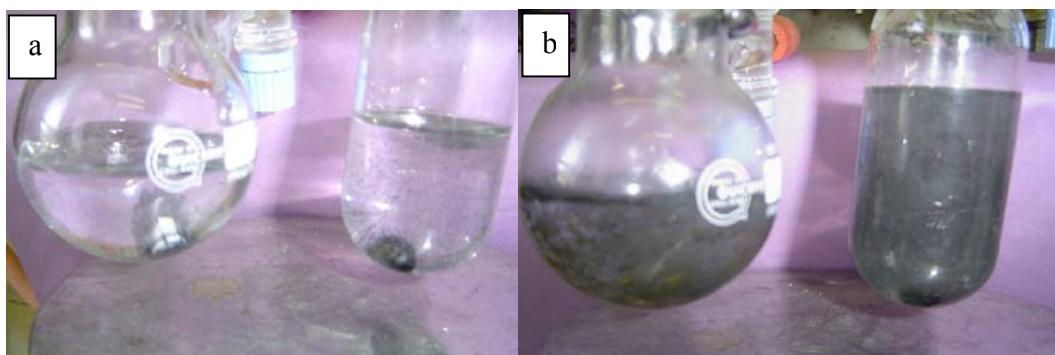


Figure III-13 : Re-dispersion des particules recuites : a) Particules dans le toluène avant ajout du ^tBuO-OH ; b) Particules dans le toluène après ajout ^tBuO-OH.

Les clichés de microscopie électronique à balayage montrent que les particules sont enrobées d'une gangue organique et qu'elles semblent toujours organisées en réseaux (voir figure III-14).

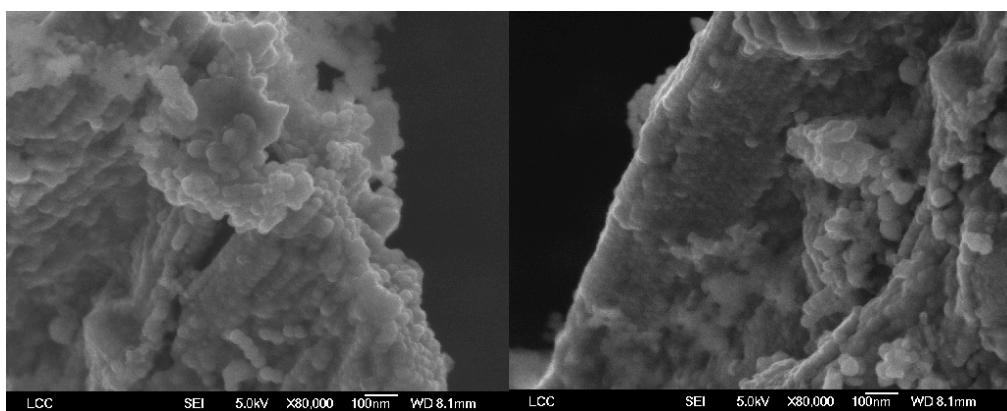


Figure III-14 : Clichés MEB-FEG des particules recuites enrobées de ^tBuO-OH.

Chap.III - Optimisation du matériau.

L'utilisation du terbutylhydroperoxyde a ainsi permis de re-disperser les particules recuites en solution aqueuse et de créer une couche de cire organique permettant l'isolation électrique. Cependant, la création d'une deuxième couche non magnétique autour du cœur métallique entraîne une dilution du matériau et de ses propriétés magnétiques. En effet, la fraction massique en métal de ce matériau, mesurée par analyse élémentaire, n'est plus que de 60%, pour 90% avant le traitement d'enrobage. Les mesures RF réalisées sur ce matériau montrent qu'il est à présent trop dilué et ne présente donc plus d'intérêt pour l'application.

La solution idéale serait donc de former, autour du cœur métallique de la particule, une couche qui permette à la fois l'isolation électrique et la protection contre l'oxydation.

II.2. Enrobage des particules non recuites par une couche de silice.

Un grand nombre d'études ont été menées sur l'enrobage homogène de nanoparticules métalliques par une couche de silice.^[13-15] La couche de silice permet d'augmenter la stabilité de la solution colloïdale, de contrôler la distance inter-particulaire, de moduler les propriétés optiques, de protéger le cœur métallique de l'oxydation, renforce ou même induit la biocompatibilité. De plus, cette couche de silice est chimiquement inerte pour la surface des particules, elle est facilement intégrable dans les procédés industriels et de faible coût. La méthode la plus utilisée repose sur le procédé de Stober c'est-à-dire l'hydrolyse du tétraéthylorthosilicate (TEOS) en présence d'ammoniaque et de particules pré-formées. La première étape nécessaire est donc la re-dissolution des particules en solution.

II.2.1. Re-dissolution des particules non recuites.

La première étape du procédé d'enrobage des particules de fer/cobalt précédemment formées est de re-dissoudre les super-cristaux. L'organisation très compacte et très régulière des nanoparticules dans les cristaux millimétriques rend cette re-dissolution très difficile. La plupart du temps, les particules obtenues en fin de synthèse sont facilement remises en solution dans un solvant en présence d'agents stabilisants, généralement un excès de ligands. Dans notre cas, de très nombreux essais ont été nécessaires avant de trouver le solvant capable de re-dissoudre les cristaux et le ligand capable de stabiliser les particules en solution.

Le mélange permettant d'obtenir une solution stable de nanoparticules de fer/cobalt est le suivant :

Chap.III - Optimisation du matériau.

25mg de $\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ dans 20ml THF distillé et dégazé + 65mg dodécyamine (DDA).

Les clichés TEM présentés sur la figure III-15 montrent que les particules sont bien séparées et réparties de façon homogène sur la grille.

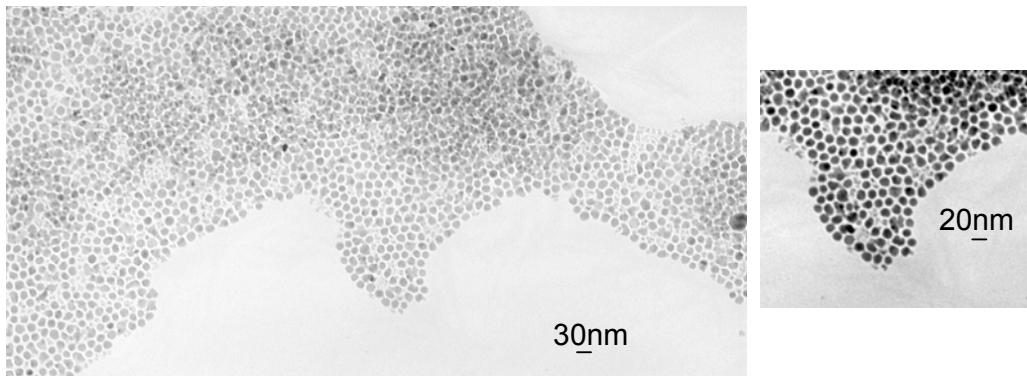


Figure III-15 : Clichés TEM des particules redispersées.

Une fois les particules stabilisées individuellement en solution, elles sont prêtes pour subir l'enrobage de silice suivant le procédé de Storber.

II.2.2. Enrobage de SiO_2 .

Le procédé Stober nécessite la présence d'une couche d'accroche autour des particules avant l'introduction du TEOS afin de favoriser adsorption de SiO_2 à la surface des particules. Le groupe de Liz-Marsan a, en particulier, beaucoup développé cette technique.^[14, 16-18] Les particules sont généralement en solution en milieu aqueux où, l'aminopropyltriméthoxysilane (APS),^[19] une amine (ex : diméthylamine)^[20] ou un polymère (ex : polyvinylpyrrolidone)^[21] est l'agent stabilisant et peut aussi jouer le rôle de couche d'accroche. Après réaction du TEOS, une couche de silice se forme autour des particules. Il est possible de contrôler l'épaisseur de cette couche en jouant sur la quantité de TEOS introduit. On peut ensuite transférer les particules obtenues en milieu organique en ajoutant du cyclohexane et de la n-décylamine.^[19] Le rôle de l'agent stabilisant et la concentration des réactifs sont des points cruciaux pour prévenir la coalescence des particules et éviter la présence de particules de SiO_2 seules ou de particules métalliques sans couche de SiO_2 . Il est ainsi possible d'enrober des particules magnétiques métalliques,^[19, 22] d'oxydes,^[18] ou des particules d'or ou d'argent modulo ou non une légère modification du procédé.^[13, 15, 20, 23, 24]

Chap.III - Optimisation du matériau.

Dans tous ces exemples, le procédé d'hydrolyse-condensation menant à la formation de la couche de silice se fait dans en milieu aqueux, même si dans les travaux les plus récents, la quantité d'eau introduite est de plus en plus contrôlée. Or les particules de fer/cobalt à notre disposition sont sensibles à l'eau et à l'oxygène. Il est donc nécessaire dans notre cas de rester en milieu organique. En nous inspirant des méthodes décrites dans la littérature et d'une méthode mise au point par Nancy El Hawi, Fabien Delpech et Céline Nayral à l'INSA, nous avons réalisé l'enrobage des particules métalliques par une couche de silice en milieu organique.

Une fois les particules de fer/cobalt remises en solution dans le THF, une quantité de TEOS correspondant à un rapport molaire de 1/1 par rapport à FeCo est introduite dans la solution, suivie d'eau dans un rapport molaire de 1/3. Le mélange est ensuite placé sous agitation mécanique (toute agitation magnétique est à proscrire car elle conduit à la re-agglomération des particules autour du barreau) pendant une durée minimum de 5 jours. Une activation thermique permettrait de diminuer le temps de réaction mais la configuration d'agitation mécanique de type vortex rend le chauffage difficile. Les particules obtenues sont présentées sur la figure III-16.

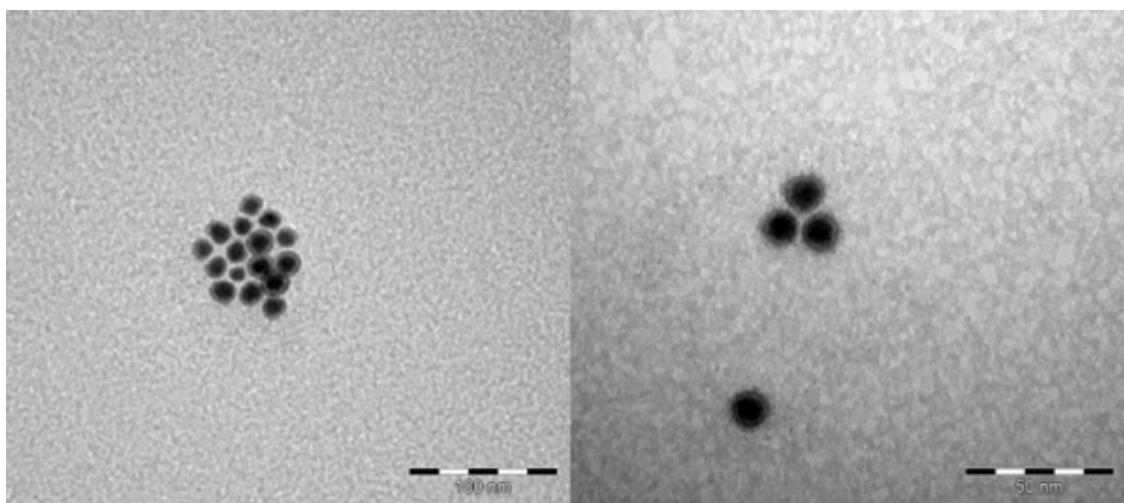


Figure III-16 : Particules de FeCo enrobées de silice.

On remarque que toutes les particules sont enrobées d'une couche de silice d'environ 2nm d'épaisseur et qu'aucune couche d'oxyde n'est visible sur ces clichés de microscopie, tendant à prouver que cette couche de silice protège bien les particules de l'oxydation. Bien sûr, des mesures magnétiques doivent venir confirmer cette hypothèse. Au bout de quelques jours, cependant, les particules coalescent dans la solution comme nous le montre la figure III-17.

Chap.III - Optimisation du matériau.

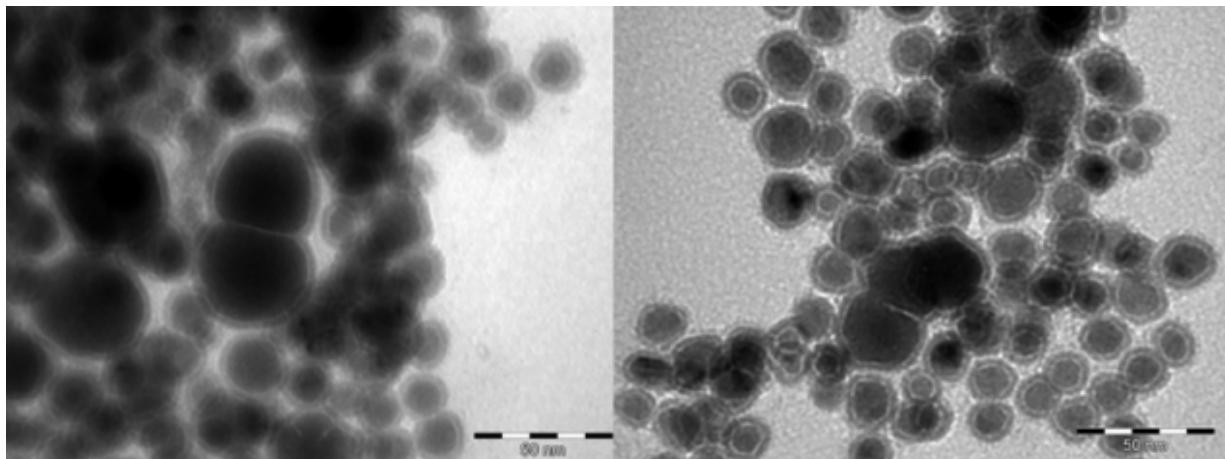
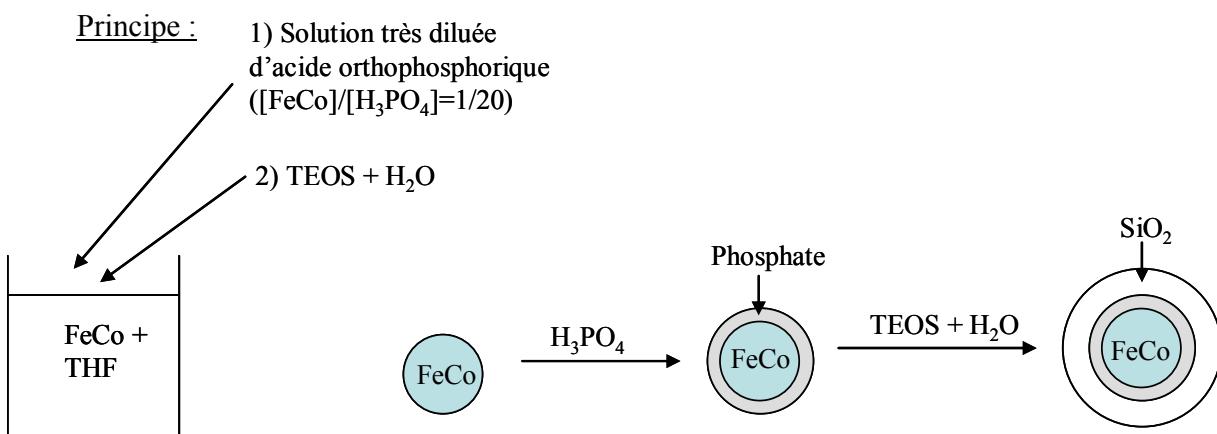


Figure III-17 : Coalescence des particules après 10 jours en solution.

Il semble que la silice ait chassé les ligands stabilisants de la surface des particules et ne suffise pas pour stabiliser les particules correctement. Ainsi, les particules instables coalescent pour minimiser leur énergie de surface.

Afin de stabiliser les particules avant de former la couche de silice et ainsi de prévenir leur coalescence, nous avons décidé d'effectuer un échange de ligands avant l'ajout du TEOS en solution. Nous avons opté pour un phosphate qui stabilisera les particules par sa charge.



Les résultats sont présentés sur les clichés de TEM figure III-18.

Chap.III - Optimisation du matériau.

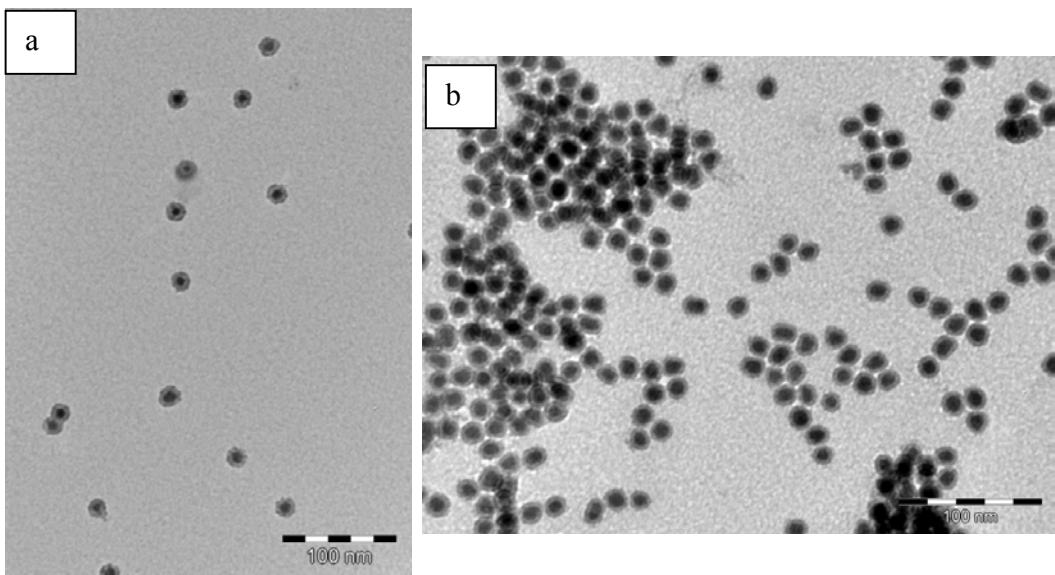


Figure III-18 : Clichés TEM des particules stabilisé par H_3PO_4 et enrobées d'un couche de SiO_2 : a) après 3 jours, la couche de silice se forme ; b) après 10 jours les particules sont enrobées de SiO_2 .

Les fonctions phosphates permettent donc bien de stabiliser les particules avant la formation de la couche de silice. Les caractérisations magnétiques et électriques de ce nouveau matériau sont en cours pour valider le rôle protecteur vis-à-vis de l'oxydation et isolant électrique de la couche de silice.

D'autre part, le recuit de ce nouveau matériau a été effectué en suivant le protocole établi précédemment et les analyses et caractérisation de ce matériau recuit sont également en cours.

Enfin, si les propriétés du matériau conviennent, il subira des mesures RF et des mesures d'inductance pour déclarer définitivement le matériau obtenu conforme au cahier des charges et pertinent pour l'application.

III. CONCLUSION.

Nous venons de voir dans ce chapitre comment le matériau synthétisé a pu être optimisé afin de tenter de remplir toutes les spécifications du cahier des charges. Le traitement thermique a en effet permis de redistribuer les espèces atomiques au sein de chaque particule. Au niveau structural, cette redistribution a permis de passer d'une structure désordonnée, quasiment

Chap.III - Optimisation du matériau.

amorphe, à la structure ordonnée bcc de l'alliage massif. Cette transformation passe par l'insertion dans la maille d'un élément léger puis par le relargage de cet élément afin d'atteindre la structure finale plus stable. Au niveau magnétique, le matériau final tend vers les caractéristiques de l'alliage Fe/Co massif. Dans un deuxième temps, un traitement de surface des particules, réalisé avant ou après le recuit, a été mis en œuvre afin de rendre le matériau globalement isolant. Un traitement par enrobage de silice des particules avant recuit semble donner des résultats prometteurs. Le matériau final présente donc la bonne composition, les bonnes propriétés magnétiques, est stable à l'air, diélectrique et s'organise spontanément sur un substrat en réseaux 3D compacts. A ce stade du travail, les caractéristiques du matériau obtenu nous ont amené à réaliser certaines mesures physiques en rapport avec l'application ou d'autres applications potentielles. Ces mesures font l'objet du dernier chapitre de ma thèse.

Références bibliographiques

- [1] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- [2] T. Thomson, S. L. Lee, M. F. Toney, C. D. Dewhurst, F. Y. Ogrin, C. J. Oates, S. Sun, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, 72, 064441/1.
- [3] T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 7184.
- [4] T. Thomson, M. F. Toney, S. Raoux, S. L. Lee, S. Sun, C. B. Murray, B. D. Terris, *Journal of Applied Physics* **2004**, 96, 1197.
- [5] K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1647.
- [6] H. Zeng, S. Sun, R. L. Sandstrom, C. B. Murray, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 266, 227.
- [7] H. Kim, W. Sigmund, *Carbon* **2005**, 43, 1743.
- [8] A. Bianco, T. Da Ross, M. Prato, C. Toniolo, *J. Peptide Sci.* **2001**, 7, 208.
- [9] W.-B. Ko, J.-H. Nam, S.-H. Hwang, *Ultrasonics FIELD Publication Date:2004 Apr*, 42, 611.
- [10] J. Li, A. Takeuchi, T. Yoshizawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **1994**, 14B, 1185.
- [11] J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1784.
- [12] R. Malhotra, S. Kumar, A. Satyam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1330.
- [13] V. V. Hardikar, E. Matijevic, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 221, 133.
- [14] P. Mulvaney, L. M. Liz Marzan, M. Giersig, T. Ung, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1259.
- [15] V. Salgueirino-Maceira, F. Caruso, L. M. Liz-Marzan, *J. Phys. Chem. B* **2003**.
- [16] L. M. Liz Marzan, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 4329.
- [17] D. Ung, L. M. Liz Marzan, P. Mulvaney, *Langmuir* **1998**, 14, 3740.
- [18] Y. Kobayashi, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz Marzan, *Langmuir* **2001**, 17, 6375.
- [19] Y. Kobayashi, L. M. Liz-Marzan, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 132, 363.
- [20] Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L. M. Liz-Marzan, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 283, 392.
- [21] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. Van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, 19, 6693.
- [22] D. C. Lee, F. V. Mikulec, J. M. Pelaez, B. Koo, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11160.
- [23] I. Tunc, S. Suzer, M. A. Correa-Duarte, L. M. Liz-Marzan, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7597.
- [24] Y. Yin, Y. Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, 2, 427.

Chapitre VI: Mesures physiques.

I. TRANSPORT ET MAGNETORESISTANCE	105
I.1. Introduction.....	105
I.1.1. Electronique de spin.....	105
I.1.2. Les différents types de magnétorésistance.....	108
I.1.2.1 <i>La magnétorésistance géante (GMR).....</i>	<i>108</i>
I.1.2.2 <i>La magnétorésistance tunnel (TMR).....</i>	<i>110</i>
I.1.3. Le blocage de Coulomb.....	112
I.1.3.1 <i>Principe.....</i>	<i>112</i>
I.1.3.2 <i>Propriétés de transport des nanoparticules dans le régime de blocage de Coulomb.....</i>	<i>113</i>
I.2. Résultats obtenus.....	115
I.2.1. Mesures de transport.....	115
I.2.2. Magnétorésistance.....	118
I.2.2.1 <i>Magnétorésistance à fort champ.....</i>	<i>119</i>
I.2.2.2 <i>Magnétorésistance à bas champ.....</i>	<i>122</i>
II. MESURES RADIO FREQUENCE (RF).....	123
II.1. Principes des mesures radiofréquences	123
II.2. Les méthodes de caractérisation utilisées	125
II.2.1. Extraction des paramètres du matériau	125
II.2.2. Mesure en cellule coaxiale	126
II.2.3. Mesure en cellule coplanaire.....	127
II.3. Résultats des mesures	128
II.3.1. Résultats de mesures en coaxial et en coplanaires.....	128
II.3.2. Mesure de l'inductance	130
II.3.2.1 <i>Caractérisation électrique de l'effet du matériau sur l'inductance.....</i>	<i>130</i>
II.3.2.2 <i>Choix des inducteurs.....</i>	<i>131</i>
II.3.2.3 <i>Résultats</i>	<i>132</i>
III. Conclusion.....	133

Dans ce chapitre sont présentées deux séries de mesures physiques effectuées sur le matériau dont la synthèse et la caractérisation sont présentées dans les chapitres précédents. La topologie du matériau nous a incités à effectuer des mesures de transport et de magnétorésistance sur les cristaux de particules et sur le matériau déposé sur des peignes interdigités. D'autre part, des mesures de radio fréquences ont été réalisées afin de valider le matériau pour l'application en tant qu'inducteur.

I. TRANSPORT ET MAGNETORESISTANCE.

Les mesures de transport et de magnétorésistance ont été réalisées au LNMO à Toulouse, en collaboration avec Marc Respaud, Julian Carrey et Reasmey Tan. Le détail des manipulations et de l'appareillage est décrit dans la partie expérimentale.

I.1. Introduction.

I.1.1. Electronique de spin.

La microélectronique classique dont les composants sont en grande majorité des semi-conducteurs trouve sa fonctionnalité dans le contrôle du courant, via la discrimination de charges qui peuvent être soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive). L'application d'un champ électrique (en d'autres termes d'une tension) produit, par des processus complexes d'injection et de recombinaison des porteurs, un déplacement des électrons et par conséquent, un courant électrique.

En électronique de spin, un degré de liberté supplémentaire entre en jeu : le spin de l'électron. On peut donc voir cela comme l'arrivée des propriétés magnétiques de l'électron dans l'électronique classique. Il devient alors envisageable de contrôler le passage d'un courant dans un matériau ferromagnétique, en discriminant cette fois-ci le porteur non plus par sa charge, mais par son spin. En effet, un matériau ferromagnétique aimanté dans une certaine direction opposera plus de résistance au passage d'un électron de spin opposé à son aimantation qu'à un spin de même orientation. On obtient alors deux états de conduction différents (*i.e.* deux états de résistivité différents) suivant l'orientation magnétique des matériaux utilisés. Cette variation de

Chap.IV - Mesures physiques.

résistivité en fonction de la configuration magnétique des matériaux constitue la base des applications relative à l'électronique de spin.

L'application la plus connue est l'utilisation dans les têtes de lecture pour les disques durs (voir figure IV-1). En passant sur des domaines magnétiques représentant les bits (l'état logique 0 ou 1 étant l'orientation magnétique des aimantations des cellules), la tête de lecture va être soumise à différents champs magnétiques créés à l'interface des domaines qui vont induire des valeurs différentes de sa résistivité électrique et ainsi permettre de remonter à la distribution de domaine et à l'information stockée.

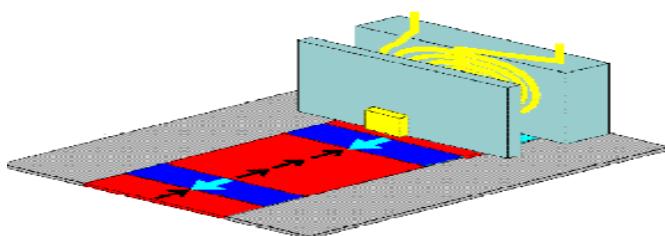


Figure IV-1 : Schéma de principe d'une tête de lecture.

Une autre application utilisant directement la sensibilité de la résistivité au champ magnétique concerne les capteurs magnétorésistifs. De même que pour la tête de lecture, c'est sur la variation de la résistivité électrique du capteur en présence d'un champ magnétique externe que repose sa fonctionnalité . C'est ainsi qu'on mesure, par exemple, la direction ou l'amplitude du champ magnétique terrestre. Enfin, une application émergente puisqu'elle est imminente sur le marché est la MRAM (Magnetic Random Access Memory) (voir figure IV-2). Elle est formée d'une alternance de lignes perpendiculaires conductrices (word lines et bit lines). Entre ces lignes on place une cellule magnétique qui servira de mémoire. Simplement, en injectant un courant entre les word lines et les bit lines on crée un champ magnétique qui va entraîner une variation de la direction de l'aimantation, et donc de la résistivité de la cellule qui permettra le codage de l'information.

Chap.IV - Mesures physiques.

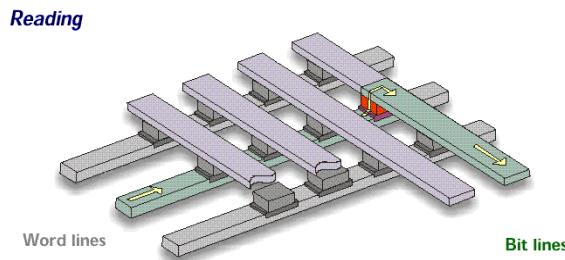


Figure IV-2 : Schéma d'une MRAM.

Toutes les applications que nous venons de traiter nécessitent évidemment l'emploi de matériaux ferromagnétiques. La différence essentielle entre ces objets et ceux utilisés en électronique classique (métaux ou semi-conducteurs non magnétiques) réside trivialement dans la présence d'un moment magnétique macroscopique non nul. Dans le cas des matériaux non ferromagnétiques, comme le cuivre, le diagramme des densités d'état électronique en fonction de l'énergie est parfaitement symétrique pour les électrons de spin up et de spin down. Par conséquent, au niveau de Fermi qui contient majoritairement les électrons participant à la conduction, il y a autant d'électrons de spin up que de spin down. En revanche, dans le cas des métaux de transition 3d ferromagnétiques, comme le cobalt, la densité d'état électronique est dissymétrique au niveau de la couche 3d donnant lieu au niveau de Fermi, à un nombre d'électrons de spins down différent (supérieur dans le cas du Co) à celui de spin up. Cette asymétrie du type de porteurs explique d'ailleurs l'existence du caractère magnétique de ces métaux (ce sont ces mêmes électrons qui sont acteurs dans la conduction électronique) et représente une base fondamentale de l'électronique de spin. On définit alors pour quantifier cette asymétrie la polarisation de spin P comme la différence entre le nombre d'électrons de spins up et ceux de spins down au niveau de Fermi, normalisée sur leur somme :

$$P = \frac{N \uparrow(E_F) - N \downarrow(E_F)}{N \uparrow(E_F) + N \downarrow(E_F)} \quad \text{Eq.IV-1}$$

Ainsi, pour un matériau non magnétique, $P=0\%$. Pour un demi métal, comme le CrO_2 , pour lequel il n'existe qu'un seul type de porteur au niveau de Fermi, $P=100\%$. Ce concept de polarisation de spin est important pour les mécanismes concernant l'électronique de spin et en particulier pour les mécanismes de magnétorésistance tels que la magnétorésistance tunnel que nous verrons dans la suite de ce chapitre.

Pour décrire le transport dans un matériau ferromagnétique, on utilise le modèle de Mott. En première approximation, Mott propose qu'à température nulle, la probabilité de retournement du spin de l'électron lors d'une collision au cours de la conduction est négligeable. Ainsi, une façon de modéliser la conduction est de l'imaginer se faisant suivant deux canaux indépendants en parallèle, un canal pour les spins up, un autre pour les spins down. Les matériaux utilisés étant polarisés, les canaux n'ont alors pas la même taille (voir figure IV-3).

Par conséquent :

$$\rho \uparrow \neq \rho \downarrow \quad \text{Eq.IV-2}$$

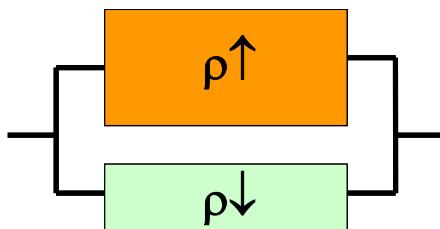


Figure IV-3 : Schéma de la résistivité dans un matériau magnétique.

La résistivité totale équivalente du matériau sera alors égale à la résistivité pour les spins up en parallèle avec la résistivité pour les spins down:

$$\rho = \frac{\rho \uparrow \cdot \rho \downarrow}{\rho \uparrow + \rho \downarrow} \quad \text{Eq.IV-3}$$

I.1.2. Les différents types de magnétorésistance.

Les applications de l'électronique de spin utilisent le phénomène de magnétorésistance, c'est-à-dire de variation de la résistivité électronique en présence d'un champ magnétique. Il existe plusieurs types de magnétorésistance. Les deux types les plus exploités de nos jours dans l'électronique de spin sont les magnétorésistances géante et tunnel.

I.1.2.1 La magnétorésistance géante (GMR).

On obtient typiquement un phénomène de magnétorésistance géante lorsque deux couches de matériau ferromagnétique sont séparées par une couche de métal non magnétique. Cette couche de métal non magnétique force, en l'absence de champ magnétique, les aimantations des

Chap.IV - Mesures physiques.

deux couches de matériaux ferromagnétiques à s'orienter anti-parallèlement (aimantations opposées) ou parallèlement (aimantations alignées dans le même sens) suivant son épaisseur. Pour obtenir des phénomènes de magnétorésistance, il faut se placer dans une configuration où les aimantations sont anti-parallèles à l'équilibre. On définit alors la magnétorésistance comme la variation de la résistivité électrique en fonction du champ magnétique entre l'état parallèle et l'état anti-parallèle :

$$MR(\%) = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad \text{Eq. IV-4}$$

Baibich et collaborateurs ont découvert la magnétorésistance géante en étudiant des multicoques composées d'alternance de couches de fer et de chrome en fonction de l'épaisseur de la couche non magnétique de chrome. Ils ont montré que la résistivité diminue quand l'épaisseur de la couche de chrome augmente.^[1] Dans tous les cas où cette épaisseur donne lieu à un état anti-parallèle des couches de fer, la résistivité du matériau diminue quand le champ magnétique appliqué augmente, jusqu'à atteindre un palier pour un champ appliqué égal au champ de saturation, c'est-à-dire au champ appliqué nécessaire pour aligner les aimantations (voir figure IV-4).

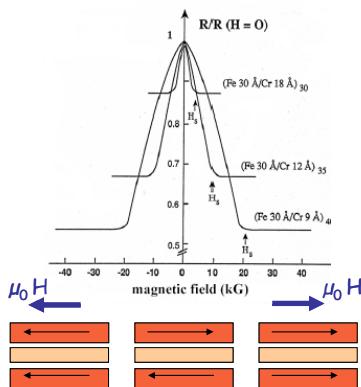


Figure IV-4 : Résistivité en fonction du champ magnétique pour différentes tailles de la couche de métal non magnétique.

Pour comprendre qualitativement l'origine microscopique de la GMR, on peut reprendre le modèle de Mott à deux courants. On modélise donc la conduction comme se faisant à travers deux canaux, un canal de spin up et un canal de spin down. Si l'on se place dans le cas où le libre parcours moyen de l'électron est très supérieur à l'épaisseur de la couche, un courant de spin

Chap.IV - Mesures physiques.

passant à travers une couche dont l'aimantation est orientée dans le même sens sera moins diffusé que s'il passe dans une couche dont l'aimantation lui est opposé et donc la résistance créée sera moindre. Partant de ce principe, la figure IV-5 démontre qu'il existe deux états de résistivité différente, R_p et R_{AP} , avec généralement $R_{AP} > R_p$, suivant la configuration magnétique des couches.

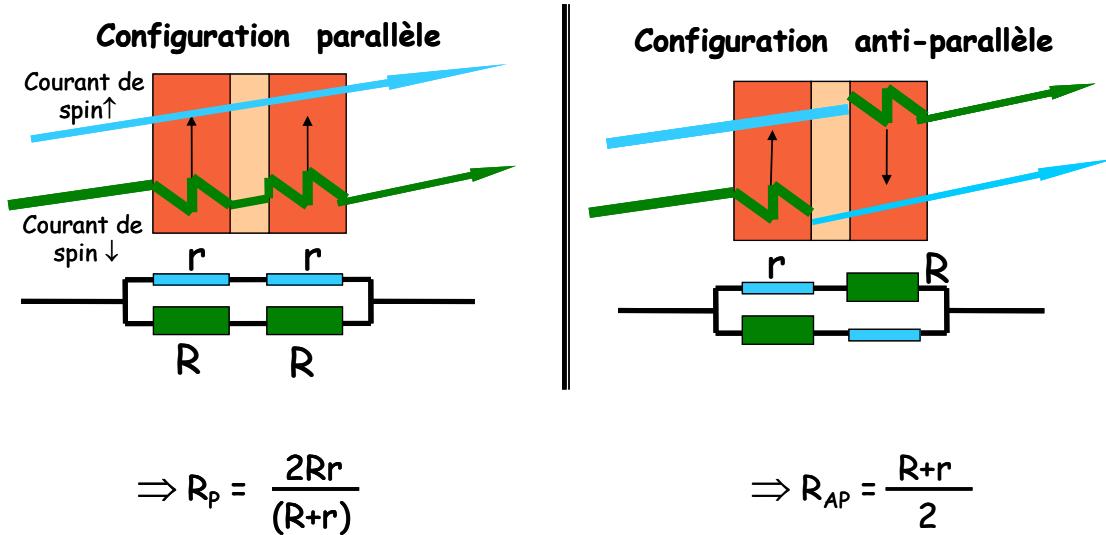


Figure IV-5 : Différence de résistivité entre un état parallèle et un état anti-parallèle.

C'est le principe de base de la GMR : la résistivité dépend de la configuration magnétique de l'échantillon.

I.1.2.2 La magnétorésistance tunnel (TMR).

Bien que reposant sur deux principes physiques différents, la TMR est observée, comme la GMR, dans des architectures reprenant l'alternance de couches de matériau ferromagnétique et en substituant la couche de métal non magnétique par une couche d'isolant. L'isolant joue alors de rôle de barrière tunnel. Dans le cas des assemblages de nanoparticules, cette couche isolante est formée par de la silice ou les ligands organiques entourant chaque particule. La TMR est très intéressante au point de vue des applications car ses ordres de grandeurs varient entre 10% et 10²% à température ambiante. Moodera et al ont ainsi étudié la résistivité d'un matériau du type CoFe/Al₂O₃/NiFe et ont obtenu la courbe présentée sur la figure IV-6.^[2]

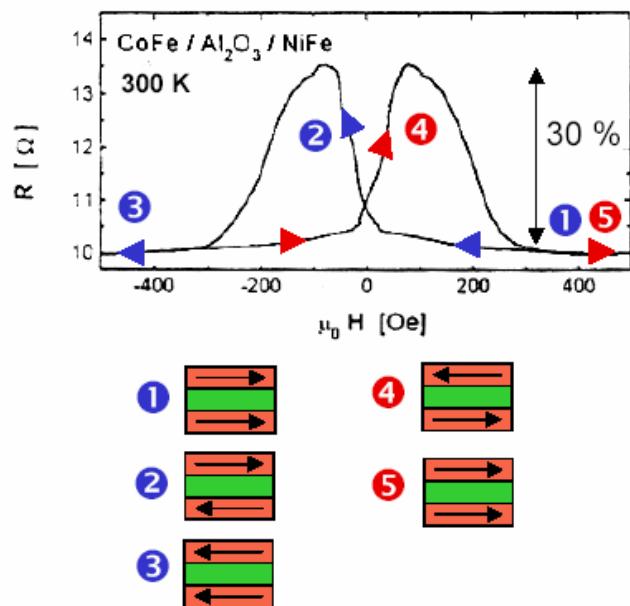
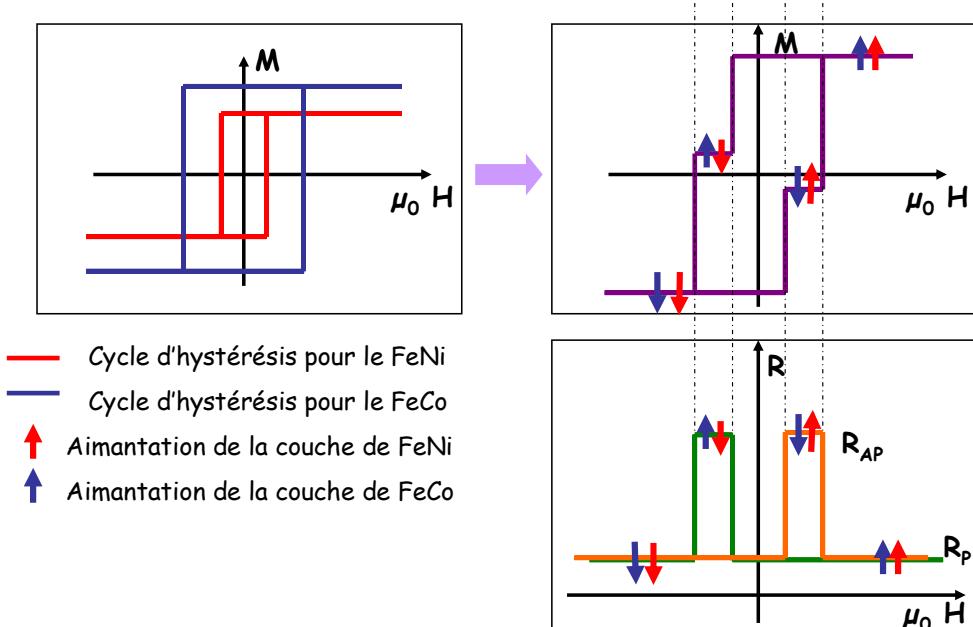


Figure IV-6 : Courbe expérimentale de la TMR dans un matériau CoFe/Al₂O₃/NiFe.

Le principe de la TMR est basé sur le fait que la probabilité de transfert d'un électron d'une couche à une autre dépend de la densité au niveau de Fermi de la couche d'injection et de la deuxième couche pour chaque direction de spin.^[3]

$$TMR = \frac{2P^2}{1-P^2} \quad \text{où } P \text{ est la polarisation} \qquad \text{Eq.IV-5}$$

La TMR peut s'expliquer par la théorie du magnétisme de couche. La figure IV-7 explique par exemple le type de caractéristique R(H) attendue dans le cas de Moodera, ou plus généralement pour un système formé de matériaux doux (FeNi) et plus dur (FeCo) séparé par une couche d'isolant (Al₂O₃).



A champ fort, lorsque les deux couches sont saturées, leurs aimantations sont parallèles et la résistance équivalente est faible. Lorsque l'on diminue le champ appliqué jusqu'à atteindre la valeur du champ coercitif du matériau doux, son aimantation se retourne donnant lieu à une configuration magnétique anti-parallèle, la résistance augmente. Si l'on diminue encore le champ appliqué jusqu'à atteindre le champ coercitif du matériau dur, son aimantation se retourne à son tour et on se retrouve à nouveau dans une configuration parallèle, la résistance équivalente diminue.

Comme pour la GMR, la TMR repose sur le fait qu'il existe pour le matériau, une configuration anti-parallèle et parallèle, qui donneront donc sous l'effet d'un champ magnétique, deux états de résistivité différents.

I.1.3. *Le blocage de Coulomb.*

I.1.3.1 Principe.

L'implantation de particules de taille nanométrique dans des matrices isolantes représente un champ d'applications à développer dans le domaine de la microélectronique (effets mémoire, transistors à charge unique). On voit alors apparaître dans les assemblages de nanoparticules

Chap.IV - Mesures physiques.

séparées par une couche isolante, le phénomène de blocage de Coulomb. Pour le décrire, on utilise le modèle simple d'une nanoparticule piégée dans une matrice isolante entre deux électrodes. Simplement, il existe une énergie seuil à fournir au système pour permettre aux électrons de passer la barrière de l'isolant. Cette énergie s'appelle l'énergie de charge, E_c . Dans ces conditions, le régime de blocage de Coulomb est atteint lorsque l'énergie thermique est inférieure à l'énergie de charge, et que la tension appliquée entre les électrodes est inférieure à une certaine tension seuil qu'il faut franchir pour avoir une conduction. La caractéristique $I(V)$ d'un phénomène de blocage de Coulomb est présentée sur la figure IV-8.

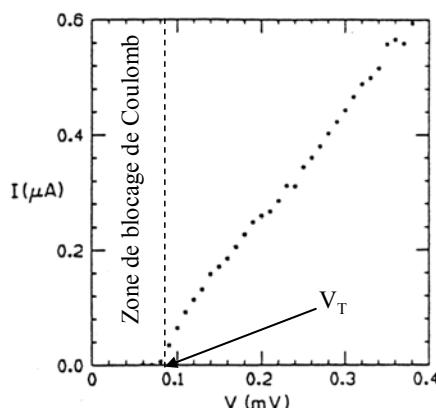


Figure IV-8 : Caractéristique $I(V)$ d'un phénomène de blocage de Coulomb.

I.1.3.2 Propriétés de transport des nanoparticules dans le régime de blocage de Coulomb.

Les propriétés de transport dans le régime de blocage de Coulomb dans les assemblées de nanoparticules sont connus et ont été décrits de manière théorique. Ainsi, pour un réseau de nanoparticules dans le régime de blocage de Coulomb, la variation de la résistivité en fonction de la température ($R(T)$) suit une loi du type :

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha \quad \text{Eq.IV-6}$$

où R_0 est la résistance de l'échantillon à température ambiante, α est un exposant lié au désordre et T_0 est la température d'activation.

La température d'activation T_0 correspond à la température en dessous de laquelle on entre dans le régime de blocage de Coulomb. Pour des températures inférieures à T_0 , la résistivité croît exponentiellement suivant la loi de l'équation IV-6.

Chap.IV - Mesures physiques.

Les valeurs du coefficient α sont connues et dépendent du désordre dans le matériau :

- $\alpha=1$: peu de désordre,
- $\alpha=1/2$: présence de désordre.

Le désordre peut être un désordre de type structural (déformation du réseau cristallin...) ou de charge.

Sun et al ont étudié un réseau 2D de nanoparticules de cobalt entre deux électrodes pour lequel ils trouvent un exposant $\alpha=1$.^[4]

Dans le régime de blocage de Coulomb pour un réseau de nanoparticules, le transport électronique est décrit par les caractéristiques courant-tension ($I(V)$) qui répondent à une loi du type :

$$I \propto \left(\frac{V - V_T}{V_T} \right)^\zeta \quad \text{Eq.IV-7}$$

où V_T est la tension de seuil et ζ un exposant lié à la dimensionnalité du système.

On a ainsi :

- $\zeta=1$ pour un système à une dimension,
- $\zeta=5/3$ pour un système à deux dimensions.^[5]

A notre connaissance, aucune étude théorique n'existe à ce jour pour les réseaux étendus, tridimensionnels, ordonnés et constitués de nanoparticules ferromagnétiques.

Parthasarathy et al. ont étudié les propriétés de transport dans le régime de blocage de Coulomb dans un réseau 2D de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre et séparées de 2 nm.^[6] A différentes températures, en dessous de T_0 , les courbes $I(V)$ gardent une allure commune avec un exposant $\zeta=2,25$ constant mais éloigné de la valeur théorique de $5/3$ pour un réseau bidimensionnel. De plus, une étude de V_T en fonction de la température montre une variation linéaire.

I.2. Résultats obtenus.

Je ne présenterai ici que les mesures réalisées sur les super-cristaux de particules, les mesures sur les dépôt de particules sur des peignes interdigités étant toujours en cours. Les cristaux millimétriques ont été connectés par des fils d'or via une goutte de laque d'argent déposée à chaque bout du cristal, en boite à gants pour prévenir au maximum les échantillons de l'oxydation.

I.2.1. Mesures de transport.

Les courbes $I(V)$ ainsi que $R(T)$ montrent clairement l'apparition du régime de blocage de Coulomb à basse température comme le montre la figure IV-9.

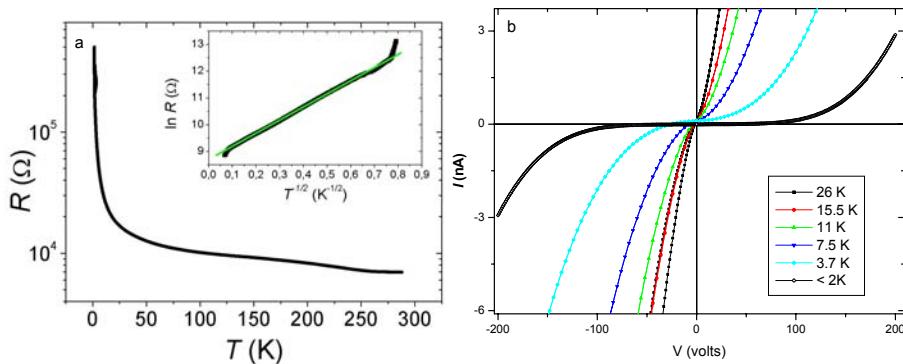


Figure IV-9 : a) $R(T)$ à $V=10mV$; b) $I(V)$ à différentes températures.

La caractéristique $I(V)$ montre l'ouverture progressive d'un gap de Colombe observé en dessous de 9K. De même, la caractéristique $R(T)$ montre qu'en dessous d'une certaine température T_0 , la résistivité R suit une loi du type de l'équation IV-6,

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha$$

En traçant $\ln[(\partial \ln R)/(\partial \ln T)]$ en fonction de $\ln(T)$, on peut déterminer de façon précise la valeur de α , comme l'illustre la figure IV-10.

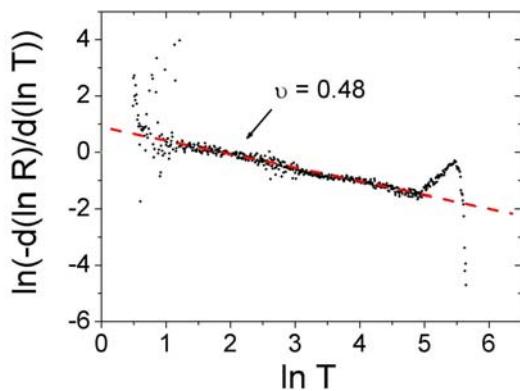


Figure IV-10 : Détermination graphique de la valeur de α . $V=10mV$

On trouve

$$\alpha=0,48\pm0,01$$

Cette valeur est très proche de la valeur de α typique d'un réseau de nanoparticules présentant un désordre structural ou de charge. C'est aussi la valeur la plus largement rencontrée dans la littérature, la quasi-totalité des réseaux présentant des défauts.^[7]

L'encart de la figure IV-9-a montre que $\ln(R)$ varie linéairement avec $T^{-1/2}$ entre 150 et 1,7K. De la pente de la courbe, on extrait l'énergie d'activation

$$T_0=24\pm2K$$

Il est possible de calculer la valeur théorique de T_0 à partir des propriétés du super-cristal et en utilisant

$$k_B T_0 = \frac{e^2}{2C} \quad \text{Eq.IV-8} \quad \text{et} \quad C=2N\pi\epsilon_0\epsilon r \ln(1+2r/s) \quad \text{Eq.IV-9}$$

où r est le rayon de la particule, s la distance entre deux particules, ϵ la constante diélectrique de la couche de ligands organiques et N le nombre de voisins les plus proches. En utilisant $r=7,5\pm0,5nm$, $s=2\pm0,5nm$, $\epsilon=2,2$ et $N=12$, on trouve

$$T_0=39\pm7K$$

Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur expérimentale.

Chap.IV - Mesures physiques.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le régime de blocage de Coulomb, les caractéristiques $I(V)$ suivent une loi donnée par l'équation IV-7, $I \propto \left(\frac{V - V_T}{V_T}\right)^\zeta$. En traçant $|I[(\partial(V)/\partial(I)]|$ en fonction de V (voir figure IV-11).

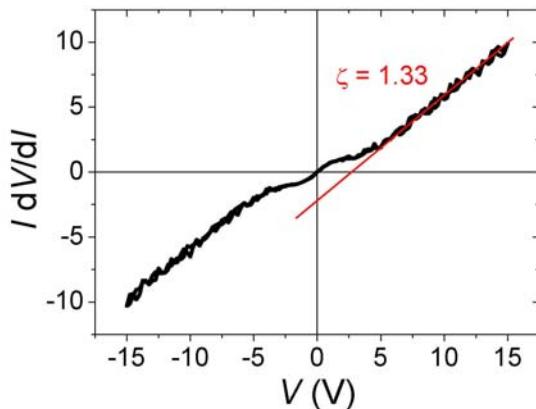


Figure IV-11 : Détermination graphique de la valeur de ζ .

on trouve

$$\zeta = 1,32 \pm 0,03$$

Cette valeur est proche de la valeur théorique pour un réseau 2D de nanoparticules, et même s'il n'existe pas de valeur de référence pour un réseau 3D, on s'attend à trouver une valeur plus élevée, comme celle déjà mesurée dans le cas d'empilement de multi-couches.^[8] Cette faible valeur peut s'expliquer par le fait que la conduction se fait probablement à la surface du cristal, malgré la structure tridimensionnelle du réseau.

Lorsque la température est abaissée en dessous de 1,7K, le gap de Coulomb s'élargit rapidement et la transition entre le régime bloqué, en dessous de V_T et le régime de conduction, au dessus de V_T , devient abrupt et hystérétique (voir figure IV-12).

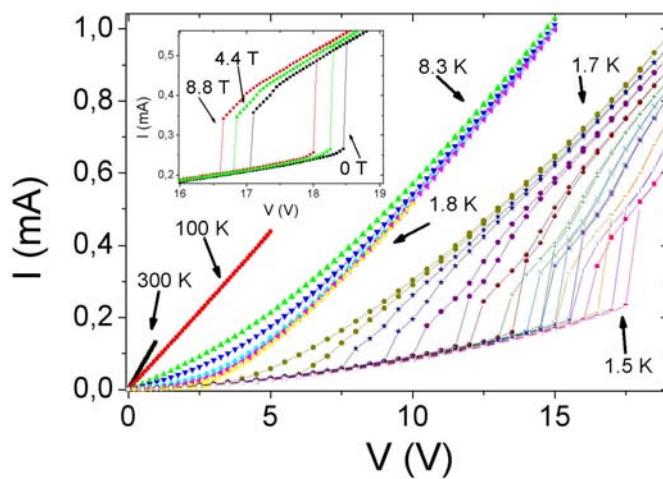


Figure IV-12 : Caractéristiques $I(V)$ à différentes températures. Encart : Impact du champ magnétique sur les $I(V)$ à 1,5K.

L'aire de cette hystérésis, la valeur de V_T et l'amplitude du saut augmentent sensiblement lorsque la température diminue légèrement. Ces phénomènes pourraient constituer des preuves expérimentales de la formation d'un verre de Coulomb.^[9-13] Par analogie avec un verre de spin, un verre de Coulomb est un réseau dans lequel les électrons sont fortement corrélés. Le phénomène d'hystérésis observé serait dû à une transition du premier ordre entre deux états de conduction différents.

I.2.2. Magnétorésistance.

Comme nous l'avons vu précédemment, la magnétorésistance est définie par l'équation IV-4 comme $MR(\%) = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$.

La figure IV-13 représente l'évolution de la magnétorésistance à 3T en fonction de la température.

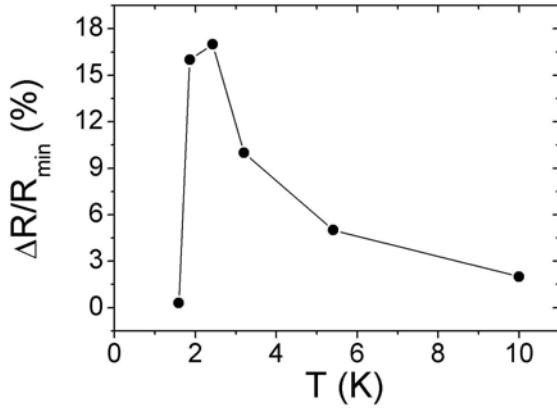


Figure IV-13 : Evolution de la magnétorésistance à 3T en fonction de la température.

Deux régimes bien définis apparaissent. Entre 1,8 K et 10 K la magnétorésistance à fort champ augmente lorsque la température diminue. Au dessous de 1,8 K, on observe une transition dans les propriétés magnétiques : la magnétorésistance à fort champ chute brutalement à un niveau très faible alors qu'une magnétorésistance à faible champ apparaît simultanément.

I.2.2.1 Magnétorésistance à fort champ.

La magnétorésistance à fort champ, mesurée entre 1,8 et 10K dépend fortement de la tension appliquée à l'échantillon. A 3,15 K, son amplitude à $\mu_0H=9T$ varie de 41% à 200V à une valeur colossale de 3000% à 20V (voir figure IV-14).

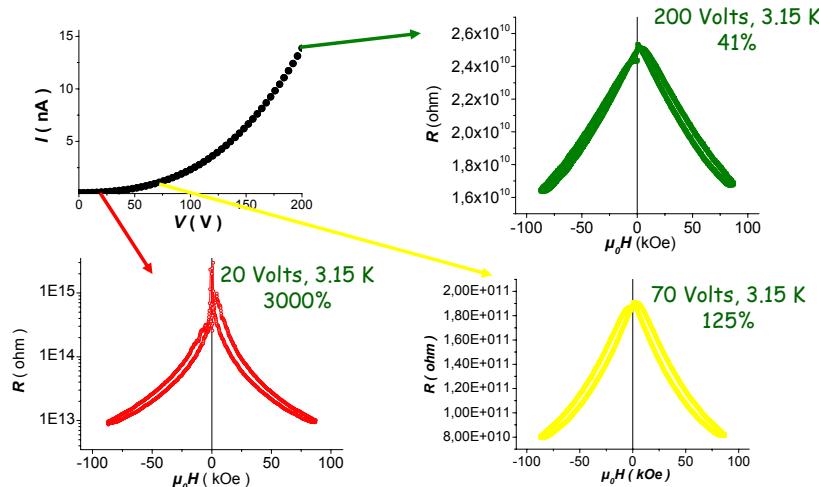


Figure IV-14 : Influence de la tension appliquée sur l'amplitude de la magnétorésistance à fort champ (3T).

La dépendance complète en tension (MR(V)) peut être extraite des courbes I(V) mesurées à 0T et 9T. La caractéristique MR(V) est alors donnée par :

$$\frac{I(V, H = 9T) - I(V, H = 0T)}{I(V, H = 0T)} \quad \text{Eq.IV-10}$$

Cette courbe est tracée sur la figure IV-15 et montre que l'amplitude de la magnétorésistance croît de façon exponentielle lorsque la tension appliquée diminue.

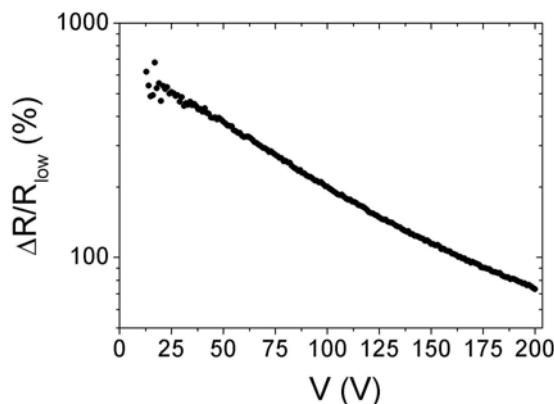


Figure IV-15 : Variation de l'amplitude de la magnétorésistance avec la tension appliquée.

Des phénomènes de magnétorésistance à fort champ similaires ont déjà été observés dans la littérature dans des films minces ou dans des réseaux de nanoparticules, mais l'amplitude de la MR était toujours très inférieure à celle observée dans notre cas.^{[14] [15, 16]} Dans ces références, la dépendance de MR par rapport à la tension n'est pas mentionnée, bien qu'il semble, comme nous venons de le voir qu'elle ait une influence cruciale sur son amplitude.

Lorsque l'on trace R/R_{AP} (R_{AP} étant la valeur la plus forte elle est aussi appelée R_{high}) en fonction de μ_0H/T pour différentes températures et différents champs appliqués à $V=200V$, on remarque que toutes les courbes se superposent (voir figure IV-16).

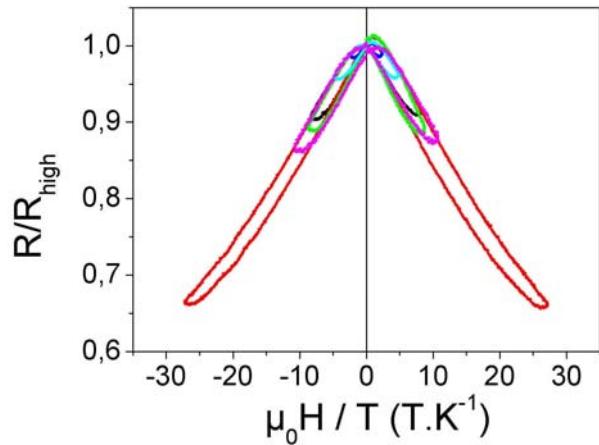


Figure IV-16 : Superposition des caractéristiques de magnétorésistance mesurées à différentes températures et pour différents champs appliqués. $V=200V$

Ce résultat nous aiguillés sur l'origine possible de cette magnétorésistance à fort champ, puisque la variation de la résistivité du super-cristal ne dépendrait que du rapport $\mu_0 H / T$. Nous pouvons en déduire que nous avons affaire à une contribution de spins isolés décrits par la fonction de Langevin. Cette réflexion nous a amenée à proposer un modèle selon lequel la large magnétorésistance à fort champ est due à un désordre de spins en surface de la nanoparticule qui forment une barrière magnétique Φ qu'on lève en appliquant un champ magnétique externe. Il s'agit donc de la somme d'effets individuels de chaque nanoparticule. Le schéma de la figure IV-17 explique qualitativement le phénomène.

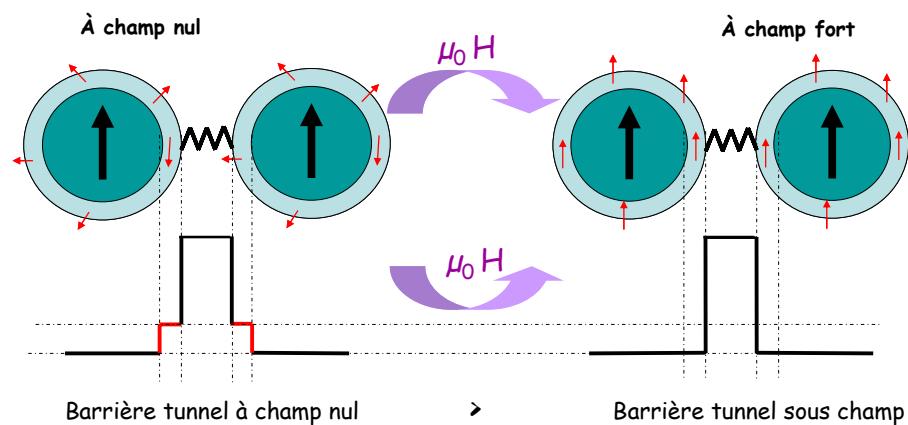


Figure IV-17 : Schéma de l'effet des spins en surface sur la taille de la barrière tunnel.

Chap.IV - Mesures physiques.

La barrière tunnel à champ nul est plus importante que la barrière tunnel sous champ, ce qui entraîne une différence de résistivité : à champ nul, la résistivité est plus grande que la résistivité sous champ (les spins à la surface s'alignent avec ceux du cœur). Ceci explique la forme décroissante des courbes obtenues sur la figure IV-16.

I.2.2.2 Magnétorésistance à bas champ.

Comme le montre la figure IV-13, l'amplitude de la magnétorésistance décrit un plateau en dessous de 2,4 K, puis décroît de façon brutale en dessous de 1,8K. Simultanément, une magnétorésistance de faible amplitude (0,2 à 0,5%) apparaît à bas champ. La magnétorésistance à bas champ sature à environ 5kG, ce qui correspond au champ de saturation de la courbe d'hystérésis des particules (voir figure IV-18).

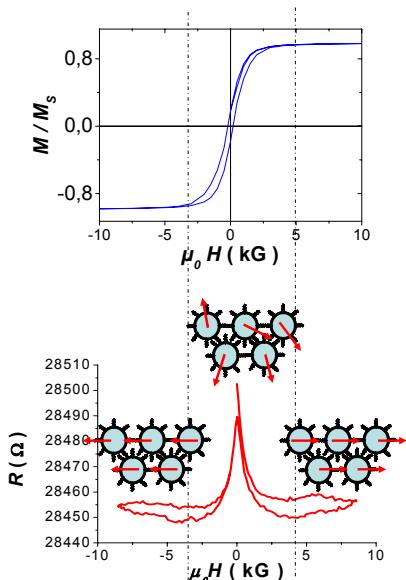


Figure IV-18 : Magnétorésistance tunnel s'indexant parfaitement sur la courbe d'hystérésis du matériau mesuré.

Elle est donc, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, due à un effet tunnel entre les particules. Ce résultat confirme des résultats précédents montrant que des molécules organiques peuvent être utilisées comme barrières tunnel pour le transfert de spin.^[17, 18]

Dans ce domaine de température, apparaît le nouvel effet d'hystérésis sur les courbes I(V). A une tension et une température données, cette hystérésis donne lieu à un nouveau mécanisme de magnétorésistance permettant d'induire la transition de l'état résistif vers l'état plus conducteur en appliquant un champ magnétique. Celui-ci a pour effet de décaler l'hystérésis vers des niveaux de tension inférieurs. En d'autres termes, à une tension donnée, le champ magnétique

Chap.IV - Mesures physiques.

appliqué permettant d'induire cette transition brusque correspond à l'énergie nécessaire pour forcer le système à transiter. (figure IV-19-b).

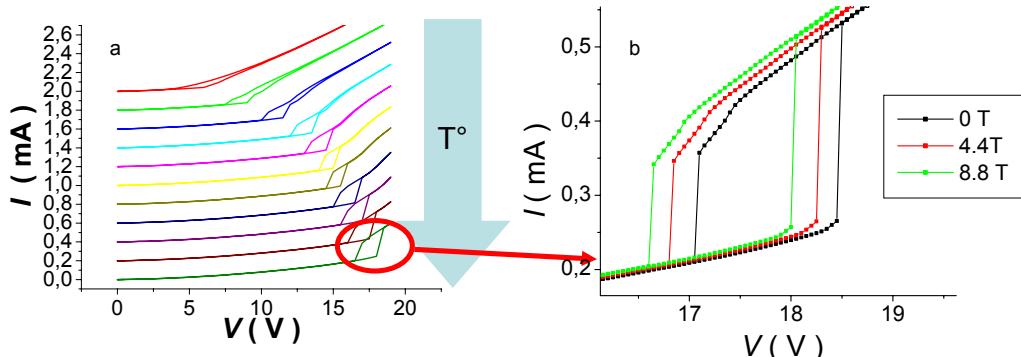


Figure IV-19: Apparition du phénomène d'hystérésis sur les courbes $I(V)$. a) L'hystérésis se décale vers la droite lorsque T diminue ; b) Décalage de l'hystérésis vers la gauche lorsque le champ magnétique augmente.

Nous avons donc vu que les super-cristaux de particules sont des objets qui présentent des propriétés de transport très riches. Ces propriétés sont très intéressantes sur le plan académiques (système d'électrons fortement corrélés), mais peuvent aussi présenter un fort potentiel pour des applications éventuelles.

II. MESURES RADIO FREQUENCE (RF)

Les mesures de radio fréquence ont été réalisées au LAAS-CNRS en collaboration avec Damien Venturin et Thierry Parra.

II.1. Principes des mesures radiofréquences

Pour effectuer des mesures radiofréquences (RF), nous utilisons un analyseur de réseaux vectoriel (ARV) ou VNA en anglais (Vectoriel Network Analyzer). Cet instrument permet de mesurer la matrice des paramètres de dispersions d'un quadripôle appelés paramètres S.

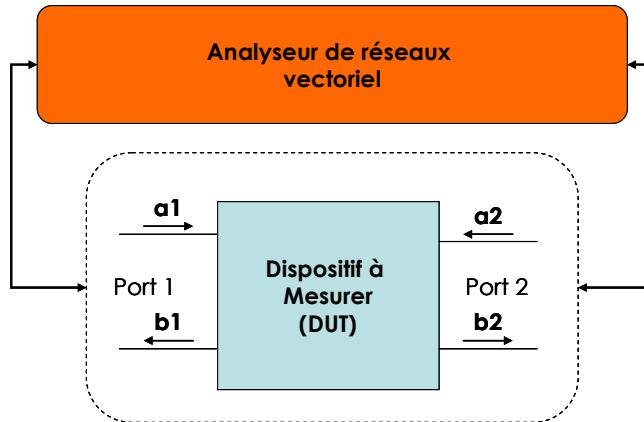


Figure IV-20 : Principe de la mesure des paramètres S.

Dans les cas qui nous intéressent les dispositifs ont deux ports physiques. Ces deux ports sont reliés à l'analyseur par des câbles de transmission de type coaxial (voir figure IV-20). Ces câbles permettent de transporter les ondes électromagnétiques issues de l'analyseur ou de la réflexion du dispositif. L'analyseur envoie donc une onde d'une puissance et fréquence données, nommée a_1 , sur le port 1. Cette onde est en partie réfléchie vers l'analyseur en raison de la désadaptation d'impédance rencontrée avec le dispositif. L'onde réfléchie est nommée b_1 , l'autre partie de l'onde est transmise au dispositif. Le rapport de l'onde réfléchie sur l'onde envoyée quantifie la réflexion d'onde due au dispositif et est appelé S_{11} . La partie de l'onde transmise au dispositif traverse avec plus ou moins de pertes (dans le cas d'un dispositif passif), il en résulte une onde b_2 qui peut être mesurée sur le port 2 de l'analyseur. Le rapport de l'onde transmise (b_2) sur l'onde incidente a_1 est caractérisé la transmission du quadripôle et est appelé S_{21} . Le dispositif peut être testé en inverse (réflexion sur la voie 2 et transmission de la voie 2 vers 1, nous définissons ainsi les rapports S_{22} et S_{12} .

$$S_{11} = \left(\frac{b_1}{a_1} \right)_{a_2=0}$$

$$S_{21} = \left(\frac{b_2}{a_1} \right)_{a_2=0}$$

$$S_{12} = \left(\frac{b_1}{a_2} \right)_{a_1=0}$$

$$S_{22} = \left(\frac{b_2}{a_2} \right)_{a_1=0}$$

Afin de mesurer les paramètres S de la cellule contenant le matériau seul, une étape préalable de calibrage est nécessaire. Le calibrage peut être de plusieurs types (SOLT, TRL ...)

Chap.IV - Mesures physiques.

mais est toujours basé sur le même principe. Des charges étalons de précisions connues (circuit ouvert (OPEN), court-circuit (SHORT), charge 50 ohms (LOAD), ligne de longueur nulle (THRU) ...) sont présentées au port de l'analyseur. Cette opération permet de bien définir les plans de référence de la mesure des paramètres S et de s'affranchir des pertes et défauts imputables aux câbles, aux connecteurs, à l'analyseur, aux pointes... Cet étalonnage donne directement accès aux paramètres S du dispositif.

II.2. Les méthodes de caractérisation utilisées

II.2.1. Extraction des paramètres du matériau

Les deux méthodes de caractérisation utilisées ont en commun la même théorie d'extraction des paramètres du matériau : la théorie des transmissions réflexions multiples décrite par Weir et Nicolson.^[19, 20]

La détermination des paramètres du matériau, permittivité et perméabilité, est obtenue à partir de la mesure des paramètres S de la cellule de propagation en utilisant la méthode présentée ci-dessous. La permittivité électrique et la perméabilité magnétique complexes sont définies comme :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon'_r + j\varepsilon''_r) \quad \text{Eq. IV-11}$$

$$\mu = \mu_0(\mu'_r + j\mu''_r) \quad \text{Eq. IV-12}$$

En choisissant des structures permettant une propagation TEM (transverse electro-magnétique), la permittivité électrique et la perméabilité magnétique complexes peuvent être déterminées à partir des paramètres S mesurés. Quatre paramètres sont donc à déterminer.

A partir de la mesure des paramètres S₁₁ et S₂₁ de la cellule de test chargé de matériau, on calcule les coefficients de transmission K (Eq. IV-12) et de réflexion Γ (Eq. IV-14) en appliquant la méthode des réflexions et transmissions multiples.

$$K = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2 \cdot S_{11}} \quad \text{Eq. IV-13}$$

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad \text{Eq. IV-14}$$

On peut alors calculer la constante de propagation γ :

$$\gamma = \frac{1}{L} \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq. IV-15}$$

où L représente la longueur physique de la ligne et où

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21}) \cdot \Gamma} \quad \text{Eq. IV-16}$$

Enfin les paramètres du matériau sont déduits des coefficients de transmission et réflexion.

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\gamma_0} \cdot \left(\frac{1 - \Gamma}{1 + \Gamma} \right) \quad \text{Eq. IV-17} \qquad \mu = \frac{\gamma_0}{\gamma} \cdot \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right) \quad \text{Eq. IV-18}$$

avec γ_0 la constante de propagation dans le vide.

II.2.2. Mesure en cellule coaxiale

Pour les mesures effectuées par la méthode coaxiale, nous utilisons comme cellule de propagation une ligne à air au format APC7. Le matériau sous forme de poudre est placé à l'intérieur de la cellule sur une épaisseur de 1mm environ et les paramètres S sont mesurés (voir figure IV-21). Les connecteurs APC-7 sont utilisés pour des fréquences inférieures à 18 GHz.

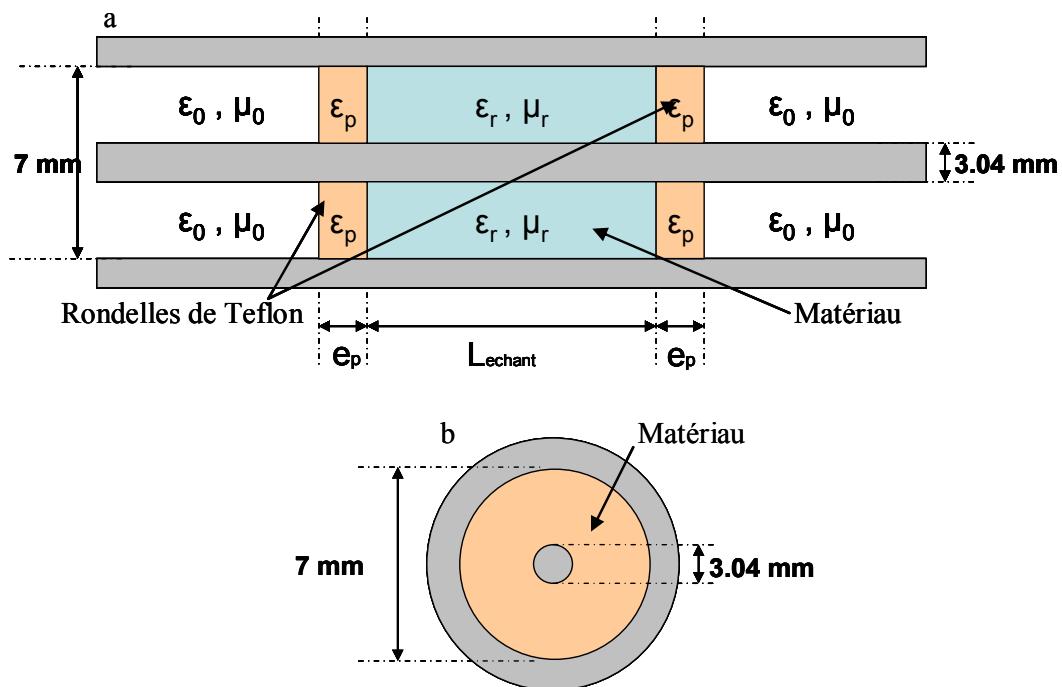


Figure IV-21 : Coupe longitudinale (a) et transversale (b) de la structure de test coaxiale.

Chap.IV - Mesures physiques.

Le matériau est déposé entre deux rondelles de téflon, dont il faudra tenir compte lors de l'extraction des paramètres du matériau.

Avec cette cellule, nous caractérisons le matériau en configuration massif (Bulk), aucun facteur de forme de l'échantillon n'intervient. Dans ce cas, la fréquence de résonance est atteinte pour

$$FMR = 2,8 \times Hk \text{ (MHz)}$$

Eq. IV-19

où Hk est la valeur du champ d'anisotropie du matériau.

II.2.3. Mesure en cellule coplanaire

Dans ce cas, la cellule de propagation utilisée est un guide d'onde micro usiné sur silicium conçu et réalisé au LAAS-CNRS suivant des procédés microélectroniques permettant d'obtenir un bon contrôle de la fabrication des cellules et une bonne reproductibilité des cellules de test. Cette caractérisation s'effectue avec un analyseur de réseaux vectoriels et une station sous pointes.

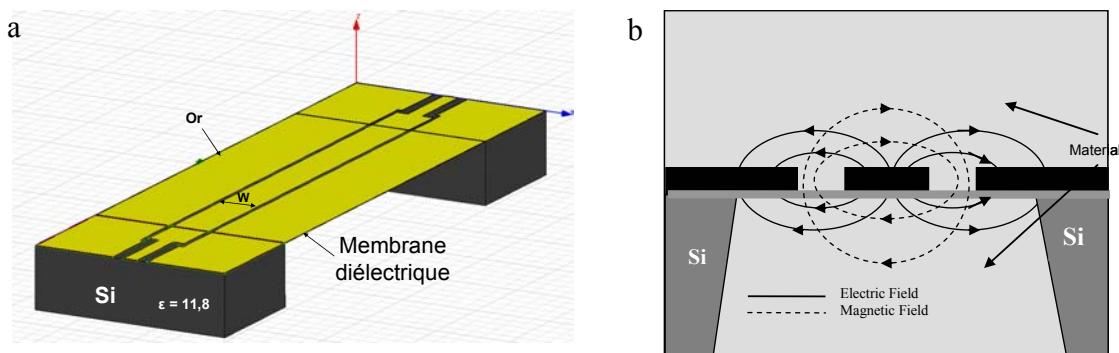


Figure IV-22 : a) Cellule de test : le guide d'onde coplanaire micro usiné ; b) Coupe transversale de la cellule de test.

La ligne de transmission principale repose sur une membrane, le silicium a été enlevé dessous. Ce micro-usinage offre la possibilité de disposer du matériau de part et d'autre de la ligne coplanaire, augmentant la fiabilité de la caractérisation et d'obtenir une propagation Transverse Electro magnétique (TEM) rigoureuse (voir figure IV-22-b), nécessaire à la méthode d'extraction des paramètres électriques du matériau vue précédemment.

Chap.IV - Mesures physiques.

Les largeurs W du ruban central et S des fentes entre ruban central et plan de masse latéral, conduisent à une impédance caractéristique de valeur 75 Ohms pour la partie sur membrane, les accès sur silicium massif quand à eux présentent une impédance caractéristiques de 50 ohms.

Cette structure de test impose l'utilisation d'un calibrage TRL (Thru-Reflect-Line) pour supprimer les contributions des accès sur silicium massif.

Elle permet de caractériser le matériau dans la configuration couche mince tel qu'il sera utilisé dans l'application. Le matériau est déposé directement sur la ligne. La valeur de la fréquence de résonance est donnée par :

$$FMR = 2,8\sqrt{Ms \times Hk} \text{ (MHz)} \quad \text{Eq.IV-20}$$

II.3. Résultats des mesures

II.3.1. Résultats de mesures en coaxial et en coplanaires.

NM1, **NM2** et **NM5** ainsi que leurs équivalents recuits ont été mesurés suivant les deux méthodes. Les résultats étant similaires, je ne présenterai ici que les résultats concernant **NM1** et **NM1_{recuit}**.

Le matériau recuit étant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, conducteur, il a été impossible de tirer des conclusions des mesures RF effectuées, le matériau créant un court circuit entre les lignes.

Ainsi que rappelé par les équations IV-19 et IV-20, pour un même matériau, les fréquences de résonances sont attendues à des valeurs différentes suivant la méthode de mesure utilisée :

- pour une mesure en coaxial : $FMR = 2,8 \times Hk$ (MHz) Eq. IV-19

- pour une mesure en coplanaire : $FMR = 2,8\sqrt{Ms \times Hk}$ (MHz) Eq.IV-20

Si, dans le matériau mesuré, l'aimantation à saturation est largement supérieure au champ d'anisotropie, comme c'est notre cas, on aura :

$$f_{res}(\text{coplanaire}) > f_{res}(\text{coaxiale}) \quad \text{Eq.IV-21}$$

Dans notre cas, on attend :

$$f_{res}(\text{coplanaire}) \approx 3\text{GHz} \text{ et } f_{res}(\text{coaxiale}) \approx 12\text{GHz}$$

Chap.IV - Mesures physiques.

La méthode coaxiale donne les caractéristiques du matériau massif, la forme, la taille et l'orientation des grains influent donc principalement sur la dispersion du pic de résonance. La méthode coplanaire, au contraire, rend compte des propriétés du matériau sous la forme de film mince, et ces paramètres auront donc une influence très importante sur les résultats. Nous avons utilisé deux méthodes de préparation de l'échantillon pour la mesure en coplanaire. Le matériau à mesurer se présente soit sous la forme d'un super-cristal, soit la poudre obtenue en fin de synthèse est broyée et pressée sous la forme d'une pastille. Dans les deux cas, le matériau est déposé directement sur la ligne de mesure. Des mesures ont également été réalisées en plaçant une pastille sur la ligne ainsi que dans la cavité sous la ligne afin de confiner un maximum de champ dans le matériau.

La figure IV-23 montre l'évolution de la perméabilité complexe μ' et μ'' en fonction de la fréquence par les deux méthodes utilisées.

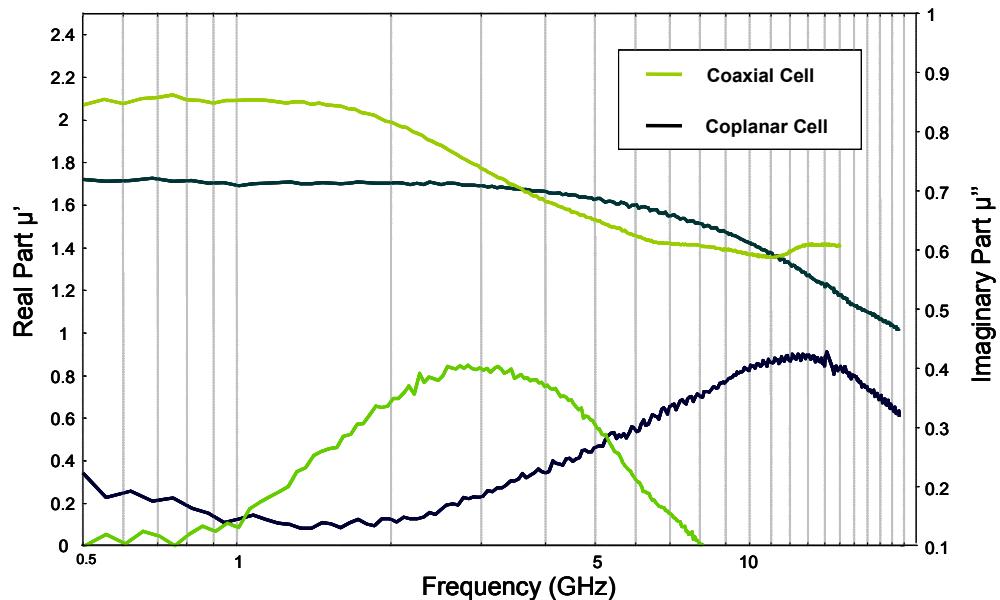


Figure IV-23 : Evolution de la perméabilité de NM1 en fonction de la fréquence par la méthode coplanaire (noir) et coaxiale (vert).

Les fréquences de résonances expérimentales s'accordent bien avec les fréquences de résonances calculées, ce qui valide l'utilisation du matériau dans la gamme de fréquence de l'application. Cependant, les pics de résonance sont très larges. Ceci est probablement dû à l'inhomogénéité de l'échantillon provenant de la structure désordonnée des particules avant recuit et, dans le cas de la méthode coaxiale, à l'orientation et à la forme aléatoire des super cristaux.

Chap.IV - Mesures physiques.

Il est à noter que les valeurs de μ_{eff} présentées sur la figure IV-23 n'ont pas de valeur quantitative. En effet, la valeur lue sur le graphique prend en compte plusieurs contributions qui ne permettent pas d'en tirer la perméabilité effective du matériau.

Méthode coplanaire : $\mu_{\text{eff lu}} = \mu_{\text{eff}} (\text{membrane} + \text{air} + \text{matériau})$.

Méthode coaxiale : $\mu_{\text{eff lu}} = \mu_{\text{eff}} (\text{air} + \text{matériau})$.

Ainsi seul l'aspect qualitatif des valeurs de μ peut être exploité à partir de ces mesures.

Une méthode permettant de remonter à une valeur qualitative du μ_{eff} du matériau est d'utiliser la courbe de première aimantation de la courbe d'hystérésis du matériau, la pente de cette courbe donne la valeur de μ_{eff} . A température ambiante, on trouve des μ_{eff} voisinant les 20.

II.3.2. Mesure de l'inductance.

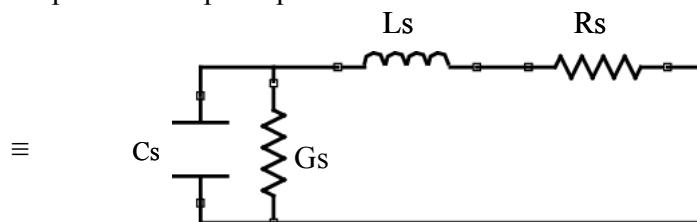
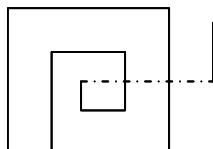
Afin de mesurer directement l'effet du matériau sur l'inductance, une série d'inducteurs a été réalisée par Freescale (technologie TLSE-FAB).

II.3.2.1 Caractérisation électrique de l'effet du matériau sur l'inductance.

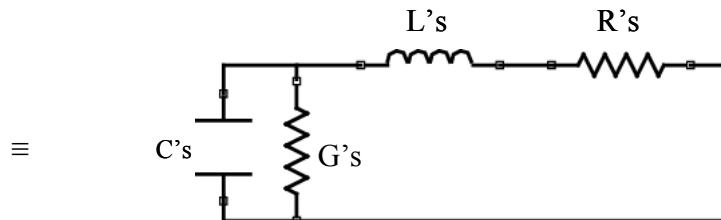
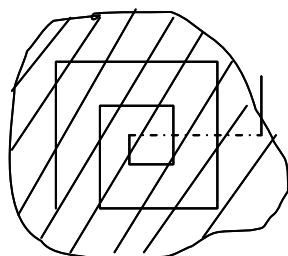
Une mesure typique consiste à effectuer la mesure de l'inductance seule puis de l'inductance recouverte de matériau, soit sous la forme d'un cristal, soit déposé en solution, et de comparer les résultats obtenus afin de déterminer l'influence du matériau sur l'inductance.

De façon électrique, on peut représenter le principe de la mesure ainsi :

1) sans matériau :



2) avec matériau



Chap.IV - Mesures physiques.

La mesure des paramètres S permet dans les deux cas de remonter à l'inductance série et à la résistance série du montage et l'on compare alors les valeurs obtenues avec et sans matériau pour déterminer l'influence du matériau.

II.3.2.2 Choix des inducteurs.

Plusieurs types d'inducteurs ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la forme, de la taille des inducteurs, de l'écartement des lignes (5 à 10 μm), de la fréquence de résonance intrinsèque de la structure (de 11GHz à 15 GHz) et de la valeur initiale de l'inductance (de 2,95 nH à 6,3 nH). La figure IV-24 présente les différents inducteurs utilisés et le tableau IV-1 leurs caractéristiques.

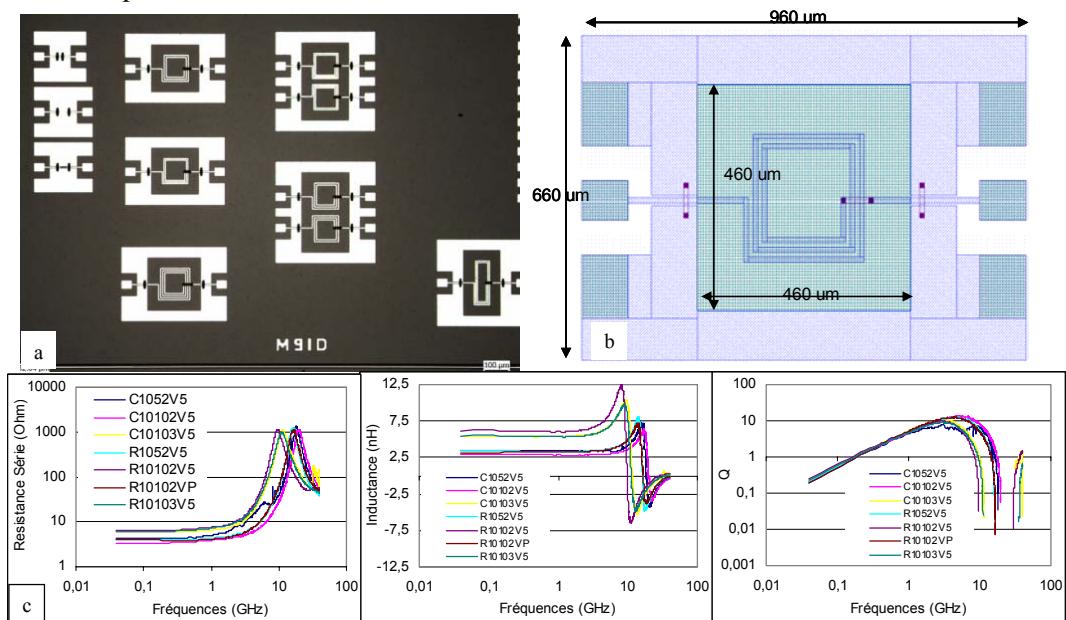


Figure IV-24 : a) Image d'une partie de la puce contenant les différents inducteurs ; b) exemple de topologie d'un inducteur ; c) Variation des résistance, inductances et facteur de qualité des différents inducteurs.

Chap.IV - Mesures physiques.

Forme	S (um)	Nb Tours	Valeur (nH)	Nom*
Carrée	5	2,5	2,9	C1052V5
Carrée	10	2,5		C10102V5
Carrée	10	3,5		C10103V5
Rectangulaire	5	2,5		R1052V5
Rectangulaire	10	3,5		R10103V5
Rectangulaire	10	2,5		R10102V5P
Rectangulaire	10	2,5	6,3	R10102V5

*FORME (R,C)largeur(W)Espace(S)nbtour(2V5 ou 3V5) ex : carré W=10 S=10 2,5 tours : C10102v5

Tableau IV-1 : Caractéristiques des inducteurs mesurés.

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour mesurer l'effet du matériau sur l'inductance. Le matériau a soit été déposé sur l'inducteur sous la forme d'un super-cristal comme pour la mesure en coplanaire, soit les particules ont été re-dispersée dans un solvant et redéposées sous forme de goutte sur le substrat.

II.3.2.3 Résultats

Cristal déposé sur la ligne :

Comme le montre la figure IV-25, on observe une augmentation de l'inductance de 40% minimum jusqu'à 5GHz.

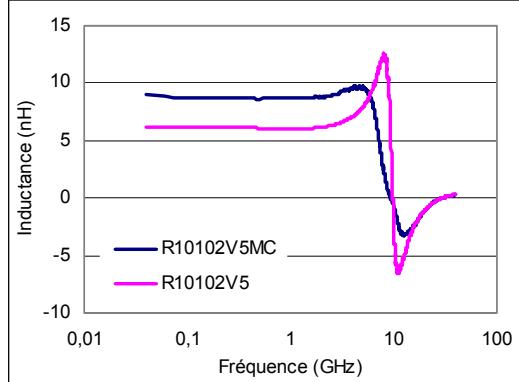


Figure IV-25 : Evolution de l'inductance en fonction de la fréquence avec (bleu) et sans (rose) matériau.

Chap.IV - Mesures physiques.

La valeur de l'inductance est remarquablement stable jusqu'à cette valeur de fréquence et le facteur de qualité est conservé. Ceci est un très bon résultat compte tenu du protocole expérimental. En effet, le cristal est simplement posé sur l'inducteur, le contact entre le matériau magnétique et les spires n'est donc pas du tout optimisé et le champ magnétique crée autour des spires n'est probablement pas entièrement confiné dans le matériau. De plus les mesures sont reproductibles sur différents inducteurs et pour différents cristaux. Les pertes dans l'inducteurs, matérialisées par la résistance série, varient comme les pertes dans le matériau magnétique, matérialisées par μ'' , comme le montre la figure IV-26.

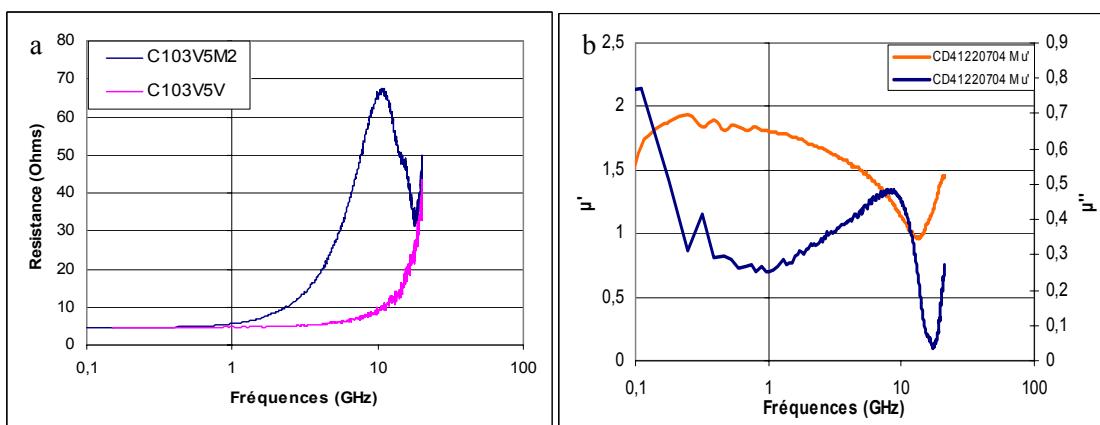


Figure IV-26 : a) Evolution de la résistance de l'inducteur en fonction de la fréquence avec (bleu) et sans (rose) matériau ; b) Evolution de μ' (orange) et μ'' (bleu) en fonction de la fréquence.

Dépôt de particules :

Les mesures RF sur les particules re-dispersées dans un solvant et re-déposées sur le substrat sont en cours. Les résultats seront ajoutés à ce manuscrit dans le manuscrit final.

III. CONCLUSION.

Ce chapitre de mesures physiques a mis en évidence des propriétés particulières des nanomatériaux synthétisés. Nous avons tout d'abord observé des propriétés de transport très intéressantes constituant les premières mesures sur des assemblées 3D des nanoparticules ferromagnétiques avec l'apparition d'un phénomène d'hystérésis sans précédent. Deux régimes

Chap.IV - Mesures physiques.

de magnétorésistance, l'un à bas champ et l'autre à fort champ ont été caractérisés et en partie expliqués de façon théorique. Enfin, les mesures de radio fréquence ont permis de légitimer le matériau pour l'application comme inducteur.

Références bibliographiques.

- [1] Baibich, *PRL* **1988**, *61*, 2472.
- [2] Moodera, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 381.
- [3] R. Juli  re, *Phys. Lett. A* **1975**, *54*, 225.
- [4] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science* **2000**, *290*, 1131.
- [5] Kaplan, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045321.
- [6] Parthasarathy, *PRL* **2004**, *92*.
- [7] K.-H. M  ller, J. Herrman, B. Raguse, G. Baxter, T. Reda, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 075417.
- [8] C. Lebreton, *Microelectronic Engineering* **1998**, *41/42*, 507.
- [9] T. Wappler, T. Vojta, M. Schreiber, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 6272.
- [10] E. R. Grannan, C. C. Yu, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3335.
- [11] J. H. Davies, P. A. Lee, T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 4260.
- [12] D. M. Kaplan, V. A. Sverdlov, K. K. Likharev, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045321.
- [13] S. Pankov, V. Dobrosavljevic, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 046402.
- [14] M. Ziese, *J. Mag. Mag. Mat.* **2004**, *279*, 331.
- [15] O. Chayka, *J. Mag. Mag. Mat.* **2006**, *300*, 293.
- [16] S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, M. Awano, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 054424.
- [17] J. R. Petta, S. K. Slater, D. C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 136601.
- [18] M. Ouyang, D. D. Awschalom, *Science* **2003**, *301*, 1074.
- [19] D. K. Ghodgaonkar, V. Varadan, V. K. Varadan, *IEEE Trans on instrument.* **1990**, *39*, 2.
- [20] W. B. Weir, *Proceedings of the IEEE* **1974**, *62*.

Conclusion générale.

Ce travail de thèse, inscrit dans un contexte industriel, avait pour but de répondre à une problématique précise pour laquelle il n'existe pas actuellement de réponse technique dans le domaine de la microélectronique : l'intégration des inducteurs. Il s'agissait d'utiliser et de mettre à profit un savoir faire et des connaissances fondamentales en chimie pour répondre à une demande en microélectronique. Ce travail s'est donc réalisé à la frontière de plusieurs domaines : chimie/physique, fondamental/appliqué.

La co-décomposition douce de précurseurs organométalliques en présence d'agents stabilisants dans une atmosphère contrôlée a mené, après l'optimisation des conditions de synthèse (choix des précurseurs, de la température, des ligands), à la synthèse d'un matériau constitué de nanoparticules de Fer/Cobalt s'auto-organisant en super-cristaux de taille millimétrique. Dans ces cristaux, les particules sphériques, de 15 nm de diamètre, occupent les positions des atomes dans un réseau cubique face centrée. Lorsqu'un substrat est présent lors de la synthèse, les particules cristallisent à sa surface et forment de couche organisée d'environ 150 nm d'épaisseur. En fin de synthèse chimique, les particules sont quasi-amorphes et de structure cubique centré désordonnée. Les espèces atomiques y adoptent une répartition originale en oignon constituée d'un cœur de Cobalt, entouré par une couche de Fer, elle-même entourée d'une couche de Cobalt. Le matériau type est constitué d'environ 60% de Fer et 40% de Cobalt avec une fraction massique en métal de 75%. Il est ferromagnétique à température ambiante mais la ségrégation des espèces atomiques et le désordre structural minorent les propriétés magnétiques attendues pour l'alliage (Ms relativement faible, Hsat important). Un traitement thermique sous atmosphère inerte permet la redistribution des espèces atomiques au sein des particules et entraîne une transformation de phase vers la phase cubique centré de l'alliage massif. Les propriétés magnétiques tendent elles aussi vers celles du massif (Ms=90% Ms massif) et la fraction massique en métal atteint 90%. Une étude structurale (WAXS et EXAFS) et magnétique de l'influence de la température de recuit a montré qu'une étape de la transformation de phase était l'insertion puis la désorption de la maille atomique d'un élément léger, probablement du carbone, responsable, entre autre, d'une chute des propriétés magnétiques à des températures

Conclusion générale.

intermédiaires. A la fin du recuit, une couche de carbone d'environ 2 nm d'épaisseur s'est formée à la surface des particules, les protégeant de l'oxydation. Un traitement des particules, encore à optimiser, en fin de synthèse chimique, permet leur re-dispersion dans un solvant et la formation d'une couche de silice protectrice et créant une barrière isolante entre chaque particule métallique.

Le matériau obtenu est donc finalement compact, diélectrique, stable à l'air et présente des propriétés magnétiques adaptées à l'application. Des mesures de radio-fréquence sont en cours pour valider définitivement la légitimité du matériau obtenu comme inducteur.

Finalement, des études fondamentales sur les propriétés de transport et de magnétorésistance des super-cristaux ont montré des caractéristiques très intéressantes. Les premières mesures de transport sur des assemblées 3D des nanoparticules ferromagnétiques ont été réalisées et l'apparition d'un phénomène d'hystérésis sans précédent a été mis en évidence. Enfin, eux régimes de magnétorésistance, l'un à bas champ et l'autre à fort champ ont été caractérisés et en partie expliqués de façon théorique.

Ainsi, ce travail a permis, tout en répondant à une problématique industrielle, d'ouvrir des voies de recherche fondamentales, qui, peut être à leur tour donneront un jour des solutions à l'industrie.

Partie expérimentale.

I. ORIGINE DES REACTIFS DE SYNTHESE..... 141

I.1.	Gaz de synthèse	141
I.2.	Solvants de synthèse	141
I.3.	Les sels métalliques	141
I.4.	Les produits organiques.....	142
I.4.1.	Les acides carboxyliques.....	142
I.4.2.	Les amines.....	142
I.4.3.	Autres	142

II. TECHNIQUES D'ANALYSE 142

II.1.	Microscopie électronique à transmission à basse résolution.....	142
II.2.	Microscopie électronique à transmission à haute résolution.....	143
II.3.	Microscopie électronique à balayage.....	143
II.4.	Magnétisme.....	144
II.5.	Analyses élémentaires	144
II.6.	Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	145
II.7.	Spectroscopie XAFS	145

III. SYNTHESES CHIMIQUES..... 145

III.1.	Précursors organométalliques	146
III.1.1.	Complexe de Cobalt : Co(η^3 -C ₈ H ₁₃)(η^4 -C ₈ H ₁₂).	146
III.1.2.	Complexe de Cobalt : Co[N(SiMe ₃) ₂] ₂	147
III.1.3.	Complexe de Fer : Fe[N(SiMe ₃) ₂] ₂	147

Chap.V - Partie expérimentale.

III.2. Synthèses des nanomatériaux	148
III.2.1. Technique de synthèse en bouteille de Fischer-Porter	148
III.2.2. Mode opératoire : synthèse de NM1 à NM12	148
III.2.3. Synthèse de NM13.	155
IV. TRAITEMENT DES NANOMATERIAUX.	156
IV.1. Recuit.....	156
IV.2. Re-dispersion et enrobage de silice.....	156
V. MESURES PHYSIQUES.	157
V.1. Mesures de transport.....	157
V.2. Mesures RF.....	157

I. ORIGINE DES REACTIFS DE SYNTHESE

I.1. Gaz de synthèse

Les gaz utilisés sont commercialisés par Air Liquide. Ils sont utilisés sans purification préalable dans le cas des gaz utilisés dans les circuits de rampe à vide. Le gaz utilisé pour le fonctionnement des boites à gants (Argon) est purifié par passage au travers d'un piège à tamis moléculaire puis d'un piège contenant des copeaux de cuivre.

L'argon est constitué de Ar : 99,995%, O₂ : 2 ppm, H₂O : 3 ppm et C_nH_m : 0,5 ppm.

Le dihydrogène est constitué de H₂ : 99,995 %, O₂ : 5 ppm et H₂O : 5 ppm.

I.2. Solvants de synthèse

Les solvants « classiques » suivants sont distillés à reflux sous atmosphère de diazote : le tétrahydrofurane (T_{éb} = 67°C) sur sodium/benzophénone, le toluène (T_{éb} = 110,6°C) sur sodium, le pentane et le dichlorométhane (T_{éb} = 40°C) sur hydrure de calcium et le méthanol (T_{éb} = 65°C) sur du magnésium activé par du diiode. Tous ces solvants sont fournis par la société S.D.S.

La pyridine 99% est obtenue auprès d'Acros-Organics et utilisée après distillation sur hydroxyde de potassium.

I.3. Les sels métalliques

Le fer pentacarbonyle (Fe(CO)₅) est obtenu auprès de Sigma-Aldrich. Il est utilisé sans purification.

Le dichlorure de cobalt(II) (CoCl₂, anhydre, 99,7%), le dichlorure de fer(II) (FeCl₂, anhydre, 99,5%), le dibromure de fer(II) (FeBr₂, anhydre, 98%), le stéarate de cobalt (II) (Co(C₁₈H₃₅O₂)₂, 9-10% en métal) sont obtenus auprès de Alfa-Aesar et utilisés sans purification.

I.4. Les produits organiques

I.4.1. Les acides carboxyliques

L'acide hexadécanoïque (palmitique) ($C_{16}H_{32}O_2$, >> 99%, Fluka), l'acide cis-octadec-9-enoïque (oléique, stocké au réfrigérateur à $-35^{\circ}C$) ($C_{18}H_{34}O_2$, 99+%, Sigma-Aldrich) et l'acide octadécanoïque (Stéarique) ($C_{18}H_{36}O_2$, 99,5%, Sigma-Aldrich) ont été entrés en boîte à gants dès réception et utilisés sans purification.

L'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 75%, Prolabo) a été utilisé sans purification.

I.4.2. Les amines

La dodécyamine ($C_{12}H_{27}N$, 99,5%, Fluka) et l'hexadécyamine, ($C_{16}H_{35}N$, 99%, Sigma-Aldrich) ont été rangées en boîte à gants dès réception et utilisées sans purification.

I.4.3. Autres

L'amidure de lithium ($LiN(Si(CH_3)_3)_2$), solution 1M dans le diéthyléther, Sigma-Aldrich), le tétraéthylorthosilicate ($Si(OC_2H_5)_4$, 98%Acros), sont utilisés sans purification.

II. TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. Microscopie électronique à transmission à basse résolution

Les clichés ont été obtenus soit sur un microscope JEOL 200 CX (cathode en tungstène, tension accélératrice de 200 kV et pouvoir séparateur de 0,45 nm) soit sur un microscope JEOL JEM 1011(tension accélératrice de 100 kV et pouvoir séparateur de 4,5Å). Les échantillons à observer sont préparés en déposant une goutte de solution (produit dissous dans du toluène distillé et dégazé) sur une grille de cuivre recouverte par un film de carbone amorphe (20 à 30 nm d'épaisseur). L'évaporation du solvant laisse un dépôt contenant les particules sur la grille.

Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec Vincent Collière et Lucien Dataz au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier Toulouse.

II.2. Microscopie électronique à transmission à haute résolution

Les clichés ont été obtenus sur un microscope JEOL-2010 (tension accélératrice de 200 kV et pouvoir séparateur de 0,23 nm. Le TEM-FEG utilisé est un microscope à canon à émission de champ de chez FEI (SACTEM « Spherical Aberration Corrected TEM ») à 200kV équipé d'un correcteur d'aberration sphérique de chez CEOS (résolution 1.2 Angstroms).

Les grilles sont préparées de manière analogue à celles utilisées pour la microscopie à basse résolution.

Nous avons également utilisé une autre technique, en général utilisée en biologie, la microtomie. Pour cela, le matériau solide est plongé dans une résine, polymérisée dans une étuve à 70 °C, pendant une nuit. Ensuite, à l'aide d'un microtome (couteau avec une pointe de diamant), de fines lamelles de résines (50 nm) sont découpées et déposées sur une grille de microscopie. L'observation est réalisée comme dans le cas d'un dépôt par évaporation de solvant. La résine utilisée pour la préparation est une résine Spurr R1032. Elle est composé de 4 liquides que nous devons mélanger pour obtenir le produit final.

Les produits, référencés ci dessous, sont mélangés selon les proportions suivantes [1]:

ERL 4206	1,25g
DER 736	0,5g
NSA	3,25g
S-1	0,025g

Ces 4 composants sont disponibles sous la forme d'un kit disponible auprès d'Agar Scientific.

La préparation peut ensuite être conservée pendant quelques heures. Toutes les étapes de mélange doivent être réalisées sous une hotte bien ventilée.

II.3. Microscopie électronique à balayage.

Les clichés ont été obtenus soit sur un microscope électronique avec canon à effet de champ (MEB-FEG) modèle JEOL JEM 21000F (Tension d'accélération : 200 kV, imagerie : résolution 2,3 Å, analyse X PGT (détection d'éléments légers, résolution 135 eV), étage STEM, acquisition numérique des images : camera CDD Gatan 794 1K x 1K). Les échantillons sont soit déposés

Chap.V - Partie expérimentale.

sous forme de poudre sur un plot en aluminium et fixés avec de la laque d'argent, soit collés avec du scotch double face.

Ces analyses ont été effectuées soit en collaboration avec Vincent Collière et Lucien Datas au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier, soit en collaboration avec Peter Fejes, Freescale, « Semiconductor Products Sector », Phœnix.

II.4. Magnétisme

Les caractéristiques magnétiques des nanoparticules ont été étudiées sur un magnétomètre SQuID QUANTUM DESIGN 5,5 possédant une bobine supraconductrice permettant de générer un champ continu de 0 à 5,5 T pour des températures allant de 2 à 400 K (sensibilité : 10^{-8} unités électromagnétiques cgs ou uem).

Les mesures ZFC/FC ont été effectuées à 10^{-3} ou $5 \cdot 10^{-3}$ T entre 2 ou 5 K et 300 ou 400 K. Les cycles d'aimantation ont été effectués à différentes températures et sous champ magnétique allant de + 5 à - 5 T.

Les échantillons sont préparés à partir du produit solide introduit dans une gélule en gélatine. Une seconde gélule de gélatine, de diamètre inférieur, légèrement imprégnée de graisse vient comprimer le produit et permet que celui-ci soit dans la graisse gelée, donc physiquement immobile lors de la mesure au SQUID.

Ces mesures ont été effectuées par Alain Mari, responsable du Service des Mesures Magnétiques du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse.

II.5. Analyses élémentaires

Les analyses massiques C, H, N sont réalisées au service de microanalyses du LCC. Les pourcentages massiques de métaux sont déterminés soit par le Service de Microanalyses du CNRS (Vernaison) à partir d'échantillons conditionnés en ampoules scellées soit par le service de microanalyses de Motorola, Phœnix à partir d'échantillons également conditionnés en ampoules scellées.

II.6. Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

Les mesures WAXS ont été réalisées par Pierre Lecante au CEMES (Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales, CNRS) sur les produits sous forme solide. La poudre est introduite dans un capillaire en verre de Lindemann, de diamètre 1,5 ou 2 mm. Le rayonnement utilisé est la raie K_{α} du molybdène (0,071069 nm). La durée de mesure est environ de 20 heures pour recueillir un jeu de 457 mesures, à température ambiante, dans le domaine $0^{\circ} < \theta < 65^{\circ}$, pour des valeurs équidistantes de s [$s = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$]. La mesure est alors intégrée et l'intensité brute est corrigée de la diffusion de l'air, du capillaire et de la matrice organique (polymère ou ligand) selon une procédure publiée.^[2]

II.7. Spectroscopie XAFS

Les mesures XAFS ont été réalisées sur la ligne de lumière X1 au synchrotron du Hasylab (anneau DORIS) à Hambourg (Allemagne) par Catherine Amiens, Pierre Lecante et Robert Benfield (<http://www-hasylab.desy.de/index.htm>). La préparation des échantillons a été intégralement réalisée en boîte à gants sous argon. Les produits solides sont mélangés à du PPO (ou utilisés tels quel s'ils contiennent déjà du PPO) de façon à préparer des pastilles de 5 mm de diamètre (environ 0,5 mm d'épaisseur). Chaque pastille est alors placée sur l'orifice d'une plaque d'aluminium percée de trous de diamètre inférieur à la taille de la pastille. L'ensemble pastilles et plaque est alors enrobé de Kapton® (film de polyimide) pour prévenir d'une éventuelle oxydation de l'échantillon. Les mesures XAFS sont alors réalisées aux seuils K du Fer ou du Cobalt selon les échantillons. Le traitement des données expérimentales est effectué à l'aide du logiciel SixPACK (v. 0.5.3).^[3]

III. SYNTHESES CHIMIQUES.

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon, à l'aide d'une rampe à vide, en utilisant les techniques en Schlenk. Toute la verrerie nécessaire est conservée 12h en étuve avant utilisation, et mise sous vide dynamique sur la rampe, ou introduite directement en boîte à gants selon l'utilisation. Tous les solvants nécessaires pour les synthèses

Chap.V - Partie expérimentale.

sont, après distillation, dégazés par congélation avant utilisation (solvant mis sous vide dynamique une fois congelé, puis décongelé, le cycle étant reproduit trois fois). Les traitements en fin de manipulation et la conservation des échantillons se font en boîte à gants.

III.1. Précurseurs organométalliques

III.1.1. Complexe de Cobalt : Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂).

Ce complexe est obtenu à partir de modifications apportées à une méthode déjà publiée.^[4] Dans un ballon-schlenk de 500 mL sont introduits 4,94 g (38 mmol) de CoCl₂ anhydre, séchés sous vide dynamique pendant 2h, puis progressivement 150 mL de THF distillés et dégazés, pour donner une suspension bleue clair. 16 mL (0,199 mol) de pyridine distillée et dégazée sont ajoutés, et la solution bleu foncée laissée sous agitation pendant 15 minutes. 16 mL (0,22 mol) de 1,5-cyclooctadiène dégazés sont ajoutés à la solution qui devient violette, et laissée ainsi sous agitation une heure. 1,640 g (72 mmol) de sodium métallique coupés en fins feuillets sont alors ajoutés en boîte à gants. La solution est placée sous agitation à -10°C pendant 48h. La solution noire obtenue est filtrée sur un fritté recouvert de célite (séchée et dégazée), en maintenant la solution et le filtrat à basse température (car le complexe final se décompose pour des températures supérieures à 0°C). Le solvant est éliminé sous vide, toujours à basse température, laissant dans le ballon un solide noir collant. Une fois séché une nuit sous vide dynamique, ce solide est dissout dans 60 mL de pentane distillé et dégazé. La solution est à nouveau filtrée sur fritté, puis concentrée sous vide, toujours à froid, jusqu'à observer les premiers germes de cristallisation. Le ballon est alors mis à -30°C pour 24h. Les cristaux noirs apparus sont isolés du reste de la solution par filtration à la canule, avant d'être séchés sous vide dynamique pendant 12h. 4g (14,4 mmol) de cristaux sont obtenus (38% de rendement), caractérisés par microanalyse et RMN ¹H. La structure du complexe a pu être déterminée par diffraction de rayons X à 180 K, et est représentée ci-après.

Microanalyse : %exp (%th.) C: 69 (69,6), H: 9 (9,1)

Chap.V - Partie expérimentale.

III.1.2. Complexe de Cobalt : Co[N(SiMe₃)₂]₂

Ce complexe est obtenu à partir d'une méthode publiée par Andersen.^[5] Dans un ballon-schlenk de 250 mL sont introduits 2,32 g (18 mmol) de CoCl₂ anhydre, séchés sous vide dynamique pendant 2h, puis 40 mL de THF distillés et dégazés, pour donner une suspension bleue **A**. Dans un schlenk de 100 mL sont introduits 36 mL (36 mmol) d'une solution de LiN(SiMe₃)₂ 1M dans le diéthyléther, puis 40 mL de THF distillés et dégazés, pour donner une solution jaune **B**. La solution **B** est alors progressivement ajoutée à la solution **A**, par canule, à 0°C. Le mélange est laissé sous agitation pendant 4h, puis le solvant est éliminé sous vide à la rampe. Une fois séché une nuit sous vide dynamique, le solide vert foncé restant est repris dans 70 mL de pentane distillé et dégazé, provoquant la précipitation de LiCl dans une solution verte. La solution est filtrée à la canule, puis le solvant de cette solution est éliminé sous vide à la rampe. Après séchage sous vide dynamique pendant 5h, le solide verdâtre donne, par sublimation à 85°C sous 10⁻² mm Hg, environ 3 g de cristaux verts (46% de rendement).

Infra-rouge : Dans KBr, bandes caractéristiques à 1250/1240/1175/1020 et 990 cm⁻¹

III.1.3. Complexe de Fer : Fe[N(SiMe₃)₂]₂

Ce complexe est également obtenu selon la méthode d'Andersen.^[5] Une première étape consiste toutefois dans le cas de l'amidure fer à synthétiser le complexe FeBr₂(THF)₂.

Fe Br₂(THF)₂

Une extraction au soxhlet est réalisée sur 30 g de FeBr₂, à l'aide de 300 mL de THF distillés et dégazés, portés à reflux pendant 24h. Après élimination du solvant sous vide à la rampe, une poudre orange/marron est obtenue, correspondant au complexe FeBr₂(THF)₂ (95% de rendement).

Fe[N(SiMe₃)₂]₂

Dans un ballon-schlenk de 500 mL sont introduits 17,994 g (0,05 mol) de FeBr₂(THF)₂, puis 140 mL de diéthyléther distillé et dégazé, donnant une suspension orange **A**. Dans un autre schlenk de 500 mL sont introduits 100 mL (0,1 mol) de LiN(SiMe₃)₂ 1M dans le diéthyléther, et également

Chap.V - Partie expérimentale.

140 mL de diéthyléther distillé et dégazé, donnant une solution jaune **B**. La solution **B** est alors progressivement ajoutée à la solution **A**, par canule, à 0°C, puis le mélange est laissé sous agitation à cette température pendant 20h. Le THF et le diéthyléther sont éliminés sous vide à la rampe. Une fois sec, 120 mL de pentane sont ajoutés au solide restant, donnant alors une solution rouge et un précipité blanc de LiBr. Après filtration de la solution, le solvant est éliminé sous vide, puis le solide verdâtre restant est séché une nuit sous vide dynamique. Ce solide est purifié par distillation « trap to trap » à 120°C sous vide dynamique à la rampe. 15,3 g d'une solution verte extrêmement sensible à l'oxygène sont recueillis, introduits sous vide dans la boîte à gants, et conservés au congélateur où le produit est alors sous forme solide (82% de rendement).

Infra-rouge :Dans l'huile de vaseline, bandes caractéristiques à 1250/1240/1175/1020 et 990 cm⁻¹

III.2. Synthèses des nanomatériaux

III.2.1. Technique de synthèse en bouteille de Fischer-Porter

Les manipulations sous pression de dihydrogène sont réalisées dans des bouteilles de Fischer-Porter, capables de résister à des pressions de l'ordre de 8 bar. Ces bouteilles s'utilisent, grâce à leur têtes, comme des schlenks. Une purge du système reliant la bouteille de Fischer-Porter à la bouteille de dihydrogène est possible par des cycles successifs de vide/pression de H₂. Toute la préparation des réactifs (pesée et introduction dans la bouteille) se fait en boîte à gants.

III.2.2. Mode opératoire : synthèse de NM1 à NM12

Le mode opératoire menant à la synthèse des nanomatériaux **NM3 à NM12** est le même. Seuls changent les réactifs (précurseurs organométalliques, ligands), ou la stoechiométrie. Pour une réaction typique, l'amine puis l'acide, sont introduits dans une bouteille de Fisher-Porter dans la boîte à gants. 1mmol de précurseur de cobalt est alors ajouté et la bouteille est sortie de la boîte à gants. 50 mL de toluène distillés et dégazés sont alors ajoutés, donnant ainsi une solution noire aux reflets jaunes sur les parois, couleur caractéristique de la présence du précurseur de Cobalt. 0,27ml (2mmol) de précurseur de fer, Fe(CO)₅, sont alors ajoutés à la seringue. Le mélange homogène est pressurisé sous 3 bar de dihydrogène, sous agitation, puis porté à 150°C pendant 48h. Une fois le solvant évacué par canule, un précipité noir est récupéré autour de

Chap.V - Partie expérimentale.

barreau aimanté ou au fond de la bouteille de Fisher Porter, puis séché sous vide dynamique à la rampe (150 mg).

Le tableau ci-dessous présente les réactifs et la stoéchiométrie utilisés pour les nanomatériaux **NM1** à **NM12**.

Chap.V - Partie expérimentale.

	Précureur de Cobalt		Amine		Acide			
	Fe(CO) ₅	Co(η^3 -C ₈ H ₁₃)(η^4 -C ₈ H ₁₂)	Co(N(SiMe ₃) ₂)	HDA (mmol)	DDA (mmol)	OA (mmol)	SA (mmol)	PA (mmol)
NM1	2mmol	1mmol (276mg)		1 (242mg)		1 (282mg)		
NM2	2mmol		1mmol (379mg)	1(242mg)		1 (282mg)		
NM3	2mmol	1mmol (276mg)			1 (185mg)	1 (282mg)		
NM4	2mmol	1mmol (276mg)		2 (484mg)		2 (564mg)		
NM5	2mmol	1mmol (276mg)		1 (242mg)		1 (282mg)	1 (284mg)	
NM6	2mmol	1mmol (276mg)		1 (242mg)		2 (564mg)		
NM7	2mmol	1mmol (276mg)		1 (242mg)				1 (256mg)
NM8	2mmol	1mmol (276mg)		1 (242mg)			1 (284mg)	
NM9	2mmol		1mmol (379mg)	1 (242mg)			1 (284mg)	
NM10	2mmol		1mmol (379mg)		1 (185mg)		1 (284mg)	
NM11	2mmol		1mmol (379mg)	2 (484mg)		1 (282mg)		
NM12	2mmol		1mmol (379mg)	1 (242mg)				1 (256mg)

Chap.V - Partie expérimentale.

Les caractérisations des matériaux sont présentées dans le tableau ci-dessous. Elles sont aussi détaillées dans le corps du texte.

	SQuID : Ms (5T, 2K) en Am ² .kg _{FeCo} ⁻¹	Analyse élémentaire : % atomique, fraction massique de métal.	Microscopie
NM1	159	%Fe : 61% %Co : 39% Fraction massique de métal : 75%	TEM : ø = 15nm MEB-FEG : solides compacts à l'intérieur desquels les particules s'organisent. TEMHR : anneaux de diffraction. WAXS : phase bcc désordonnée.
NM2	183	%Fe : 58% %Co : 42% Fraction massique de métal : 80%	TEM : ø = 15nm MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible. TEMHR : anneaux de diffraction. WAXS : phase bcc désordonnée
NM3		%Fe : 69% %Co : 31% Fraction massique de métal : 82%	TEM : ø = 20nm MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible.
NM4	135	%Fe : 57% %Co : 43% Fraction massique de métal : 79%	TEM : ø = 30nm MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible.
NM5	182	%Fe : 59% %Co : 41% Fraction massique de métal : 80%	TEM : ø = 15nm MEB-FEG : solides compacts très organisé en super-cristaux fcc. TEMHR : anneaux de diffraction. WAXS : phase bcc désordonnée.

Chap.V - Partie expérimentale.

NM6	169	%Fe : 53% %Co : 47% Fraction massique de métal : 75%	TEM : $\phi = 25\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible.
NM7		%Fe : 70% %Co : 30% Fraction massique de métal : 84%	TEM : particules non homogènes en taille et en forme. MEB-FEG : solides compacts mais formés de particules non homogènes. . Pas d'organisation visible.
NM8		%Fe : 66% %Co : 34% Fraction massique de métal : 80%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts organisés.
NM9		%Fe : 63% %Co : 37% Fraction massique de métal : 83%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts organisés
NM10	120	%Fe : 63% %Co : 37% Fraction massique de métal : 83%	TEM : $\phi = 25\text{nm}$ MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible.
NM11		%Fe : 62% %Co : 38% Fraction massique de métal : 81%	TEM : particules très inhomogènes entaille, 15-50nm. MEB-FEG : solides compacts. Pas d'organisation visible. Particules de forme non contrôlée.
NM12	113	%Fe : 60% %Co : 40% Fraction massique de métal : 79%	TEM : $\phi = 15\text{nm}$ MEB-FEG : solides relativement compacts. Pas d'organisation visible.
NM13	106	%Fe : 69% %Co : 31%	TEM : pas de particule. MEB-FEG : solides de plusieurs centaines de nm enrobées d'une

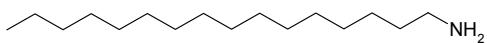
Chap.V - Partie expérimentale.

		Fraction massique de métal : 79%	gangue organique.
--	--	-----------------------------------------	-------------------

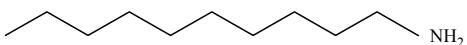
Chap.V - Partie expérimentale.

Signification des abréviations :

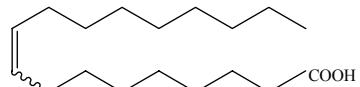
- HDA : hexadécyamine :



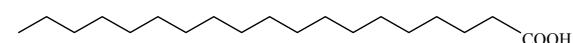
- DDA : dodécylamine :



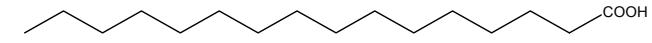
- OA : acide oléïque :



- SA : acide stéarique :



- PA : acide palmitique :



III.2.3. Synthèse de NM13.

Dans la boîte à gants, 1mmol d'hexadécyamine (241mg) puis 1mmol d'acide oléïque (282mg) sont introduits dans une bouteille de Fisher-Porter. 1mmol de précurseur de cobalt et le stéarate de cobalt (625mg) sont alors ajoutés et la bouteille sortie de la boîte à gants. 50 mL de toluène distillé et dégazé sont alors ajoutés, donnant ainsi une solution bleu foncé. 0,27 ml (2 mmol) de précurseur de fer, Fe(CO)₅, sont alors ajoutés à la seringue. Le mélange homogène est pressurisé sous 3 bars de dihydrogène, sous agitation, puis porté à 150°C pendant 48h. Une fois le solvant évacué par canule, un précipité noir est récupéré autour de barreau aimanté ou au fond de la bouteille de Fisher Porter, puis séché sous vide dynamique (150 mg).

Microscopie : aucune particule n'est observée ni en TEM ni en MEB-FEG.

SQuID : Ms (5T, 2K)= $106 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1}$

Analyse élémentaire : %Fe : 43%

%Co : 57%

%massique de metal : 84%

IV. TRAITEMENT DES NANOMATERIAUX.

IV.1. Recuit.

Le nanomatériau à recuire est placé dans une nacelle de céramique en boîte à gants et est introduit dans un tube de quartz hermétiquement fermé. Ce tube est ensuite placé dans un four Nabertherm Program controller 40, 30-3000°C. Il subit alors un traitement thermique programmé de façon suivante :

- de température ambiante à 300°C, $v = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- de 300°C à 500°C, $v = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- pallier de 30 minutes à 500°C ;
- descente à température ambiante naturelle.

Lorsque la température ambiante est à nouveau atteinte, le tube de quartz est à nouveau introduit dans la boîte à gants et le matériau est collecté dans la nacelle. On note alors une perte de masse d'environ 15%.

IV.2. Re-dispersion et enrobage de silice.

20mg de particules de FeCo (0,35mmol) sont re-dispersées dans un schlenk dans 10ml de THF distillé et dégazé dans la boîte à gants en présence de 65 mg (0,35mmol) de dodécylamine. La solution est ensuite agitée énergiquement sur un agitateur mécanique de type vortex.

Une fois les particules en solution homogène, une solution très diluée d'acide orthophosphorique ($n_{\text{FeCo}}/n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,05$, 2 μl de H_3PO_4 dans 10ml THF) est introduite lentement par canule. Après agitation pendant 1h, 77 μL (0,35mmol) de TEOS et 18 μL (1,02mmol) d'eau distillée sont ajoutés. La solution est laissée sous agitation pendant 10 jours, la couche de silice étant formée à partir du 5^{ième} jour.

V. MESURES PHYSIQUES.

V.1. Mesures de transport.

Les super-cristaux ont été connectés manuellement dans la boite à gants avec de la laque d'agent et des fils d'or. La distance entre deux contacts varie selon les échantillons entre 0,3 et 1,5mm. Une fois connectés, les échantillons sont conservés sous atmosphère inerte dans un shlenck en attendant la mesure. Juste avant la mesure, les échantillons sont sortis du shlenck et quelques gouttes de colle forte sont déposées entre le super-cristal et le porte-échantillon afin d'éviter que le cristal ne soit arraché à ce dernier par le champ magnétique appliqué. L'échantillon est ensuite rapidement introduit dans le cryostat, où il est conservé sous une atmosphère d'hélium. Les mesures de transport sont effectuées dans un cryostat Cryogenic équipé d'une bobine super-conductrice. Les mesures de résistance ont été effectuées sur un Keithley 6430 sub-femtoamp sourcemeter.

V.2. Mesures RF.

On utilise un analyseur de réseaux vectoriel ARV de la marque ANRITSU. Il permet de faire des caractérisations de 40 MHz à 110GHz.

Cables souples RF 40 GHz de type K de marque ATEM.

Les pointes utilisées sont des pointes RF Z probe 40 GHz (http://www.suss.com/main.php?rad_f=167&rad_id=347) ou INFINITY (CASCADE MICROTECH,

<http://www.cascademicotech.com/index.cfm/fuseaction/pg.view/pID/1009>).

Références bibliographiques.

- [1] A. R. Spurr, *Ultrastruct. Research* **1969**, 26, 31.
- [2] F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould-Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J. Casanove, B. Chaudret, *New Journal of Chemistry* **1998**, 22, 703.
- [3] F. S. p. S. Webb, www.ssrl.slac.stanford.edu/~swebb/index.html.
- [4] S. Otsuka, M. Rossi, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2630.
- [5] R. A. Andersen, K. J. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1782.

Annexe 1: Propriétés magnétiques de particules ferromagnétiques.

I. FERROMAGNETISME DANS LE METAL MASSIF	161
I.1. Domaines et parois.....	162
I.2. Anisotropie magnétique	163
II. DYNAMIQUE DU MOMENT MAGNETIQUE	166
II.1. Temps de relaxation.....	166
II.2. Etat bloqué - Etat superparamagnétique	168
II.2.1. Mesures ZFC/FC	168
II.2.2. Aimantation en fonction du champ magnétique	170
II.2.3. Interactions dipolaires	172

I. FERROMAGNETISME DANS LE METAL MASSIF

Le développement de la mécanique quantique au cours du XX^{ème} siècle a permis d'apporter des explications quant à la nature des interactions magnétiques. Heisenberg a ainsi pu expliquer en 1928 la nature purement quantique du ferromagnétisme. Cet état magnétique où les spins électroniques s'orientent spontanément dans le même sens a été décrit par l'hamiltonien d'interaction :

$$H = - \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad \text{Eq. A1-1}$$

avec - S_i le spin de l'atome i

- J_{ij} l'intégrale d'échange, qui traduit une interaction ferromagnétique ou anti-ferromagnétique lorsque son signe est respectivement positif ou négatif.

Cependant cette approche n'est qu'une « approximation » qui ne convient que pour des systèmes non-métalliques, ou du moins n'étant pas électroniquement délocalisés. En effet dès lors que les moments ne sont pas localisés, ce modèle ne peut plus s'appliquer, ce qui est typiquement le cas pour les métaux de transition. Pour ces métaux, le moment magnétique est porté par les électrons de caractère itinérant de la sous-couche d incomplète. Un modèle de magnétisme itinérant a été développé pour les métaux d'abord par Bloch puis par Hubbard. Cette théorie montre que le ferromagnétisme apparaît lorsque l'augmentation d'énergie cinétique δ due au transfert d'électron de la bande de spin $d\downarrow$ vers la bande $d\uparrow$ est plus faible que l'augmentation d'énergie de l'interaction d'échange \mathbf{J} (voir Figure A1-1).

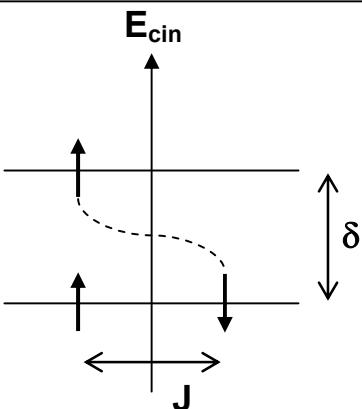


Figure A1-1 : Apparition du ferromagnétisme lorsque $\delta < J$

Il est à remarquer qu'un facteur favorable au ferromagnétisme est la forte densité d'états électroniques au niveau de Fermi, puisque, δ diminuant, l'alignement des spins ne conduit alors qu'à une très faible augmentation de l'énergie.

A température ambiante, seuls trois métaux de transition remplissent les conditions nécessaires au ferromagnétisme : le Fer, le Cobalt et le Nickel, possédant à 0 K un moment magnétique par atome : $\mu_{\text{Fe}} = 2,200 \mu_B$, $\mu_{\text{Co}} = 1,720 \mu_B$ et $\mu_{\text{Ni}} = 0,606 \mu_B$.^[1] L'augmentation de la température entraîne, du fait de l'agitation thermique, une disparition du ferromagnétisme au dessus d'une température seuil (appelée température de Curie, T_C). Au delà de cette température, les moments magnétiques de chaque atome ne sont plus couplés et deviennent totalement indépendants les uns des autres : c'est le phénomène de paramagnétisme.

I.1. Domaines et parois

Un métal massif ferromagnétique, bien que les moments magnétiques de ses atomes soient orientés dans le même sens, ne possède pas forcément d'aimantation macroscopique en l'absence de champ magnétique appliqué. Le métal massif ferromagnétique est en effet divisé en domaines de Weiss,^[2] domaines où les moments magnétiques des atomes sont effectivement orientés dans un même sens, mais qui sont aléatoirement orientés d'un domaine à l'autre (voir Figure A1-2), de sorte que l'aimantation globale soit nulle. Une telle division en domaines est thermodynamiquement plus favorable puisque l'énergie totale du système est diminuée.

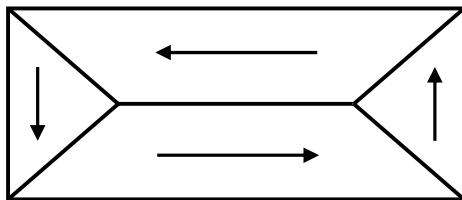


Figure A1-2 : Division du métal massif ferromagnétique en domaines de Weiss

Entre deux domaines de Weiss, le retournement des moments magnétiques ne se fait pas brusquement. Les zones de retournement, appelées parois, ont une largeur bien définie, de quelques dizaines de nanomètres, variant selon le matériau. Il existe deux types de parois selon le mode de retournement des moments magnétiques (voir Figure A1-3):

- parois de Bloch, dans lesquelles il y a une rotation des moments magnétiques *hors* du plan
- parois de Néel, dans lesquelles il y a une rotation des moments magnétiques *dans* le plan

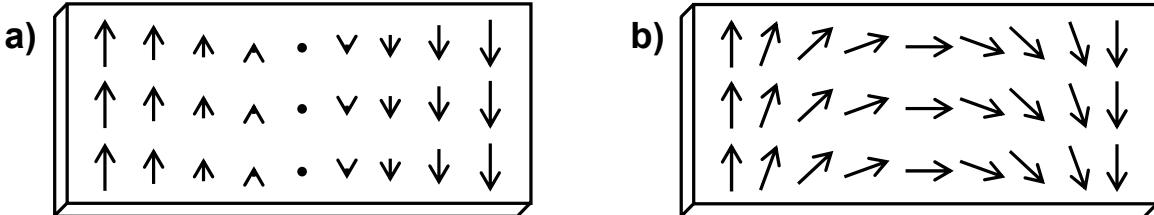


Figure A1-3 : a) Parois de Bloch ; b) parois de Néel.

Soumis à un champ magnétique extérieur croissant, ces parois sont susceptibles de bouger, jusqu'au cas extrême où le métal massif ne présente plus qu'un seul domaine avec ainsi tous les moments magnétiques alignés dans le même sens. Ce cas correspond au maximum d'aimantation que peut présenter le matériau, et la valeur appelée aimantation à saturation.

I.2. Anisotropie magnétique

Un métal ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur de faible intensité ne se comporte pas de la même façon suivant la direction d'application de ce champ magnétique. Aussi, lorsque le champ magnétique appliqué augmente, l'aimantation atteint la saturation plus

ou moins facilement suivant les orientations relatives du champ magnétique et du réseau cristallin. Le matériau n'est clairement pas isotrope et l'on parle d'anisotropie magnétique. Diverses composantes interviennent dans l'expression de l'anisotropie magnétique effective d'un matériau :

- Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est liée au type de la structure elle-même. L'aimantation d'un monocristal ferromagnétique est en effet très sensible à l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques de la structure : ces directions privilégiées d'aimantation sont appelées « axes de facile aimantation ». On observe ainsi que l'aimantation est plus facile à saturer si l'on applique le champ magnétique suivant l'axe [111] du Nickel cfc, l'axe [100] du Fer cc ou bien l'axe c de la structure hc dans le cas du Cobalt.

L'anisotropie magnétocristalline trouve son origine physique dans le couplage spin-orbite, qui relie les spins au réseau cristallin. Elle peut être de symétrie cubique, comme par exemple pour le Nickel cfc ou le fer cc (plusieurs axes de facile aimantation), ou bien de symétrie uniaxiale, comme pour le Cobalt hc (un seul axe de facile aimantation). L'expression de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline est de la forme :

$$- \text{sym. cubique : } E_{mc}^{cub} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad \text{Eq. A1-2}$$

$$- \text{sym. uniax. : } E_{mc}^{uni} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad \text{Eq. A1-3}$$

où les α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques, θ l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation (axe c de la structure hc), et K_i les constantes d'anisotropie (qui peuvent être positives ou négatives).

- Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme intervient dans le cas d'un matériau non-sphérique.

Son origine provient de l'interaction dipolaire entre l'aimantation et le champ démagnétisant lié à la forme du cristal.^[3] L'énergie d'anisotropie de forme s'exprime :

$$E_f = \frac{1}{2}(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) \quad \text{Eq. A1-4}$$

où les M_i sont les composantes du vecteur aimantation, et les N_i les facteurs de champ démagnétisant, dépendants de la forme considérée, avec $N_x + N_y + N_z = 1$. Dans le cas d'une sphère, chacun de ces N_i vaut alors $\frac{1}{3}$.

L'anisotropie de forme prend des valeurs non négligeables dès lors qu'il y a écart à la sphéricité. Cette contribution à l'anisotropie totale du matériau peut même être du même ordre de grandeur que l'anisotropie magnétocristalline.

- Anisotropie de surface

L'anisotropie de surface a été démontrée par Néel^[4] et trouve son origine dans la rupture de symétrie à laquelle sont soumis les atomes de surface. L'environnement dissymétrique de ces atomes leur confère une anisotropie différente de celle des atomes de cœur. L'énergie d'anisotropie de surface s'exprime ainsi :

$$E_s = K_s \sin^2 \theta \quad \text{Eq. A1-5}$$

où K_s est la constante d'anisotropie de surface, et θ l'angle entre l'aimantation et la normale à la surface. Cette énergie d'anisotropie de surface peut avoir une influence très importante dès lors que le nombre d'atomes de surface devient important, c'est à dire dès que la taille devient faible.

Il est généralement difficile de faire la part de chacune des contributions à l'anisotropie totale d'un matériau, et il est d'usage d'introduire la notion d'anisotropie effective rendant compte des observations expérimentales. La constante d'anisotropie effective K_{eff} prend alors en compte les différentes constantes d'anisotropie magnétocristalline, de forme et de surface. Cette valeur de l'anisotropie magnétique nous renseigne directement sur les qualités magnétiques du

matériau considéré : matériau magnétique « dur » si la constante d'anisotropie est élevée, ou « mou » si elle est faible.

II. DYNAMIQUE DU MOMENT MAGNETIQUE

II.1. Temps de relaxation

La dynamique du retournement du moment magnétique de particules ferromagnétiques a été décrite par Stoner et Wohlfarth en 1948.^[5] Ce modèle repose sur deux hypothèses :

- la première est que tous les moments magnétiques de chaque atome d'une particule sont strictement colinéaires, créant ainsi pour chaque particule un « macro-spin » μ , somme de tous les moments magnétiques qui la composent :

$$\mu = N \cdot M_s \quad \text{Eq. A1-6}$$

avec N le nombre d'atomes dans la particule, et M_s le moment magnétique porté par chaque atome.

- la seconde hypothèse est que lors du retournement de ce moment magnétique total de la particule, les moments magnétiques portés par chaque atome restent colinéaires à tout moment. Le retournement est alors qualifié de « cohérent », et le macro-spin de la particule n'est influencé dans son retournement que par l'anisotropie effective K_{eff} .

Dans le cas d'une particule soumise à une anisotropie de symétrie uniaxiale, et en l'absence de champ magnétique extérieur, l'énergie d'anisotropie magnétique E_a s'exprime alors :

$$E_a = K_{\text{eff}} \cdot V \cdot \sin^2 \theta \quad \text{Eq. A1-7}$$

où V est le volume de la particule, K_{eff} la constante d'anisotropie effective par unité de volume, et θ l'angle entre le moment magnétique de la particule et son axe d'anisotropie (voir **Figure A1-4**). Le moment magnétique de la particule possède deux positions d'équilibre suivant cet axe

de facile aimantation, séparées par une barrière d'énergie E_B égale à l'énergie d'anisotropie magnétique maximale de la particule qui vaut $K_{\text{eff}} \cdot V$.

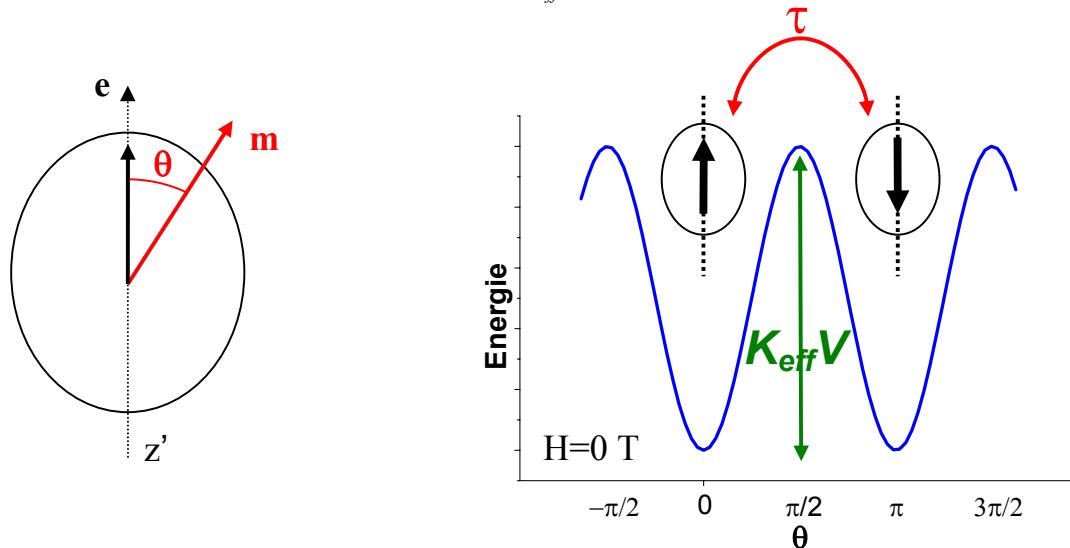


Figure A1-4 : Particule d'anisotropie uniaxiale (à gauche) et représentation du profil de son énergie d'anisotropie magnétique (à droite)

Cette barrière d'énergie E_B peut devenir très faible pour des particules d'une taille de quelques nanomètres, au point même que l'énergie thermique peut être suffisante pour permettre le renversement du moment magnétique. Ainsi, à une température donnée, il existe une certaine probabilité pour que le moment magnétique de la particule relaxe entre ses deux positions d'équilibre. Ce phénomène est appelé « superparamagnétisme » (paramagnétisme d'un macro-spin), et son temps de relaxation τ caractéristique suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_B}{k_B \cdot T}} \quad \text{Eq. A1-8}$$

où τ_0 est une constante (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-12} s) et k_B la constante de Boltzmann. Ce temps de relaxation est donc fortement dépendant, par le facteur E_B , du volume de la particule et de sa constante d'anisotropie effective.

II.2. Etat bloqué – Etat superparamagnétique

L'observation de ce phénomène dynamique de superparamagnétisme est aussi dépendante de la technique utilisée et de son temps de mesure caractéristique τ_m . En effet, à une température donnée, si $\tau < \tau_m$ alors l'aimantation a le temps de se retourner pendant le temps de la mesure, et le système est alors perçu dans son état superparamagnétique. A l'inverse, si $\tau > \tau_m$, l'aimantation est fixe pendant le temps de la mesure, et le système est alors dans un état dit « bloqué ». Lorsque $\tau = \tau_m$, la température de transition entre les deux états est appelée température de blocage T_B (dépendante du τ_m de la technique utilisée), et correspond donc à :

$$T_B(\tau_m) = \frac{E_B}{k_B \cdot \ln(\tau_m / \tau_0)} \quad \text{Eq.A 1-9}$$

II.2.1. Mesures ZFC/FC

Les mesures de susceptibilités magnétiques Zero-Field Cooling/Field Cooling (ZFC/FC) permettent d'observer cette transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué, et apportent également des informations sur la taille des nanoparticules, leur distribution de taille et les interactions magnétiques existant entre elles. Un magnétomètre SQuID (*Super Quantum Interference Device*) permet d'effectuer ce type de mesures (mesures en quasi-statique, avec τ_m de l'ordre de 1-100 s). La méthode ZFC/FC se décompose en deux parties :

- mesure ZFC :

L'échantillon est refroidi à 2 K en l'absence de champ magnétique appliqué, les moments magnétiques des particules sont alors bloqués (cas $\tau > \tau_m$) et orientés aléatoirement. L'échantillon est isotrope et ne présente pas d'aimantation globale. Un faible champ magnétique est alors appliqué (typiquement $\mu_0H = 1$ mT) et on enregistre la susceptibilité magnétique de 2K à 300K : cette susceptibilité augmente brusquement à la température de blocage, puis diminue

lentement en suivant une loi de Curie (ou de Curie-Weiss si les particules sont en interactions magnétiques).

- mesure FC :

L'échantillon qui vient d'être amené à 300 K sous champ faible est à nouveau descendu à 2 K, mais cette fois en maintenant le champ magnétique appliqué. Les courbes ZFC et FC se superposent alors jusqu'à la température de blocage, mais cette fois l'aimantation de l'échantillon est non nulle et même maximale jusqu'à atteindre 2 K (puisque les moments magnétiques sont tous figés dans la direction du champ magnétique appliqué).

Dans la réalité, les particules n'ont pas une seule et même taille, mais possèdent une certaine distribution de taille. Il en résulte qu'il n'y a pas une seule température de blocage, mais une distribution de températures de blocage. La courbe ZFC/FC possède alors un pic dont le maximum est assimilé à la température de blocage de l'échantillon, et dont la largeur est directement reliée à la largeur de la distribution de volume des particules (voir Figure A1-5). De plus, l'effet de cette distribution de volume des particules entraîne une séparation des courbes ZFC et FC d'autant plus loin de la température de blocage que la distribution en volume est large.

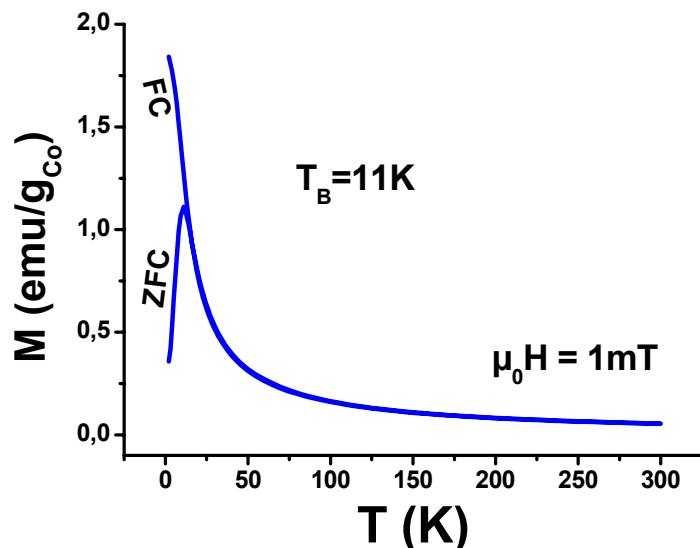


Figure A1-5 : Courbes ZFC/FC de nanoparticules avec distribution de taille.

L'ajustement de ces courbes est réalisable dans le cadre du modèle de Stoner-Wohlfarth avec une symétrie uniaxiale de l'anisotropie magnétique.^[6] L'aimantation des particules dans l'état superparamagnétique est donnée par la fonction de Langevin, et à bas champ H par une loi de Curie. Dans l'état bloqué, l'aimantation à bas champ a été donnée par Wohlfart.^[7] En tenant compte d'une distribution de taille des particules, les aimantations ZFC et FC s'expriment :

$$M_{ZFC}(H, T) = \frac{M_s^2(T)H}{3k_B T} \cdot \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{M_s^2(T)H}{3K_{eff}} \cdot \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^{\infty} vf(v) dv \quad \text{Eq. A1-10}$$

$$M_{FC}(H, T) = \frac{M_s^2(T)H}{3k_B T} \cdot \frac{1}{V} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{\ln(\tau_m / \tau_0) M_s^2(T)H}{3K_{eff}} \cdot \frac{1}{V} \int_{v_m(T)}^{\infty} vf(v) dv$$

où $M_s(T)$ est l'aimantation spontanée, $v_m(T)$ est le volume maximal pour lequel la particule est superparamagnétique (égal à $\ln(\tau_m / \tau_0) k_B T / K_{eff}$), $f(v)$ est la distribution de volume et $V = \int_0^{\infty} vf(v) dv$. Dans ces deux expressions, la première partie représente la contribution des particules superparamagnétiques, et la seconde celle des particules bloquées. Les 4 paramètres entrant en jeu sont donc : K_{eff} , $M_s(T)$, v_0 le diamètre moyen et σ_0 la largeur de la distribution de taille. Les trois derniers de ces paramètres sont accessibles expérimentalement (mesure de l'aimantation à saturation et microscopie électronique en transmission). En conséquence, si l'ajustement des courbes ZFC/FC conduit pour ces trois paramètres à des valeurs en accord avec les résultats expérimentaux, l'estimation de la constante d'anisotropie K_{eff} est considérée comme fiable.

II.2.2. Aimantation en fonction du champ magnétique

Le modèle de Stoner et Wohlfarth^[5] a décrit le mécanisme d'interaction d'un champ magnétique extérieur avec le moment magnétique des particules. Dans ce modèle à symétrie uniaxiale, l'énergie est la somme d'un terme d'anisotropie et d'un terme d'interaction Zeeman :

$$E = K_{eff} \sin^2 \theta - \vec{m} \cdot \vec{H} \quad \text{Eq. A1-11}$$

où \vec{m} est le moment magnétique de la particule et \vec{H} le champ appliqué. Lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle à l'axe d'anisotropie (cas $\Psi = 0$), alors la position du moment magnétique orienté parallèlement au champ est plus stable que la position antiparallèle (voir Figure A1-6) et le cycle d'hystérésis est alors carré (voir Figure A1-7). Par contre, lorsque le champ magnétique est orienté perpendiculairement à l'axe d'anisotropie (cas $\Psi = \pi/2$), alors les deux positions $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ sont équivalentes, et le cycle est alors fermé.

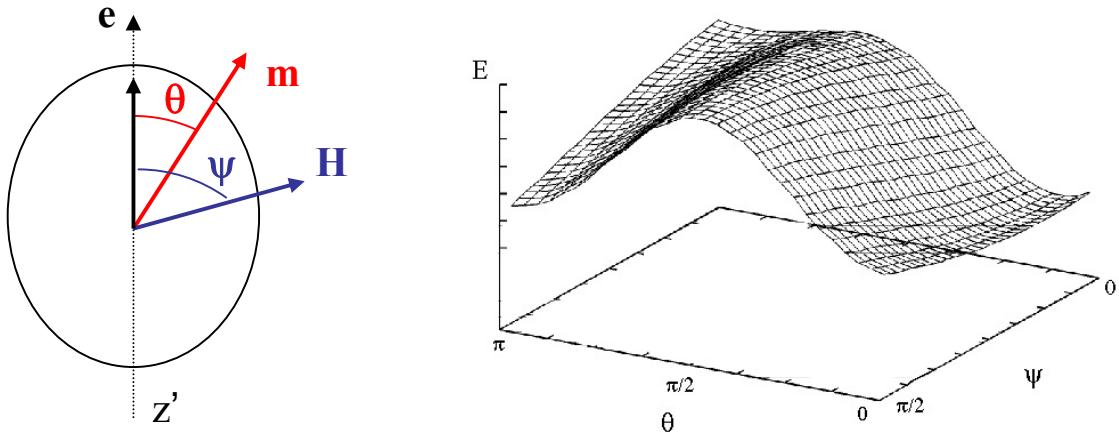


Figure A1-6 : Particule dans le modèle de Stoner-Wohlfarth et surface d'énergie

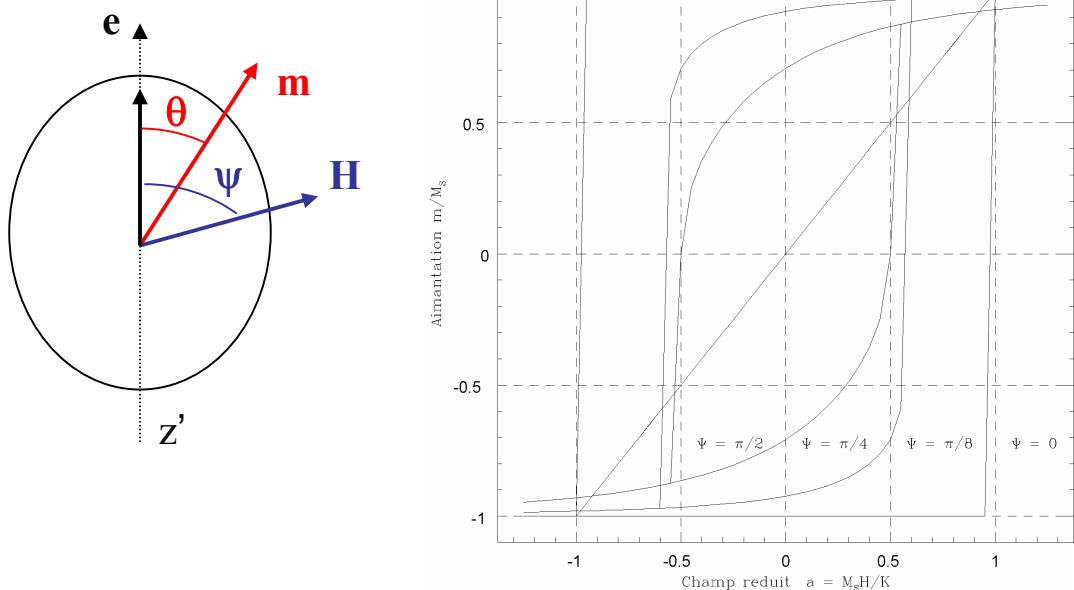


Figure 1-7 : Courbe d'hystérésis dans le modèle de Stoner-Wohlfarth pour différentes orientations du champ magnétique par rapport à l'axe d'anisotropie

Expérimentalement, l'orientation des axes d'anisotropie dans l'échantillon est isotrope. Dans le cas où l'agitation thermique est bien supérieure à l'énergie d'anisotropie, seul le terme Zeeman intervient. L'aimantation s'exprime alors par une fonction de Langevin et le cycle ne présente pas d'hystéresis. Par contre, pour des températures inférieures à la température de blocage, l'effet de l'anisotropie n'est plus négligeable et le cycle présente cette fois un phénomène d'hystéresis. L'aimantation à saturation est maximale à $T = 0$ K, lorsque la température ne perturbe pas l'alignement des moments.

L'aimantation M_s des atomes des particules est donc déterminée expérimentalement à 2 K en utilisant la valeur de l'aimantation à saturation du cycle, que l'on ramène à une aimantation par atome connaissant la teneur métallique de l'échantillon. Il est également possible comme précédemment de réaliser un ajustement des courbes de première aimantation à l'aide des mêmes différents paramètres.

II.2.3. Interactions dipolaires

Des interactions dipolaires magnétiques peuvent survenir entre les moments magnétiques des particules lorsque les particules sont très proches les unes des autres dans l'échantillon.^[8] Dans le cas de deux particules magnétiques, l'interaction dipolaire entre leurs moments magnétiques s'exprime :

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})) \quad \text{Eq. A1-12}$$

où μ_1 et μ_2 sont les moments magnétiques des nanoparticules et r le rayon vecteur entre les deux particules.

Les propriétés de retournement du moment magnétique peuvent être fortement influencées par ces interactions dipolaires puisqu'un terme d'anisotropie magnétique K_{dip} apparaît. Ce terme est proportionnel à l'intensité de ces interactions. Cette nouvelle contribution à

l'anisotropie magnétique K_{eff} est responsable d'une élévation de la barrière d'énergie d'anisotropie. La température de blocage observée par ZFC/FC est alors déplacée vers les hautes températures.

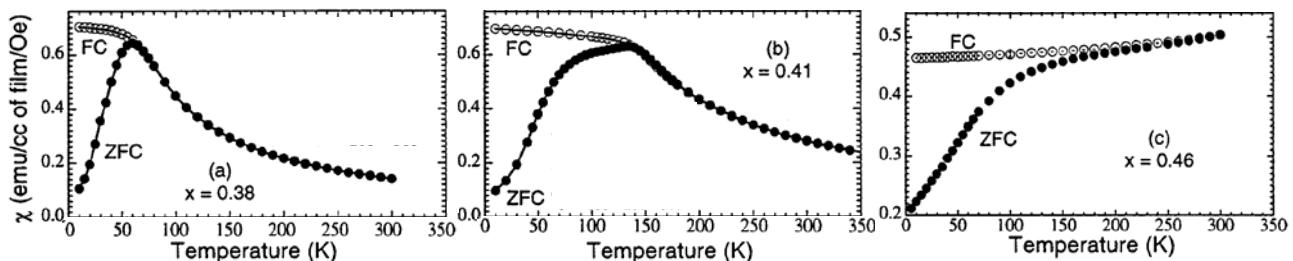


Figure 1-8 : Courbes ZFC/FC de nanoparticules de Cobalt pour trois fractions volumiques

La Figure 1-8 représente les courbes ZFC/FC de nanoparticules de Cobalt pour trois fractions volumiques x différentes.^[9] Le déplacement de la température de blocage vers les hautes températures est significatif lorsque la fraction volumique augmente (c'est à dire lorsque les couplages dipolaires augmentent). Ces interactions dipolaires peuvent être gênantes lors de l'étude des propriétés intrinsèques de nanoparticules magnétiques. Si l'intérêt n'est pas d'étudier les propriétés magnétiques collectives des nanoparticules, alors une assemblée de nanoparticules sans interaction est le cas le plus favorable à étudier. Vérifier que la courbe ZFC/FC suit une loi de Curie (et non de Curie-Weiss) au dessus de la température de blocage est un bon moyen de s'assurer de l'absence de ces couplages.

Pour conclure, les critères de première importance pour l'étude des propriétés magnétiques sont la faible distribution de taille des nanoparticules et l'absence d'interaction entre elles. La distribution de taille doit en effet être la plus étroite possible dès lors que l'on s'intéresse à la compréhension du magnétisme et de ses modifications en fonction de la taille. Il est à remarquer que la magnétométrie classique SQuID ne fournit des informations que sur l'aimantation totale de l'échantillon. Une technique plus performante comme le Dichroïsme Circulaire Magnétique de rayons X (XMCD) permet de différentier les contributions à l'aimantation entre différents atomes d'un alliage, et même entre moment de spin et orbital. D'autres techniques de mesures magnétiques existent également, dont une tout particulièrement

Annexe I - Propriétés magnétiques de particules ferromagnétiques

adaptée à l'étude d'objets de taille nanométrique : le micro-SQuID, développé par Wernsdorfer,^[10] qui permet de mesurer les propriétés magnétiques d'une particule unique.

Références bibliographiques.

- [1] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley Interscience ed., J. Wiley & Sons, INC, New York, **2000**.
- [2] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, 6, 661.
- [3] J. Dubowik, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 1088.
- [4] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **1954**, 15, 376.
- [5] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans.* **1948**, A240.
- [6] M. Respaud, **1999**, *Thèse de l'Université Paul Sabatier*.
- [7] E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **1979**, 70, 489.
- [8] D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 12169.
- [9] S. Sankar, A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 14273.
- [10] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. P. Ansermet, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1873.

Annexe II: WAXS.

I. PRINCIPE.....	179
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	180
III. TRAITEMENT	181
IV.RESULTATS ET LIMITES	182

Le WAXS (*Wide Angle X-ray Scattering*) ou diffusion de rayons X aux grands angles, est une technique de choix pour l'étude de matériaux peu cristallisés. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement X monochromatique, puis à collecter l'intensité du signal diffusé dans toutes les directions de l'espace, et plus particulièrement aux grands angles. Après traitement, certaines informations structurales peuvent être retrouvées.

I. PRINCIPE

Une substance non-cristallisée soumise à une irradiation de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ produit donc un rayonnement de diffusion d'intensité $I(S)$, S étant le module du vecteur de diffusion \vec{S} (égal à $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, avec 2θ correspondant à l'angle de diffusion). Cette intensité du rayonnement diffusé s'exprime :

$$I(S) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot e^{i\phi_{ij}(S)} \quad \text{Eq. A2-1}$$

avec - M le nombre d'atomes compris dans le volume d'échantillon irradié

- $f_i(S)$ le facteur de diffusion de l'atome i

- $\phi_{ij}(S) = \vec{S} \cdot \vec{r}_{ij}$, où \vec{r}_{ij} est le vecteur distance entre les atomes i et j

Cette équation peut être simplifiée selon les trois catégories de paires atomiques ij mises en jeu :

- Si $i = j$, la diffusion provient d'un seul et même atome et ne dépend pas de l'arrangement spatial des atomes. Cette contribution à l'intensité est notée $I_{indep}(S)$, et s'exprime :

$$I_{indep}(S) = \sum_{i=1}^M f_i^2(S) \quad \text{Eq. A2-2}$$

- Si $i \neq j$ et que les atomes i et j appartiennent à une même particule, la contribution à l'intensité diffusée est notée $I_{intra}(S)$, et s'exprime après intégration suivant la formule de Debye :^[1]

$$I_{intra}(S) = 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N f_i(S) \cdot f_j^*(S) \cdot \frac{\sin(S \cdot r_{ij})}{S \cdot r_{ij}} \cdot e^{-b_{ij}S^2} \quad \text{Eq. A2-3}$$

où N est le nombre d'atomes dans la particule et b_{ij} un facteur d'agitation.

- Si $i \neq j$ et que les atomes i et j appartiennent à deux particules distinctes, alors la distance r_{ij} évolue dans l'espace et le temps et la contribution à l'intensité diffusée, notée $I_{inter}(S)$, ne possède pas d'expression générale et peut même être négligée compte tenu de sa faible valeur.

L'intensité diffusée $I(S)$ peut donc s'exprimer compte tenu de ces simplifications et de cette approximation comme : $I(S) = I_{indep}(S) + I_{intra}(S)$.

L'intensité réduite $i(S)$ est alors définie comme la différence entre l'intensité diffusée $I(S)$ et l'intensité indépendante $I_{indep}(S)$, et porte en elle toute l'information structurale que l'on cherche à isoler. Expérimentalement, on l'obtient après corrections à partir de la mesure brute de $I(S)$ et de l'expression $i_{exp}(S) = I(S) - I_{indep}(S)$. Théoriquement, des modèles structuraux peuvent également conduire à l'intensité réduite en leur appliquant la formule de Debye puisque on a aussi $i_{the}(S) = I_{intra}(S)$.

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif utilisé pour mener une expérience WAXS est représenté sur la **Figure A2-1**. L'échantillon est à l'intérieur d'un tube cylindrique que le faisceau de rayons X atteint perpendiculairement. Le tube utilisé est un capillaire en verre de Lindemann qui présente une faible absorption aux rayons X, et dont l'absorption peut être corrigée. Il permet l'avantage d'être

scellé pour que l'échantillon soit protégé de l'air tout au long de la mesure. Un détecteur permet de collecter l'intensité diffusée selon différents angles de diffusion 2θ .

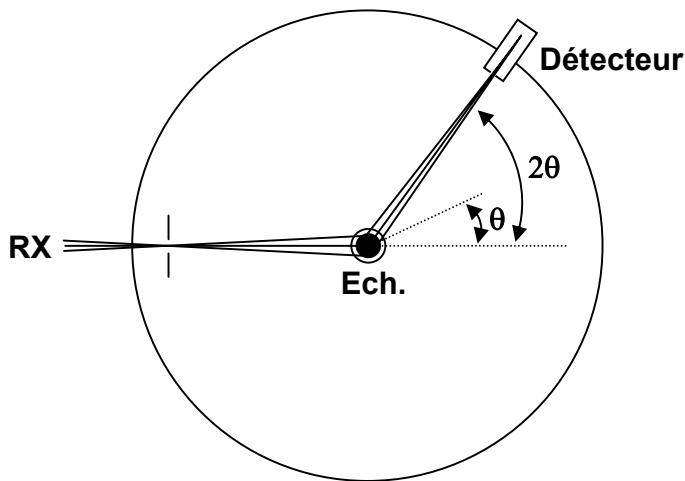


Figure A2-1 : Schéma d'une expérience WAXS pour un échantillon cylindrique

III. TRAITEMENT

L'intensité réduite est obtenue d'après la relation $i_{\text{exp}}(S) = I(S) - I_{\text{indep}}(S)$ en soustrayant à la mesure brute $I(S)$ la valeur calculée pour $I_{\text{indep}}(S)$ selon l'équation **Eq. A2-2**. Toutefois de nombreuses corrections sont à apporter à la mesure brute $I(S)$ pour ne pas tenir compte, dans le signal, des diffusions d'origine non structurale (comme les phénomènes d'absorption ou de polarisation du rayonnement incident). L'intensité de diffusion $I(S)$ et l'intensité $I_{\text{ech}}(S)$ provenant effectivement de l'échantillon et de nature purement structurale sont liées par :

$$I(S) = \frac{1}{P(S)} \cdot \frac{1}{A(S)} \cdot \frac{1}{1 + R_{21}(S)} \cdot [I_{\text{ech}}(S) - \alpha \cdot I_{\text{fluo}} \cdot A'(S) - Y(S) \cdot I_{\text{incoh}}(S) \cdot A''(S)] \quad \text{Eq. A2-4}$$

avec - $P(S)$ le facteur de polarisation

- $A(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde incidente λ
- $R_{21}(S)$ le facteur de diffusion multiple

- I_{fluo} l'intensité du rayonnement de fluorescence
- $A'(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de fluorescence à la longueur d'onde λ' (avec $\lambda' > \lambda$)
- α la fraction de l'intensité du rayonnement de fluorescence effectivement mesurée
- $I_{\text{incoh}}(S)$ l'intensité du rayonnement de diffusion incohérente
- $A''(S)$ le facteur d'absorption de l'échantillon pour le rayonnement de diffusion incohérente à la longueur d'onde λ'' (avec $\lambda'' > \lambda' > \lambda$)
- $Y(S)$ la fraction de l'intensité incohérente effectivement mesurée

Une fois $I_{\text{ech}}(S)$ isolé après corrections et normalisation, on obtient l'intensité réduite de diffusion $i(S)$. Cette intensité réduite est alors reliée par transformée de Fourier à la Fonction de Distribution Radiale électronique (FDR) :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi \rho_0 r^2 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S \cdot i(S) \cdot \sin(r \cdot S) \cdot dS \quad \text{Eq. A2-5}$$

avec

- $\rho(r)$ la fonction de densité électronique radiale
- ρ_0 la densité électronique moyenne dans l'échantillon

IV. RESULTATS ET LIMITES

La fonction de distribution radiale se trouve dans l'espace réel des distances interatomiques présentes au sein des particules contenues dans l'échantillon : un maximum de la courbe FDR correspond donc à une distance effective entre deux atomes d'une même particule. Mais la FDR ne suffit pas à elle seule à déterminer une structure. Seule sa comparaison à des FDR simulées pour différents types de structure peut permettre de valider un modèle lorsqu'un parfait accord entre fonctions théoriques et expérimentales est obtenu. Pour plus de sûreté, la comparaison est également à faire dans l'espace réciproque.

La FDR permet également d'obtenir une information sur la taille des particules : la distance globale sur laquelle s'étendent les oscillations de distances inter-atomiques (appelée longueur de cohérence) correspond directement à la taille de la part « cristalline » des particules. Ainsi un biais est souvent observé entre cette taille et celle obtenue par exemple par microscopie électronique en transmission : la longueur de cohérence apparaît plus courte. Cette différence est attribuée à un désordre qui peut intervenir pour les couches proches de la surface. La longueur de cohérence n'est donc une évaluation fiable de la taille des nanoparticules que dans le cas d'objets très bien cristallisés. Néanmoins c'est une donnée statistique très importante et qui apporte des renseignements en la comparant aux mesures de tailles issues de la microscopie électronique en transmission.

La technique de diffusion de rayons X aux grands angles est maintenant de plus en plus employée dans le cadre de l'étude structurale de nanoparticules métalliques du fait de sa précision surtout pour des particules de très petites tailles. Ainsi des mesures WAXS ont par exemple permis de lever une ambiguïté structurale qui pesait sur les clusters de Günter Schmid à 55 atomes d'or. La structure cfc de ces clusters $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ a clairement pu être démontrée,^[2] réfutant l'idée d'un arrangement atomique sous forme icosaédrique que laissaient entendre certaines études.^[3] A l'inverse, des nanoparticules de Cobalt d'une taille de l'ordre du nanomètre qui apparaissaient être un mélange de structures cc et hc^[4] se sont avérées être des empilements polytétraédriques non-périodiques après une analyse détaillée de leurs mesures WAXS.^[5]

Les avantages du WAXS résident donc dans l'accès à la détermination des structures même à très petites tailles, avec la possibilité d'observer de très légères contractions ou dilatations des paramètres de maille de différentes structures. Ses inconvénients, en raison de la nature statistique de la mesure, sont qu'un désordre trop important entraîne un effondrement du signal, et que la présence d'éléments légers en surface (comme des traces d'oxydation) n'est pas détectable. De plus, dans le cas d'espèces bimétalliques, la répartition chimique des espèces ne peut pas être élucidée puisque la FDR n'est pas spécifique d'un atome donné.

Références bibliographiques.

- [1] P. Debye, *Ann. Physik* **1915**, *46*, 809.
- [2] R. E. Benfield, D. Granjean, M. Kroell, R. Pugin, T. Sowitowski, G. Schmid, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1961.
- [3] D. H. Rapoport, W. Vogel, H. Colfen, R. Schlogl, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4175.
- [4] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2925.
- [5] F. Dassenoy, M. J. Casanove, P. Lecante, M. Verelst, E. Snoeck, A. Mosset, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8137.

Annexe III: Etude par XAFS (EXAFS et XANES).

I. Principe	187
II. Dispositif expérimental	189
III. Traitement	190
III.1. EXAFS	190
III.2. XANES.....	193
III.3. Résultats et limites	194
IV. Conclusion et comparaison au WAXS	195

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

La spectroscopie XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) est une technique d'analyse par rayons X qui apporte de nombreuses informations, notamment structurales. Elle regroupe sous cette appellation les analyses de type EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*).

I. PRINCIPE

Les rayons X (ondes électromagnétiques d'énergies comprises entre 1 et 200 keV) sont partiellement absorbés par toute matière du fait d'interactions inélastiques comme par exemple l'effet photoélectrique. Ainsi, en mesurant l'intensité d'un faisceau X monochromatique avant (I_0) et après (I) passage à travers un échantillon d'épaisseur d , on a:

avec E l'énergie des photons et $\mu(E) = I_0 / I = e^{-\mu(E) \cdot d}$ Eq. AIII-1
le coefficient d'absorption de l'échantillon. Ce coefficient d'absorption dépend de l'énergie du rayonnement incident, et décroît selon une loi^[94] en $1/E^3$. On observe également des sauts dans le coefficient d'absorption, lorsque E varie. Ils correspondent à des pics d'absorption de photons, d'énergie suffisante pour arracher des électrons de niveaux électroniques de cœur de l'atome : niveaux K, L, M, etc... (voir Figure AIII-1).

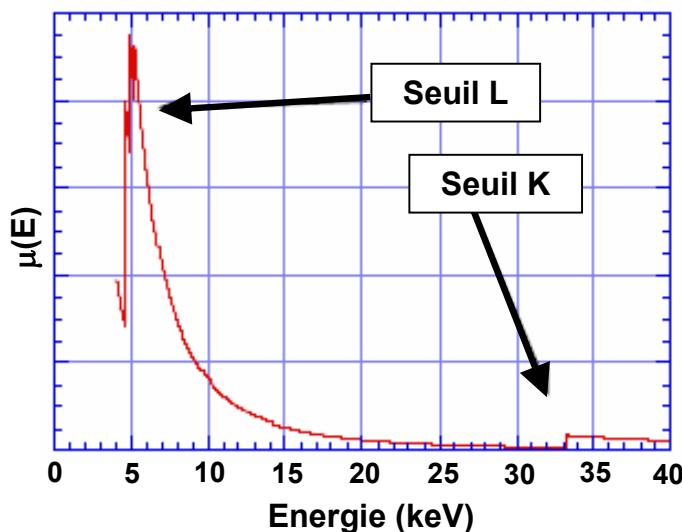


Figure AIII-1 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

L'électron ainsi éjecté de l'atome est appelé photoélectron, et possède sa propre énergie cinétique. Il lui est associé une onde sphérique centrée sur l'atome ayant absorbé le photon X (dit atome « absorbeur ») qui vient de perdre cet électron (voir Figure AIII-2).

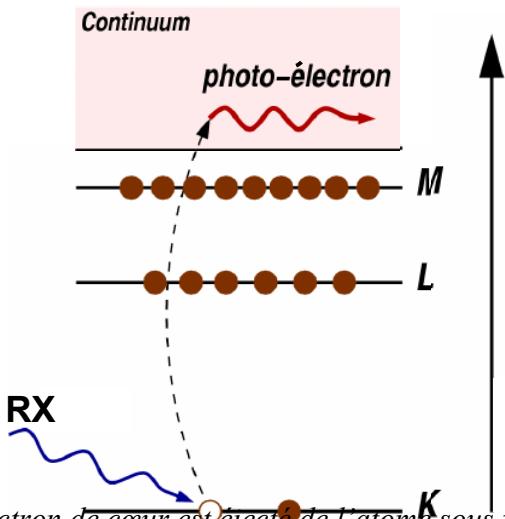


Figure AIII-2 : L'électron de cœur est éjecté de l'atome sous forme d'un photoélectron

La partie située au niveau du seuil d'absorption (énergie du seuil +/- 50 eV) est appelée XANES, et donne des informations sur la nature de l'élément irradié, son état d'oxydation et la symétrie de son environnement. La partie située au-delà de la zone XANES est appelée EXAFS, et est caractérisée par la présence d'oscillations qui s'amortissent au fur et à mesure que l'énergie augmente (voir Figure AIII-3).

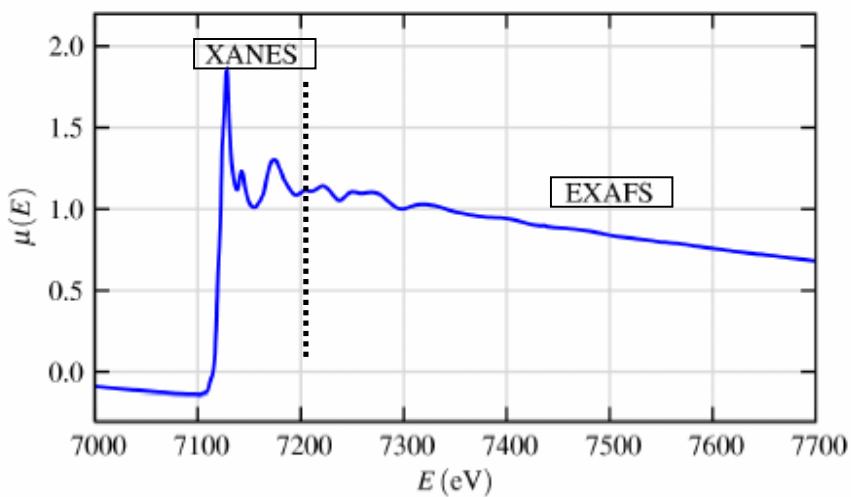


Figure AIII-3 : Spectre XAFS de FeO au seuil K du Fer : parties XANES et EXAFS

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

Ces oscillations sont dues aux interférences entre l'onde sphérique associée au photoélectron éjecté (centrée sur l'atome absorbeur) et cette même onde rétrodiffusée par les atomes voisins, dits atomes « diffuseurs » (voir Figure AIII-4). Ces oscillations dépendent directement de la géométrie adoptée par les atomes voisins de l'absorbeur, de leur nombre et de leur nature.^[1] Leur analyse détaillée permet d'en extraire des informations structurales : coordinence, nature et distances des proches voisins. La technique EXAFS est ainsi une sonde très locale de la structure autour d'une espèce donnée.

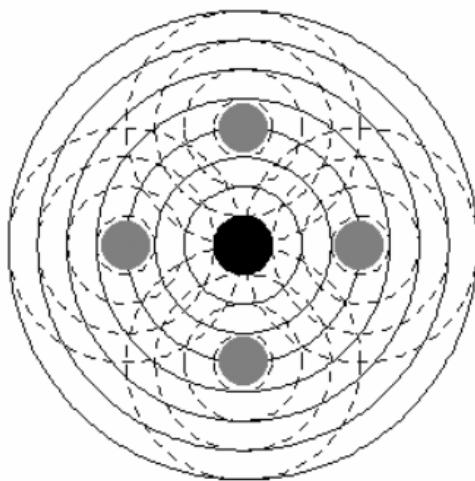


Figure AIII-4 : Interférences entre les ondes de l'absorbeur et de 4 diffuseurs

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental nécessaire à une mesure XAFS en transmission est représenté sur la Figure AIII-5. Dans un premier temps, un faisceau de rayons X monochromatique est généré à l'aide d'un monochromateur, avec lequel l'échantillon est directement irradié. Deux systèmes de détection permettent de mesurer l'intensité du signal avant et après passage à travers l'échantillon.

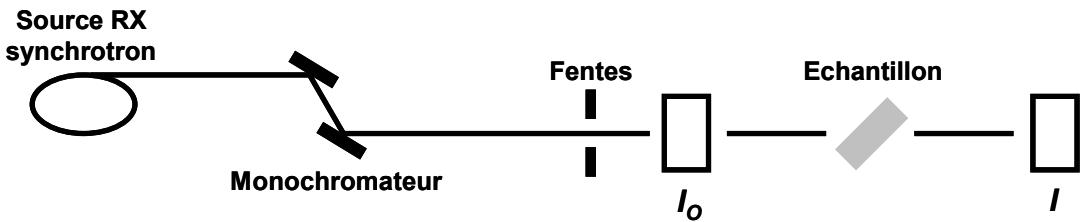


Figure AIII-5 : Schéma d'une expérience XAFS

La dépendance en énergie du coefficient d'absorption $\mu(E)$ d'une espèce donnée à un seuil choisi donne la mesure brute du XAFS :

$$\mu(E) \cdot d = \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq. AIII-2}$$

III. TRAITEMENT

III.1. EXAFS

Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ qui contient toutes les informations structurales doit subir divers traitements pour rendre plus explicites ces données. La part oscillante $\chi(E)$ du coefficient d'absorption est tout d'abord extraite selon :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad \text{Eq. AIII-3}$$

Cette étape revient à soustraire la contribution $\mu_0(E)$ de l'atome isolé (par lissage de la courbe) et à normaliser l'absorption (voir **Figure AIII-6**).

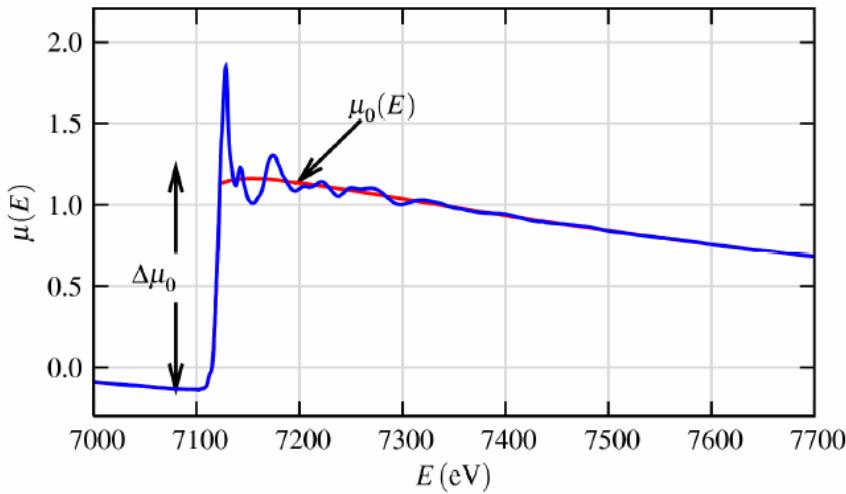


Figure AIII-6 : Soustraction de $\mu_0(E)$ et normalisation

Le phénomène d'interférence qu'est l'EXAFS est lié à la nature ondulatoire du photoélectron, et il est d'usage de travailler plus en terme de vecteur d'onde k (en \AA^{-1}) que d'énergie des rayons X :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{(h/2\pi)^2}} \quad \text{Eq. AIII-4}$$

avec - m la masse de l'électron
 - h la constante de Planck
 - E_0 l'énergie du seuil (énergie nécessaire pour éjecter l'électron)

Stern^[2] est le premier à avoir exprimé la forme analytique de $\chi(k)$ qui donne l'équation EXAFS et rend compte des différents paramètres accessibles :

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^N N_j \cdot S_i(k) \cdot F_j(k) \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin\{2kr_j + \delta_{ij}(k)\}}{kr_j^2} \quad \text{Eq. AIII-5}$$

avec - N le nombre de couches atomiques (atomes d'une même espèce situés à une même distance de l'absorbeur)
 - N_j le nombre d'atomes dans la couche j
 - $S_i(k)$ un facteur de réduction d'amplitude propre à l'atome absorbeur i

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

- $F_j(k)$ l'amplitude de l'onde rétrodiffusée par un atome de la couche j
- r_j la distance moyenne entre l'absorbeur et les atomes diffuseurs de la couche j
- σ_j un facteur de dispersion sur la distance r_j
- $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photoélectron
- $\delta_{ij}(k)$ un terme de déphasage du photoélectron

$\chi(k)$ est souvent pondéré par k^2 (ou même k^3) dans le cas d'éléments métalliques de façon à amplifier les oscillations pour les hautes valeurs de k . On réalise alors la transformée de Fourier de $k^2 \chi(k)$ pour passer de l'espace k à l'espace r des distances interatomiques. La fonction $\chi(R)$ obtenue est complexe, et son module sert à représenter les distances auxquelles se trouvent les couches d'atomes voisins de l'absorbeur (voir Figure AIII-7). Chacun des pics de cette courbe, qui correspond à une couche j , est isolé pour pouvoir procéder à une transformée de Fourier inverse : ce sont ces nouvelles fonctions $\chi_j(k)$ que l'on essaie d'ajuster à l'aide de modèles et de l'équation EXAFS. Il faut également remarquer que les distances obtenues par EXAFS après ces étapes sont toujours plus courtes que les distances interatomiques réelles. Cet écart est dû au déphasage $\delta_{ij}(k)$ dans le terme en sinus de l'équation EXAFS qui induit une diminution typique d'environ 0,5 Å sur les distances. Le dernier traitement à apporter aux données est donc une correction de déphasage.

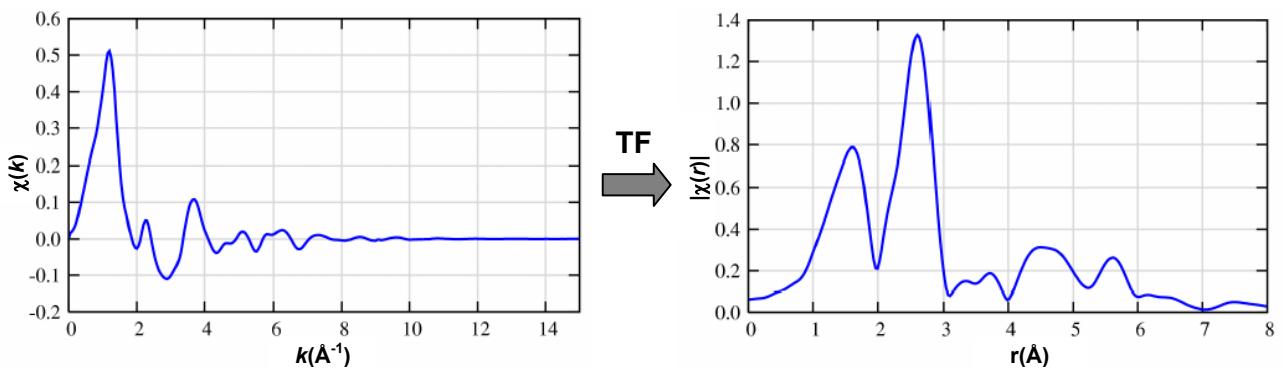


Figure AIII-7 : Passage à une fonction dans l'espace des distances interatomiques par transformée de Fourier

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

L'équation EXAFS AIII-5, qui est sommée sur l'ensemble de couches j , montre qu'il est possible d'atteindre, comme informations structurales, le nombre d'atomes et leur distance à l'atome absorbant, ainsi que leur nature grâce aux termes d'amplitude $F_j(k)$ et de déphasage $\delta_{ij}(k)$ qui sont spécifiques d'un atome donné.

III.2. XANES

La région XANES, localisée au plus près du seuil, présente une dépendance extrêmement marquée au degré d'oxydation et à la coordination chimique de l'élément sondé, comme on peut le voir sur la Figure AIII-8 dans le cas de différents oxydes de fer. Cependant le phénomène XANES est extrêmement complexe à modéliser. L'analyse XANES se révèle de fait être beaucoup plus difficile à interpréter dans sa totalité par rapport à l'EXAFS. Une description seulement qualitative en est généralement faite en comparant les spectres obtenus à d'autres spectres expérimentaux pour des espèces connues. Cette comparaison se fait au niveau du seuil lui-même (position en énergie, pente, intensité de l'absorption), et également sur l'intervalle d'énergie précédent le seuil où l'on peut observer pour certaines espèces la présence d'un pré-seuil caractéristique (correspondant à une première absorption de moindre intensité, liée à la symétrie locale). L'analyse XANES peut se résumer à une simple combinaison linéaire de spectres connus rendant ainsi compte de la composition de l'espèce sondée.

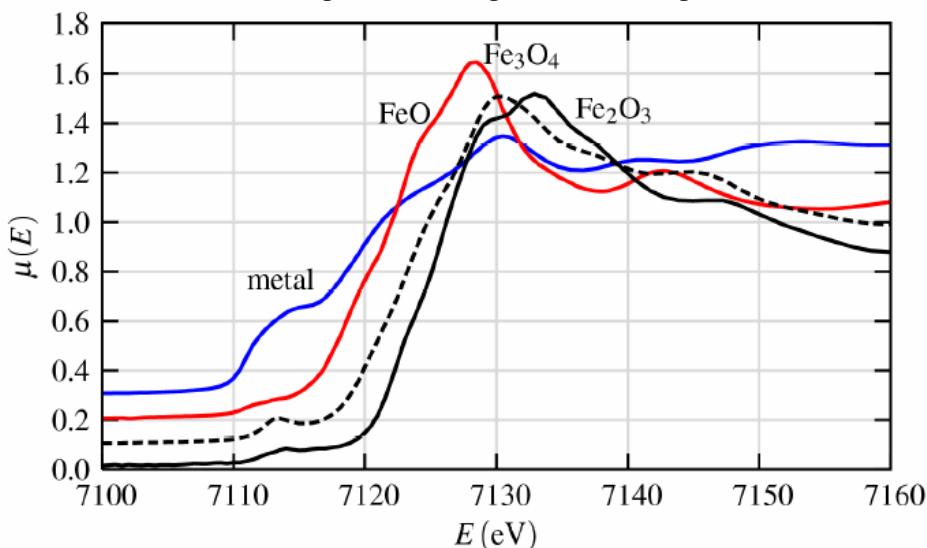


Figure AIII-8 : Spectres XANES au seuil K du Fer pour différents degrés d'oxydation du Fer

La Figure AIII-8 représente bien l'évolution subie par le seuil d'absorption : le seuil est décalé vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation du métal augmente. L'intensité des seuils varie, étant très peu marqué dans le cas du Fer massif. Les pré-seuils sont également caractéristiques de chacune des espèces : leurs positions entre 7110 et 7115 eV sont plus ou moins distantes du seuil d'absorption principal, avec une intensité la plus importante cette fois pour le Fer massif et extrêmement faible pour FeO.

III.3. Résultats et limites

L'avantage de l'EXAFS est qu'avec les ordres de grandeur d'énergie utilisés, le libre parcours moyen des photoélectrons $\lambda(k)$ est faible ($\lambda < 20\text{\AA}$). Cela permet d'avoir une sonde très locale de la structure autour d'un élément donné, ce qui en fait un outil de choix pour l'étude structurale des nanoparticules et de leur ordre très local. Le point fort des mesures EXAFS est au niveau des études structurales d'alliages, les mesures aux seuils des différents constituants de l'alliage offrent la possibilité d'analyser sélectivement l'environnement d'un type d'atome.^[3] Son inconvénient, en revanche, réside dans le fait que la technique est très sensible au désordre de la structure. En effet, si les distances de l'atome absorbeur aux atomes d'une couche sont fortement distribuées autour d'une valeur moyenne r_j , il en résulte une importante diminution de l'amplitude de $\chi(R)$, car les interférences sont alors moins parfaites. Les nanoparticules faiblement cristallisées verront donc l'amplitude de leur signal diminuer, au point même de ne pouvoir discerner sur $\chi(R)$ que le pic correspondant à la première couche. Certaines mesures sont ainsi réalisées à basse température^[104, 113] de façon à limiter les effets de désordre liés à l'agitation thermique et donc la diminution de l'amplitude de $\chi(R)$: alors, seul le désordre statique inhérent à la structure perturbe encore le signal. La technique étant en même temps très sensible aux courtes distances et à leur dispersion, les distances les plus courtes et les moins dispersées apparaissent beaucoup plus nettement dans la fonction $\chi(R)$. Typiquement, des liaisons métal-oxygène peuvent masquer les liaisons métal-métal.

Cette technique permet donc de connaître avec certitude l'état de surface des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation, même à l'état de traces. D'autres éléments légers, présents en surface des particules, peuvent également être mis en évidence par cette technique.

Annexe III - Etude par XAFS (EXAFS et XANES)

En ce qui concerne le XANES, l'intérêt dans le cadre de l'étude de nanoparticules métalliques réside dans la possibilité d'estimer le degré d'oxydation du métal. Cette analyse qualitative se fait par comparaison du spectre XANES référence du métal massif au spectre expérimental de l'échantillon.^[4] Les différences peuvent alors apparaître au niveau des positions en énergie, pentes et intensités pour les seuils et pré-seuils, comme cela a été vu sur la Figure AIII-8.

IV. CONCLUSION ET COMPARAISON AU WAXS

En conclusion, les analyses WAXS et XAFS apparaissent comme très complémentaires, leur combinaison étant bien adaptée à la détermination des structures à cette échelle de taille. La tendance à moyenner du WAXS ainsi que sa faible sensibilité aux interactions en surface sont en effet compensées par la grande sensibilité du XAFS à tous types d'interactions, qui permet également de confirmer le caractère métallique des particules. Et à l'inverse, le fait que l'amplitude du signal EXAFS puisse apparaître trop faible au-delà de la première couche, peut être compensé par l'étude WAXS, dont l'analyse s'étend sur plusieurs nanomètres.

Références bibliographiques.

- [1] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **1981**, *53*, 769.
- [2] E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 3027.
- [3] A. C. Carter, C. E. Bouldin, K. M. Kemner, M. I. Bell, J. C. Woicik, S. A. Majetich, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 13822.
- [4] H. Khalil, D. Mahajan, M. Rafailovich, M. Gelfer, K. Pandja, *Langmuir* **2004**, *20*, 6896.

Annexe IV: Microscopie électronique.

I. Microscopie électronique en transmission.....	199
I.1. Généralités	199
I.1.1. Principe.....	199
I.1.2. Dispositif.....	200
I.2. Modes d'imagerie.....	202
I.2.1. Mode en champ clair.....	202
I.2.2. Mode diffraction.....	202
I.2.3. Mode en champ sombre	203
I.2.4. Microscopie à haute résolution	203
II. Microscopie électronique à balayage.....	203

Annexe IV- Microscopie électronique

I. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

I.1. Généralités

I.1.1. Principe

La microscopie électronique en transmission consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser :

- soit la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif
- soit d'utiliser une autre lentille, de façon à obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction, puis d'observer sur un écran fluorescent l'impact des électrons

La figure suivante montre toute la similitude entre la microscopie optique (à gauche) et la microscopie électronique en transmission (à droite).

L'intérêt de la microscopie électronique en transmission réside dans la meilleure résolution comparée à la microscopie optique, cette dernière étant très limitée du fait de la gamme de longueur d'ondes plus grande de la lumière visible. Les grossissements peuvent varier ici de 10^3 à 10^6 . L'autre intérêt consiste en la possibilité de combiner les informations obtenues dans l'espace réel avec celles issues de l'espace réciproque (diffraction), ainsi que celles liées à l'interaction électron-matière qui permet de coupler ces études à des analyses de composition chimique.

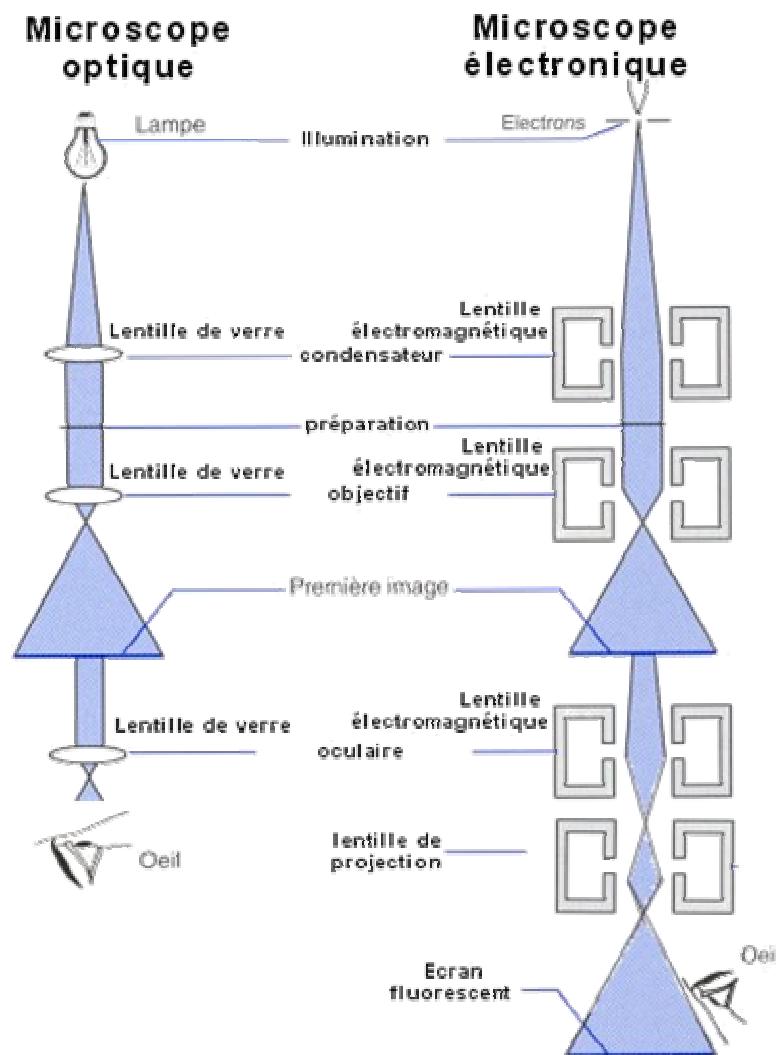


Figure AIV-1 : Comparaison des microscopies optique et électronique

I.1.2. Dispositif

Le microscope électronique en transmission est composé de plusieurs parties présentées ici. Tout le système est sous un vide secondaire, pour limiter au maximum les déviations ou absorptions des électrons.

Le faisceau électronique est généré par une source d'électrons, ou canon. Deux types de canons peuvent être distingués : le canon thermoélectronique et le canon à émission de champ (FEG). Les canons thermoélectroniques sont constitués de trois éléments : la cathode (filament), le Wehnelt et l'anode. La cathode en tungstène, hexaborure de lanthane (LaB_6) ou hexaborure de cérium (CeB_6), chauffée par le passage d'un courant, émet des électrons attirés alors par l'anode.

Annexe IV- Microscopie électronique

Sur le trajet, le Wehnelt possède un potentiel plus négatif que la cathode. Ce potentiel est variable, et permet un contrôle de l'émission du canon. La figure suivante représente un schéma complet d'un microscope électronique en transmission à canon thermoélectrique.

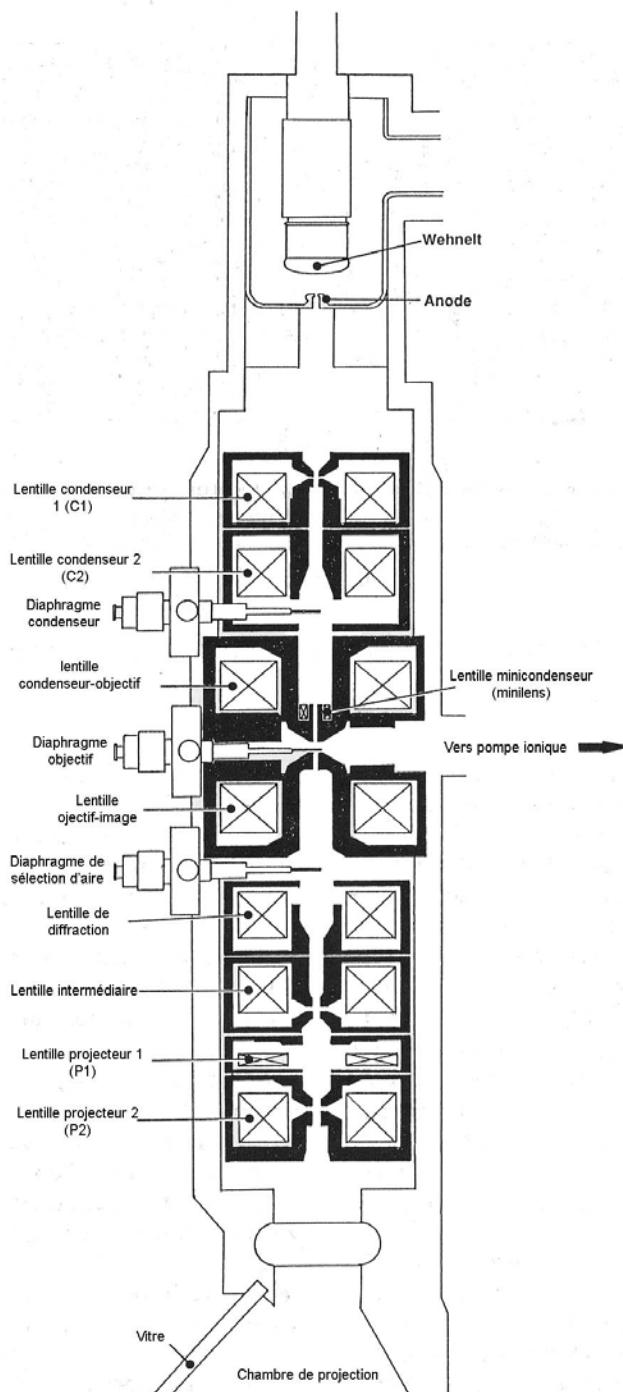


Figure AIV-2 : Schéma d'un microscope électronique en transmission

Annexe IV- Microscopie électronique

Dans le cas d'un canon à émission de champ FEG (Field Emission Gun), qui possède une brillance plus importante, les électrons sont extraits du filament par la force d'extraction du champ électrique existant entre le filament et l'anode, et un vide plus poussé est dans ce cas nécessaire. Le FEG consiste en un petit cristal de tungstène en forme d'aiguille porté à une tension d'extraction importante (2-7kV). Sous l'anode d'extraction du FEG, on trouve une lentille electrostatique (un champ électrique est utilisé pour focaliser les électrons). Dans les deux cas, un champ électrique accélère les électrons, qui poursuivent alors leur trajet dans le microscope. Les lentilles condenseur, puis le diaphragme condenseur, permettent un ajustement du faisceau avant sa rencontre avec l'échantillon. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons passent dans la lentille condenseur-objectif, puis dans le diaphragme objectif, situé dans le plan focal image. Le diaphragme de sélection d'aire, dans le plan image de la lentille objectif-image, permet de limiter la zone d'observation du diagramme de diffraction électronique. La lentille de diffraction permet d'imager sur l'écran du microscope soit le plan de diffraction, soit le plan image. Les lentilles projecteurs agrandissent l'image formée par la lentille objectif-image. L'impact des électrons est alors directement observable sur un écran fluorescent.

I.2. Modes d'imagerie

I.2.1. Mode en champ clair

L'écran est placé dans le plan image. Une image agrandie de l'objet est observée. Ce mode est le mode classique pour les observations des échantillons de nanoparticules métalliques présentés dans les chapitres précédents.

I.2.2. Mode diffraction

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons, cela en se plaçant dans le plan focal du faisceau (espace réciproque) et non plus dans le plan image. En changeant la tension dans les lentilles électro-magnétiques, la figure de diffraction peut être observée.

I.2.3. Mode en champ sombre

En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit « en champ sombre ». Selon l'orientation locale d'un cristal, soit celui-ci laisse passer les électrons en ligne droite, auquel cas on a un contraste clair, soit il dévie les électrons et l'on obtient un contraste sombre, ces différents cas étant liés aux conditions de diffraction plus ou moins prononcées.

I.2.4. Microscopie à haute résolution

La microscopie à haute résolution utilise simultanément un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés, provoquant une figure d'interférences. Cette figure d'interférence est une image du potentiel périodique créé par les atomes. Il est alors possible de visualiser directement l'organisation des atomes. Cependant, il ne s'agit pas de l'image des atomes, mais plutôt d'une projection du potentiel créé par ces atomes.

II. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

Le microscope électronique à balayage est composé de plusieurs parties présentées ici. De même que pour la microscopie en transmission, nous avons utilisé un dispositif dans lequel tout le système est sous un vide secondaire, pour limiter au maximum les déviations ou absorptions des électrons. Cependant il existe des techniques dites environnementales dans lesquelles le MEB est à pression atmosphérique.

Le faisceau électronique est généré par une source d'électrons, ou canon. Deux types de canons peuvent être distingués : le canon thermoélectronique et le canon à émission de champ (FEG). Nous n'avons dans ici utilisé qu'un canon à émission de champ qui fonctionne comme décrit précédemment.

Dans le cas du microscope à balayage, le canon, installé tout en haut dans la colonne, produit un faisceau d'électrons qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 4nm de diamètre, sur l'échantillon. Le faisceau balaie l'échantillon selon une trame rectangulaire. En dehors d'autres interactions avec l'échantillon, des électrons secondaires sont ainsi produits et collectés

Annexe IV- Microscopie électronique

par un détecteur conçu à cet effet et sont convertis en un signal qui est amplifié et utilisé pour moduler la brillance d'un tube cathodique (CRT). Ce dernier est également balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons au sein de la colonne. Il s'établit ainsi une correspondance entre la brillance d'un élément d'image sur le tube cathodique et le nombre d'électrons secondaires émis par un point de l'échantillon. C'est le rapport entre le format de l'écran du moniteur vidéo (CRT) et celui des zones balayées par l'échantillon qui détermine le grossissement. Ce dernier peut être amplifié si l'on réduit la surface de la zone de l'échantillon soumise au balayage. L'enregistrement s'effectue par photographie d'un écran séparé à haute résolution.

La figure AIV-3 décrit le fonctionnement d'un MEB.

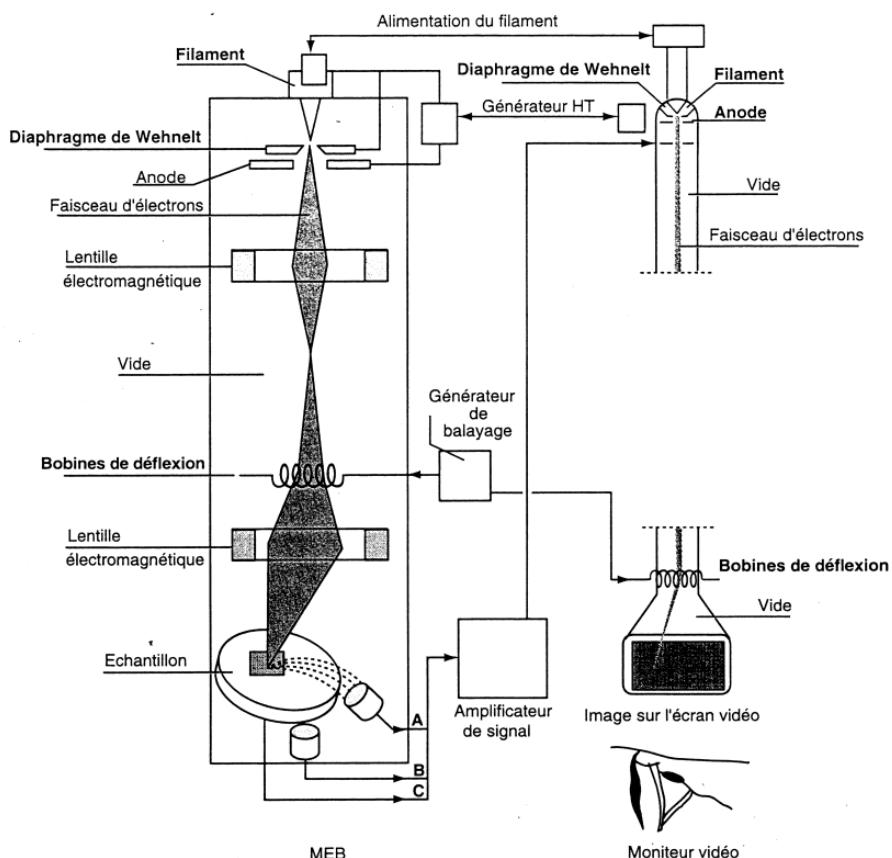


Figure AIV-3 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Céline Desvaux

*Synthesis and physical properties of millimetre-long iron/cobalt nanoparticles super-crystals:
on the way to integrated inductors.*

PhD discussion in Toulouse, Decembre, 13th 2006

Summary :

The development of portable communication devices raises the problem of integrating new small size, low consumption and high performance inductors. This requires thin film deposition of a high permeability soft magnetic material displaying a resonance frequency beyond the operating one. The synthesis of such a material was the goal of this work, carried out in partnership with Freescale semiconductors. Such properties can be obtained using a nanostructured material composed of monodisperse and organised particles ferromagnetic at room temperature. The controlled decomposition of organometallic precursors leads to the synthesis of iron/cobalt nanoparticles spontaneously organised in millimetre-long super-lattices which are totally characterized by magnetic (SQuID), structural (WAXS and EXAFS) and electronic microscopy (TEM, SEM-FEG, HRTEM) analyses. A further thermal treatment followed by a coating step of the particles allows the optimization of the magnetic and electric properties of the material. Furthermore, these super-crystals show interesting and new magnetotransport properties. The material obtained was finally validated for the application through RF measurements.

Key words :

Nanoparticles, super-crystals, core-shell, alloy, annealing, coating, deposition, synthesis organometallic chemistry, magnetoresistance, inductance, magnetism, structure, WAXS, EXAFS, SQuID, RF.

Céline Desvaux

Synthèse et propriétés physiques de super-cristaux millimétriques de nanoparticules de fer/cobalt : vers des inducteurs intégrés.

Thèse soutenue à Toulouse le 13 décembre 2006.

Résumé.

La fabrication d'inducteurs haute performance et basse consommation est nécessaire au développement de la téléphonie mobile. Ceci requiert le dépôt en couche mince d'un matériau magnétique doux présentant une perméabilité élevée et une fréquence de résonance au-delà de la fréquence d'utilisation. Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé en partenariat entre le LCC et Freescale Semiconductors et s'inscrit dans cette thématique. En effet, ces propriétés peuvent être obtenues grâce à un matériau nanostructuré constitué de particules ferromagnétiques à température ambiante, monodisperses et organisées en super-réseaux. La décomposition contrôlée de précurseurs organométalliques permet la synthèse d'un matériau constitué de nanoparticules de fer/cobalt spontanément organisées en super-cristaux millimétriques correspondant au matériau cible et totalement caractérisé grâce à des études en microscopie électronique (TEM, MEB-FEG, TEMHR), magnétiques (SQuID) et structurales (WAXS, EXAFS). Dans un deuxième temps, un traitement thermique suivi d'une phase d'enrobage des particules permet l'optimisation des propriétés magnétiques ($M_s=220 \text{ A.M}^2.\text{kg}_{\text{FeCo}}^{-1}= 90\%M_s$ massif), structurales (structure bcc du massif) et électriques (matériau rendu diélectrique grâce à la couche d'enrobage) du matériau. Enfin, des mesures de transport réalisées sur les super-cristaux montrent des comportements de blocage de Coulomb et un nouveau phénomène de magnétorésistance. La légitimité du matériau en tant qu'inducteur a été démontrée par une étude RF caractérisant le matériau lui-même et son influence sur l'inductance.

Mots clés :

Nanoparticules, super-cristaux, cœur-coquille, alliage, recuit, enrobage, dépôt, synthèse organométallique, magnétorésistance, inductance, magnétisme, structure, WAXS, EXAFS, SQuID, RF.