



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Nanophysique*

Présentée et soutenue par *Cyril Garnero*

Le 7 octobre 2016

Titre : *Synthèse organométallique de nanoparticules de FeCo pour l'intégration sur inductance*

JURY

Catherine Santini, rapporteur du jury, directrice de recherche, C2P2, Villeurbanne
Suzanne Giorgio, rapporteur du jury, professeure des universités, CINAM, Marseille
Patrice SIMON, professeur des universités, CIRIMAT, Toulouse
Benoît PICHON, maître de conférences, IPCMS, Strasbourg
Christian MENY, chargé de recherche, IPCMS, Strasbourg
Patrick POVEDA, ingénieur de recherche, ST Microelectronics, Tours
Lise-Marie LACROIX, maître de conférences, LPCNO, Toulouse
Bruno CHAUDRET, directeur de recherche, LPCNO, Toulouse

Ecole doctorale : *Sciences De la Matière*

Unité de recherche : *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215)*

Directeur(s) de Thèse : *Lise-Marie LACROIX et Bruno CHAUDRET*

Abréviations :

AP : Acide palmitique	H _K : Champ d'anisotropie magnétocristalline
ATG : Analyse thermogravimétrique	HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution (<i>High resolution transmission electron microscopy</i>)
B : Induction magnétique	ICP : Spectrométrie à plasma à couplage inductif (<i>Inductively coupled plasma spectrometry</i>)
c.c. : Cubique centré	K : Constante d'anisotropie
c.f.c. : Cubique face centré	K ₁ : Constante d'anisotropie magnétocristalline 1
CMF : Filtre à mode commun (<i>Common mode filter</i>)	K ₂ : Constante d'anisotropie magnétocristalline 2
Co : Cobalt	L : inductance
CoFe ₂ O ₄ : Ferrite de cobalt	M : Aimantation
CoNSi : Amidure de cobalt (II)	m : Masse
DRX : Diffraction des rayons X	M _R : aimantation rémanente
EDX : Analyse dispersive en énergie (<i>Energie Dispersive X-ray</i>)	Ms : Aimantation à saturation
EELS : Spectroscopie par perte d'énergies des électrons (<i>Energy electron loss spectroscopy</i>)	NPs : Nanoparticules
Fe : Fer	PDMS : Polydiméthylsiloxane
Fe ₃ O ₄ : Magnétite	RMN : Résonance magnétique nucléaire
FeCo : Alliage fer-cobalt	SEM : Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning electron microscopy</i>)
f _{FMR} : Fréquence de résonnance ferromagnétique	Si : Silicium
FIB : Sonde ionique focalisé (Focus Ion Beam)	STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage (<i>Scanning transmission electron microscopy</i>)
FP : Bouteille Fisher-Porter	TEM : Microscopie à transmission électronique (Transmission electron microscopy)
FeNSi : Amidure de fer (II)	THF : Tetrahydrofurane
H : Champ magnétique	VSM : Magnétomètre à échantillon vibrant (<i>Vibrating sample magnetometer</i>)
H ₂ : Dihydrogène	μ ₀ : Perméabilité du vide
HAADF : Imagerie en champ sombre annulaire à angle élevée (High-angle annular dark –field imaging)	μ _R : Perméabilité relative
HDA : hexadécylamine	μ' : Perméabilité réelle
h.c. : Hexagonal compacte	μ'' : Perméabilité imaginaire
H _a : Champ d'anisotropie	
H _C : Champ coercitif	
H _C ⁺ : Champ coercitif positif	
H _C ⁻ : Champ coercitif négatif	
H _D : Champ démagnétisant	
HDAHCl : Chlorure d'hexadécylamonium	
H _{ech} : Champ d'échange	

Introduction Générale

De nos jours, le développement rapide des télécommunications entraîne une forte tendance à la réduction de taille des dispositifs, tout en ajoutant de nouvelles fonctionnalités. Ceci implique de développer des systèmes fonctionnant sur des bandes de fréquences plus larges, sans augmentation de taille, ni de consommation d'énergie. Un effort considérable est donc fourni par l'industrie microélectronique pour produire des circuits hyperfréquences, véritables clés de voute des systèmes de télécommunications, qui fonctionnent de manière optimisée sur de larges gammes de fréquences (cf. Figure 1).

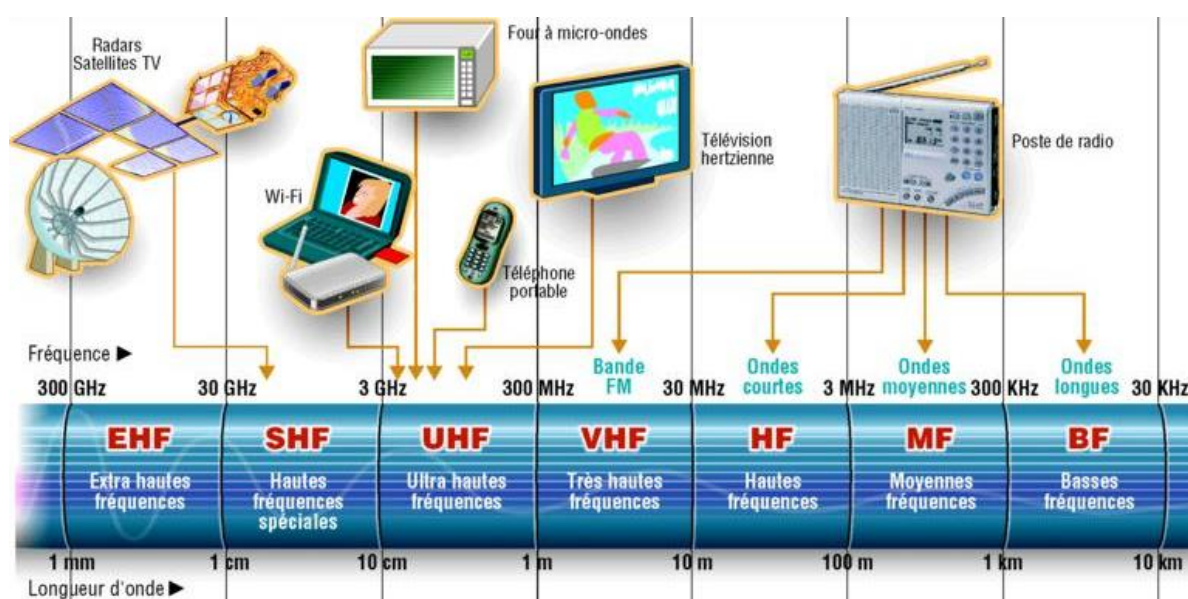


Figure 1 : Les gammes de fréquences et leur applications (Source : Les Echos)

L'apparition de la technologie sur silicium dans les années 1960-1970 s'est accompagnée des premiers circuits intégrés. Mais c'est seulement dans les années 1990, avec l'explosion du marché des appareils électroniques portables, que cette technologie sur silicium devient la méthode de prédilection pour la fabrication de composants à basse consommation et à haute fréquence. C'est ainsi que les circuits intégrés monolithiques hyperfréquences, qui consistent à regrouper tous les composants sur un même substrat, ont fait leur apparition. Ces derniers permettent d'assurer une meilleure reproductibilité, une fiabilité optimale et des performances élevées, pour un coût et un encombrement plus faibles.

Parmi les composants électroniques des circuits hyperfréquences, les filtres à mode commun sont essentiels en téléphonie mobile. En effet, dans notre environnement du « tout connecté », les perturbations électromagnétiques sont omniprésentes et les dispositifs

électroniques y sont sensibles. Ces filtres à mode commun permettent d'éliminer le bruit parasite des signaux électriques et donc d'améliorer la transmission entre un émetteur et un récepteur. Les circuits radiofréquences des téléphones portables, qui utilisent les hautes fréquences, imposent à ces filtres d'atteindre le domaine du GHz pour fonctionner de manière optimale (cf. Figure 1). Or, leurs propriétés dépendent principalement des composants passifs : les inductances planaires qui les composent. Ces inductances présentent des performances qui dépendent de la surface qu'elles occupent. Ainsi, si l'augmentation de la taille de l'inductance permettait d'augmenter les performances, cela irait néanmoins à l'encontre de la réduction de la taille des dispositifs recherchée aujourd'hui. La solution réside donc dans l'addition d'un matériau magnétique doux, qui permet d'augmenter significativement les propriétés inductives, ce, sans augmenter leur taille [Yamaguchi 1999]. Les matériaux magnétiques les plus utilisés pour ce type d'application sont les ferrites. Ces dernières sont en effet faciles à produire et ne nécessitent pas de précautions particulières de manipulation. Cependant, leurs propriétés magnétiques limitées en comparaison de celle des métaux, ont motivé des études sur de nouveaux matériaux. Ainsi les propriétés de couches minces métalliques [Gardner 2009] et de matériaux composites, constitués de grains métalliques micrométriques dispersés dans une matrice isolante [Kong 2013], ont été étudiées.

Le développement de nouveaux matériaux composites a bénéficié ces 20 dernières années, de l'essor fulgurant des synthèses de nanoparticules. Il est désormais possible d'accéder à une très grande variété de nanoparticules, de tailles de formes et de natures différentes, possédant des propriétés physiques optimisées. Parmi ce large panel, les nanoparticules magnétiques présentent un intérêt particulier pour des applications hautes fréquences. En effet, de par leur taille, ces nanoparticules subissent moins de pertes magnétiques que les particules micrométriques classiquement utilisées. Des travaux antérieurs, réalisés dans l'équipe, ont ainsi mis en évidence que l'utilisation de matériaux à base de nanoparticules magnétiques douces, permettait d'augmenter les propriétés des inductances planaires [Desvaux 2007-thèse].

Ce travail de thèse, axé sur l'élaboration d'un matériau magnétique composite pour une intégration sur inductance, s'inscrit dans le vaste projet TOURS 2015. Porté par l'industriel STMicroelectronics, le CEA et quinze laboratoires académiques, ce projet a été financé par le programme Investissements d'Avenir. Il a pour objectif le développement de composants nouveaux, destinés à la maîtrise avancée de l'énergie dans les dispositifs électroniques.

Il s'articule autour de trois axes:

- le développement de composants innovants pour la conversion de l'énergie utilisant de nouveaux matériaux semi-conducteurs
- le développement de composants passifs aux performances accrues et à très faibles pertes, grâce à l'emploi de nouveaux matériaux isolants. C'est dans cet axe que ces travaux de thèse s'inscrivent.
- l'intégration de micro-batteries et de circuits de récupération de l'énergie dans les composants électroniques.

L'objectif des travaux de recherche exposés dans ce mémoire consiste dans un premier temps à développer une synthèse chimique de nanoparticules de FeCo, de tailles, de formes et de compositions contrôlées. Ces nanoparticules doivent présenter les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage massif, directement après synthèse afin d'envisager des applications hautes fréquences. Une fois ces particules optimisées, elles doivent être ensuite, mises en forme dans un matériau composite isolant. La complexité réside ici dans l'optimisation de la formulation du composite qui doit comprendre une fraction métallique importante afin d'assurer une forte perméabilité et une fréquence de résonance ferromagnétique la plus élevée possible, tout en évitant la percolation électrique. Enfin, le matériau composite final devra être intégré sur des filtres à mode commun commerciaux, au travers d'ouvertures sub-millimétriques, afin de permettre une amélioration significative des propriétés des filtres.

Pour répondre à ces différents objectifs, ce manuscrit de thèse se divise en cinq chapitres. Le premier consiste à établir un cahier des charges du matériau composite à viser, grâce à la description des propriétés magnétiques RF et de la formation de matériau composite. Nous présentons ensuite les propriétés de l'alliage FeCo et nous rappelons rapidement les mécanismes de formation des nanoparticules en solution. Enfin, nous dressons un état de l'art des différentes méthodes d'obtention de nanoparticules de FeCo.

Le deuxième chapitre présente une étude paramétrée de la synthèse de nanoparticules de FeCo par voie organométallique, permettant d'obtenir des nanoparticules monodisperses de tailles, de formes et de compositions contrôlées. Après l'optimisation des paramètres de synthèse, nous aborderons les caractérisations chimiques, structurales et magnétiques des nanoparticules.

Le troisième chapitre aborde une étude approfondie de la répartition du fer et du cobalt, ainsi que de la structure précise de l'alliage, au sein des nanoparticules. Cette étude

repose sur des techniques de spectroscopie par pertes d'énergie des électrons (EELS), Mössbauer, par résonnance magnétique nucléaire (RMN) du ^{59}Co en champ nul et par diffraction des rayons X (DRX) en condition anormale.

Le quatrième chapitre présente l'élaboration de matériaux composites à base de nanoparticules de FeCo. Afin d'augmenter significativement les propriétés des inductances, nous avons envisagé une structure sandwich où l'inductance serait déposée sur un substrat de silicium poreux chargé de nanoparticules et recouverte par un composite époxy/nanoparticules. Nous aborderons donc l'étude de la formation de ces deux types de matériaux. Nous présenterons finalement les premiers résultats d'intégration de composites époxy/nanoparticules sur des filtres à mode commun.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur la formation d'objets originaux : des octapodes de FeCo. Après leur caractérisation chimique, structurale et morphologique, notamment grâce à la tomographie électronique, nous nous intéressons à leur mécanisme de formation. Nous présenterons ensuite les premiers résultats obtenus par holographie électronique concernant la configuration magnétique adoptée dans de tels objets 3D.

Ce manuscrit comporte également une partie expérimentale, où sont répertoriés les différents produits utilisés, ainsi que les protocoles de synthèse et de préparation des échantillons pour les caractérisations. Les différents appareils de caractérisations sont présentés. Des supports permettant d'expliquer certaines notions utilisées dans le manuscrit sont également disponibles dans les annexes.

Ces travaux de thèse ont été le fruit de nombreuses collaborations, avec le CEMES, le LCC, le centre de micro-caractérisation Raymond Castaing à Toulouse, l'INA de Saragosse, l'IPCMS à Strasbourg ainsi que le GREMAN et STMicroelectronics à Tours.

Travaux effectués dans le cadre de TOURS 2015, projet soutenu par le Programme de l'économie numérique des Investissements d'Avenir

Desvaux 2007-thèse : Céline Desvaux. Synthèse et propriétés physiques de super-cristaux millimétriques de nanoparticules de fer/cobalt : vers des inducteurs intégrés. Autre. Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2007. Français. <tel-00135842>

Gardner 2009 : D. S. Gardner, G. Schrom, F. Paillet, B. Jamieson, T. Karnik, et S. Borkar, « Review of On-Chip Inductor Structures With Magnetic Films », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, n° 10, p. 4760-4766, oct. 2009.

Kong 2013 : L. B. Kong, Z. W. Li, L. Liu, R. Huang, M. Abshinova, Z. H. Yang, C. B. Tang, P. K. Tan, C. R. Deng, et S. Matitsine, « Recent progress in some composite materials and structures for specific electromagnetic applications », *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, n° 4, p. 203-259, mai 2013

Yamaguchi 1999 : M. Yamaguchi, K. Suezawa, K. I. Arai, Y. Takahashi, S. Kikuchi, Y. Shimada, W. D. Li, S. Tanabe, et K. Ito, « Microfabrication and characteristics of magnetic thin-film inductors in the ultrahigh frequency region », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 11, p. 7919, 1999

Table des matières

Chapitre I.

1	Les filtres à mode commun.....	I.3
1.1	Principe	I.3
1.2	Modélisation d'un filtre CMF	I.4
1.3	Réponses fréquentielles d'un filtre CMF	I.5
1.4	Amélioration des propriétés des CMF.....	I.6
2	Les propriétés magnétiques en radio fréquences (RF)	I.8
2.1	Rappel sur le ferromagnétisme.....	I.9
2.2	Propriétés dynamiques.....	I.15
3	Choix du matériau composite nanoparticules/matrice isolante.....	I.19
3.1	Nanoparticules métalliques.....	I.19
3.2	Les matériaux composites magnétiques.....	I.22
3.3	Formation de matériaux composite.....	I.25
3.4	Intégration de matériaux composites à base de nanoparticules.....	I.28
4	Synthèse de nanoparticules magnétiques	I.31
4.1	Mécanisme général de la synthèse de nano-objets en solution	I.31
4.2	Les nanoparticules bimétalliques : l'alliage FeCo	I.34
5	Conclusion	I.45
	Références bibliographiques	I.46

Chapitre II.

1	Synthèse organométallique	II.2
2	Système AP/HDA : la fonction carboxylique	II.3
2.1	Influence du nombre d'équivalents d'acide palmitique	II.3
2.2	Influence de la concentration en précurseurs	II.5
2.3	Influence du temps de réaction.....	II.6
2.4	Ajustement de la composition des nanoparticules	II.7
2.5	Caractérisation structurale et magnétique	II.9
2.6	Conclusion sur le système AP/HDA.....	II.12
3	Système HDAHCl/HDA : la fonction chlorure d'ammonium.....	II.13
3.1	Influence des ligands.....	II.13
3.2	Introduction d'une période d'homogénéisation.....	II.16
3.3	Influence du temps de réaction : suivi cinétique.....	II.16
3.4	Optimisation de la période d'homogénéisation	II.18
3.5	Influence de la concentration en précurseurs	II.19
3.6	Ajustement de la composition des nanoparticules	II.20
3.7	Synthèse sous atmosphère d'argon	II.22
3.8	Caractérisation structurale et magnétique	II.23
3.9	Conclusion sur le système HDAHCl/HDA	II.26
4	Comparaison des deux systèmes de nanoparticules	II.27

5 Conclusion	II.27
Références bibliographiques	II.28

Chapitre III.

1 Etude par microscopie électronique à transmission	III.1
1.1 Microscopie électronique à haute résolution	III.2
1.2 Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS)	III.3
2 Etude par spectroscopie Mössbauer	III.9
2.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer	III.9
2.2 Nanoparticules issues du système HDAHCl/HDA	III.11
2.3 Nanoparticules issues du système AP/HDA	III.13
3 Etude par RMN en champ nul	III.15
3.1 Principe	III.15
3.2 Nanoparticules obtenues avec AP/HDA	III.18
3.3 Nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA	III.19
4 Suivi in situ par diffraction des rayons X de la mise en ordre de l'alliage FeCo	III.21
4.1 Mise en ordre des nanoparticules obtenues avec AP/HDA	III.22
4.2 Mise en ordre des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA	III.24
5 Discussion	III.26
5.1 L'influence de la fonction acide du ligand	III.26
5.2 L'influence de l'agent réducteur	III.28
Conclusion	III.29
Références bibliographiques	III.30

Chapitre IV.

1 Objectif et stratégie	IV.2
2 Le remplissage de silicium mésoporeux	IV.3
2.1 Les substrats de silicium mésoporeux	IV.3
2.2 Etude préliminaire	IV.4
2.3 Sélection d'une méthode d'imprégnation des pores	IV.9
2.4 Optimisation des paramètres d'imprégnation	IV.13
3 Immersion de nanoparticules dans une résine époxy	IV.17
3.1 Réalisation du composite	IV.17
3.2 Dispersion et protection des nanoparticules au sein des pastilles	IV.20
3.3 Mesures RF des pastilles de résine chargée et intégration sur les filtres	IV.25
4 Conclusion	IV.32
Références bibliographiques	IV.34

Chapitre V.

1 Les nanoparticules concaves	V.2
1.1 Les mécanismes de formation	V.3
2 Synthèse et caractérisations des octapodes de FeCo	V.7

2.1	Synthèse de nanoparticules de FeCo de forme complexe	V.7
2.2	Caractérisation des octapodes de FeCo	V.8
2.3	Suivi cinétique de la formation des octapodes	V.13
3	Etude de la configuration magnétique des octapodes	V.16
3.1	Principe de l'holographie électronique	V.17
3.2	Principe des simulations micro-magnétiques	V.19
3.3	Observations expérimentales	V.19
4	Conclusion	V.25
	Références bibliographiques	V.26

Conclusion Générale..... 1

Partie expérimentale..... 4

1	Généralités 6	
1.1	Conditionnement verrerie	6
1.2	Gaz utilisés	6
1.3	Origine des réactifs	6
2	Techniques de caractérisation	8
2.1	Microscopie électronique	8
2.2	Analyse structurale	10
2.3	Mesures magnétiques	12
2.4	Analyse thermogravimétriques	12
2.5	Analyse élémentaire	12
3	Synthèse 13	
3.1	Ligand HDAHCl	13
3.2	Nanoparticules avec AP/HDA (AP-50)	13
3.3	Nanoparticules avec HDAHCl/HDA (HDAHCl-50)	14
3.4	Octapodes de FeCo	17
4	Formation des matériaux composite	18
4.1	Substrat de silicium mésoporeux	18
4.2	Résine époxy	19

ANNEXES..... 21

Chapitre I.

Etat de l'art

Sommaire du chapitre 1 :

1	Les filtres à mode commun.....	I.3
1.1	Principe	I.3
1.2	Modélisation d'un filtre CMF	I.4
1.2.1	Impédances en mode différentiel	I.5
1.2.2	Impédances en mode commun	I.5
1.3	Réponses fréquentielles d'un filtre CMF	I.5
1.4	Amélioration des propriétés des CMF.....	I.6
2	Les propriétés magnétiques en radio fréquences (RF)	I.8
2.1	Rappel sur le ferromagnétisme.....	I.9
2.1.1	Les énergies magnétiques	I.9
2.1.2	Configuration magnétique et notion de taille critique	I.11
2.1.3	Les caractéristiques des matériaux ferromagnétiques.....	I.12
2.1.4	La perméabilité magnétique	I.13
2.2	Propriétés dynamiques.....	I.15
2.2.1	La perméabilité magnétique dynamique.....	I.15
2.2.2	La résonnance ferromagnétique.....	I.16
2.2.3	f_{FMR} vs μ_R : le compromis.....	I.17
2.2.4	Origine des pertes magnétiques.....	I.17
3	Choix du matériau composite nanoparticules/matrice isolante.....	I.19
3.1	Nanoparticules métalliques.....	I.19
3.1.1	Propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FeCo	I.20
3.1.2	Taille et morphologie des nanoparticules	I.21
3.2	Les matériaux composites magnétiques.....	I.22
3.2.1	Paramètres clés de la dispersion de nanoparticules dans une matrice....	I.22
3.2.1.1	Phénomène de dilution.....	I.22
3.2.1.2	L'importance de la fraction métallique	I.22
3.2.1.3	Organisation des nanoparticules dans la matrice	I.25

3.3	Formation de matériaux composite.....	I.25
3.3.1	Co-formation de la matrice et des nanoparticules.....	I.25
3.3.2	Formation séquentielle de la matrice et des nanoparticules	I.26
3.3.2.1	Remplissage d'un substrat poreux	I.26
3.3.2.2	Dispersion dans un polymère	I.27
3.4	Intégration de matériaux composites à base de nanoparticules.....	I.28
4	Synthèse de nanoparticules magnétiques	I.31
4.1	Mécanisme général de la synthèse de nano-objets en solution	I.31
4.1.1	Le mécanisme de nucléation/croissance.....	I.32
4.1.2	La stabilisation des nanoparticules en solution.....	I.32
4.2	Les nanoparticules bimétalliques : l'alliage FeCo	I.34
4.2.1	Méthodes de synthèse physiques	I.35
4.2.2	La réduction de sels métalliques	I.36
4.2.3	La méthode « polyols »	I.38
4.2.4	La synthèse hydrothermale	I.40
4.2.5	Décomposition par ultrasons.....	I.41
4.2.6	L'approche organométallique	I.42
5	Conclusion	I.45
	Références bibliographiques	I.46

L'objectif de ce chapitre est double :

- fournir les notions essentielles en microélectronique, magnétisme et synthèse chimique pour la compréhension de ce manuscrit
- justifier le choix des nanoparticules de FeCo comme briques de base pour la réalisation de matériaux composites en vue d'une intégration sur des filtres commerciaux.

Dans un premier temps, nous expliquerons ce qu'est un filtre à mode commun et comment il est possible d'en augmenter les performances. Puis, après un court rappel sur les notions de magnétisme, nous aborderons les propriétés dynamiques des matériaux ferromagnétiques. Ceci nous permettra de définir un cahier des charges pour notre matériau et nous présenterons alors les avantages de l'alliage FeCo sous forme de nanoparticules. Nous identifierons également les paramètres clés de la formation de matériaux composites à base de nanoparticules. Enfin, après un court rappel sur le mécanisme de formation des nanoparticules, nous présenterons les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de FeCo par voie chimique.

1 Les filtres à mode commun

1.1 Principe

Dans un appareil électronique, la transmission du signal entre un émetteur et un récepteur peut être effectuée sur un ou deux fils électriques. Lorsque les fréquences de fonctionnement sont supérieures à 300 MHz, la transmission sur deux fils électriques est privilégiée. Le signal reçu par le récepteur comporte l'information souhaitée, véhiculée via un signal différentiel. Cependant, il existe des perturbations électromagnétiques, transmises de manière similaire sur les deux lignes et que l'on nomme mode commun.

Afin d'éliminer ce signal parasite et ne récupérer que le signal différentiel qui contient l'information, des filtres à mode commun (CMF) sont utilisés (cf. Figure I.1). Les CMF sont typiquement constitués de deux inductances planaires L_1 et L_2 , de deux résistances internes R_1 et R_2 , et de deux capacités C_1 et C_2 . Le fonctionnement du filtre CMF repose sur une induction mutuelle M entre les inductances, qui définit un coefficient de couplage k :

$$k = \frac{M}{\sqrt{L_1 \times L_2}} \quad (Eq I.1)$$

Un coefficient de couplage proche de 1 est classiquement observé dans les CMF. Si nous supposons de plus que $L_1 \approx L_2 = L$ alors nous pouvons écrire la relation :

$$M = k \times \sqrt{L_1 \times L_2} \approx L \quad (\text{Eq I.2})$$

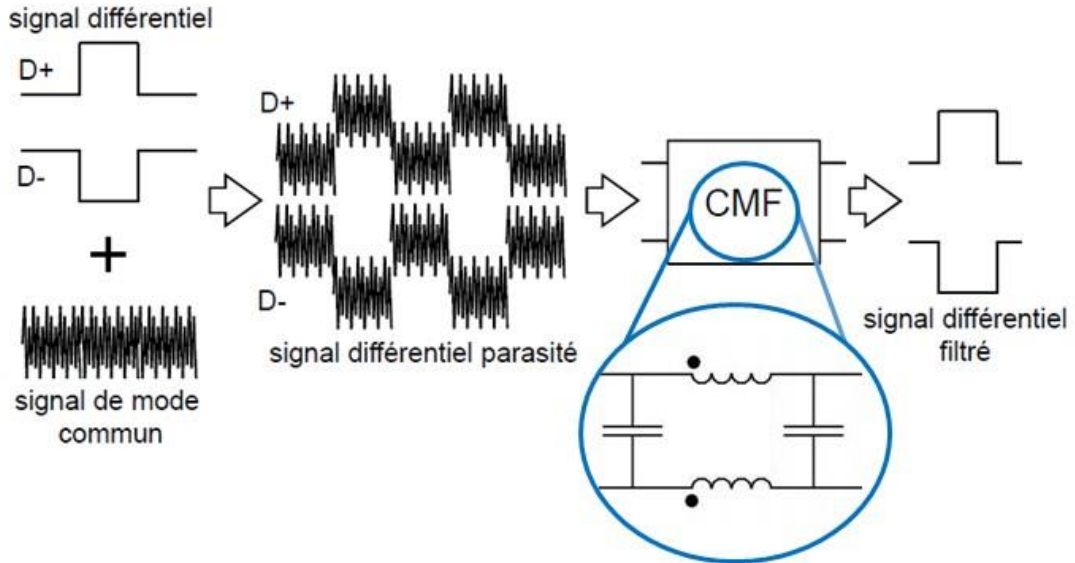


Figure I.1: Principe d'un filtre à mode commun

1.2 Modélisation d'un filtre CMF

Considérons que l'inductance 1 est parcourue par le courant i_1 et l'inductance 2 par le courant i_2 (cf. Figure I.2).

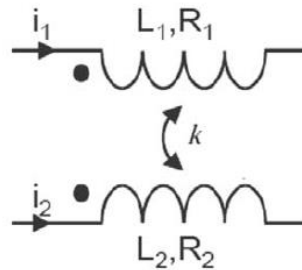


Figure I.2: Inductances dans un filtre à mode commun

Les impédances Z_1 et Z_2 des inductances 1 et 2 sont obtenues en sommant les contributions réelles, dues à la résistance interne, et imaginaires, dues aux impédances propres et mutuelles :

$$Z_1 = R_1 + j\omega L_1 + j\omega M \times \frac{i_2}{i_1} \quad (\text{Eq I.3})$$

$$Z_2 = R_2 + j\omega L_2 + j\omega M \times \frac{i_1}{i_2} \quad (\text{Eq I.4})$$

où ω est la pulsation. Ces expressions pourront se simplifier au vu de l'équation I.2 suivant le mode considéré.

1.2.1 Impédances en mode différentiel

Le mode différentiel est caractérisée par $i_2 = -i_1$, les impédances sont alors décrites par les équations :

$$Z_1 = R_1 + j\omega(L_1 - M) \approx R_1 \quad (Eq\ I.5)$$

$$Z_2 = R_2 + j\omega(L_2 - M) \approx R_2 \quad (Eq\ I.6)$$

L'impédance perçue par le signal en mode différentiel est donc proportionnelle à la résistance du circuit. En microélectronique, les résistances R_1 et R_2 sont typiquement inférieures à 5 Ω .

1.2.2 Impédances en mode commun

Le mode commun est caractérisé par un signal transmis de manière similaire sur les deux voies, c'est à dire $i_2 = i_1$. L'expression des impédances devient alors :

$$Z_1 = R_1 + j\omega(L_1 + M) \approx R_1 + j\omega \times 2L \quad (Eq\ I.7)$$

$$Z_2 = R_2 + j\omega(L_2 + M) \approx R_2 + j\omega \times 2L \quad (Eq\ I.8)$$

L'impédance, à haute fréquence, est donc proportionnelle à deux fois la valeur de l'inductance propre. Dans les CMF commerciaux, la valeur des inductances est de l'ordre de la dizaine de nano Henry (typiquement 50-100 nH).

1.3 Réponses fréquentielles d'un filtre CMF

La Figure I.3 présente la réponse en fréquence d'un filtre à mode commun. En mode différentiel, la transmission du signal doit être possible avec une faible atténuation, c'est-à-dire un taux de réjection inférieur à -3 dB, sur une large bande passante (matérialisée en vert). Dans l'exemple présenté, la limite supérieure de la bande passante est de 5,8 GHz.

En mode commun, l'objectif est de rejeter le signal parasite dans une gamme de fréquences donnée (zone rouge). Dans cet exemple, le taux de réjection du mode commun est de -35 dB, centré sur 1,9 GHz. En fonction de l'application, la fréquence du signal à rejeter n'est pas la même. Pour un filtre utilisé en téléphonie mobile, la fréquence de réjection doit être centrée sur 900 MHz. En revanche, dans le cas d'un filtre sur une connexion USB 3.0, le pic de réjection est plus large et centré sur 1,3 GHz.

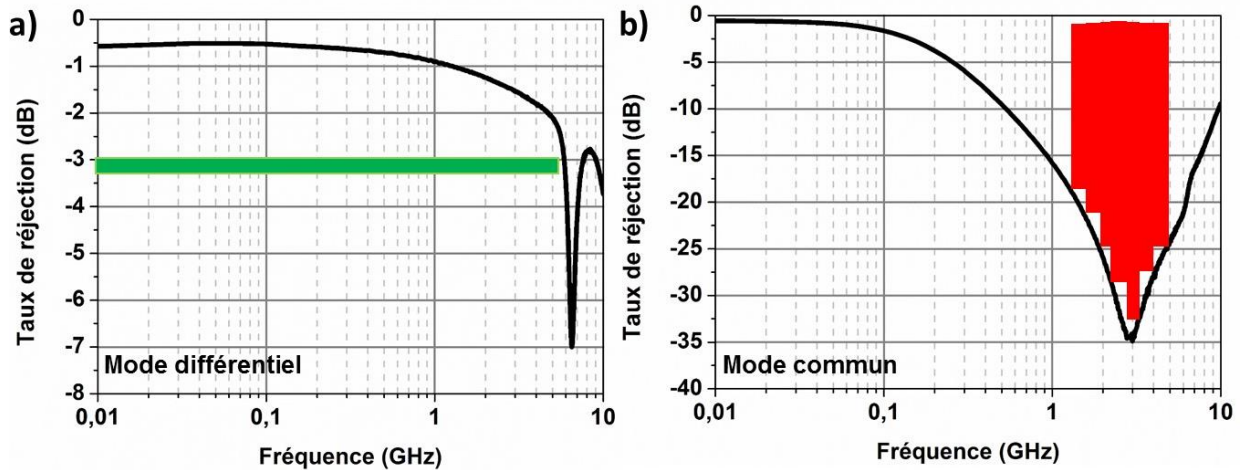


Figure 1.3: Réponse en fréquence d'un filtre à mode commun a) en mode différentiel et b) en mode commun

1.4 Amélioration des propriétés des CMF

D'après les expressions des impédances présentées ci-dessus, la résistance interne du dispositif doit être diminuée pour favoriser la transmission du signal différentiel, tandis que les valeurs d'inductance doivent être élevées pour rejeter au maximum le signal commun.

La résistance interne (R) du dispositif est donnée par la relation :

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (\text{Eq 1.9})$$

avec l et S la longueur et la section du bobinage choisi et ρ la résistivité du matériau. En microélectronique, le matériau de choix est le cuivre qui présente une très faible résistivité linéique ($\rho_{\text{cuivre}} = 17 \times 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$).

Au vu de l'équation 1.9, la diminution de la résistance peut passer par :

- l'augmentation de la section S , en choisissant des lignes de cuivre plus épaisses, mais cette solution implique des problèmes de coût et d'intégration.
- la diminution de la longueur l et donc du nombre de spires, cette approche est souvent privilégiée.

Dans notre cas, les inductances utilisées pour la réalisation de filtres à mode commun sont des inductances planaires, consistant en un enroulement concentrique en forme de spirale d'une ligne de cuivre (cf. Figure 1.4).

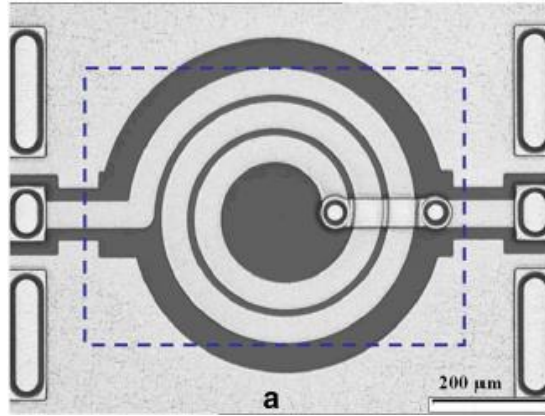


Figure 1.4 : Image d'une inductance planaire (figure adaptée de [Capelle 2012])

La valeur d'une telle inductance peut être décrite par la formule modifiée de Wheeler [Mohan 1999] selon la relation :

$$L_0 = C_1 \mu_0 \frac{n^2 d_{moy}}{1 + C_2 \rho} \quad (Eq 1.10)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, C_1 et C_2 des coefficients dépendant de la forme des spires, n le nombre de spires, d_{moy} le diamètre moyen de la spirale ($d_{moy} = (d_{in} + d_{out})/2$) et ρ le taux de remplissage ($\rho = (d_{out} - d_{in})/(d_{out} + d_{in})$), d_{in} et d_{out} étant respectivement le diamètre intérieur et extérieur de l'inductance (cf. Figure 1.5).

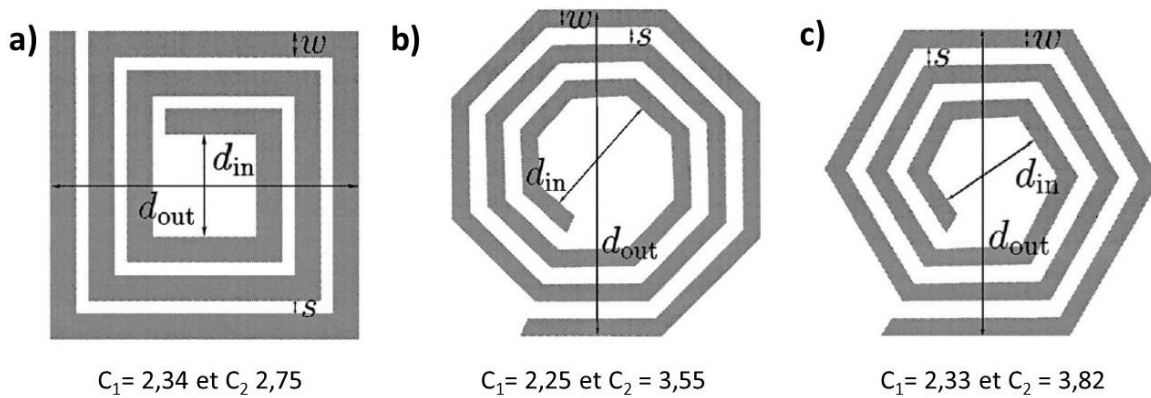


Figure 1.5 : Différents types d'architecture d'inductances planaires avec d_{in} le diamètre intérieur, d_{out} le diamètre extérieur, w la largeur de la spire et s la distance entre les spires, C_1 et C_2 les coefficients dépendant de la forme des spires (figure adaptée de [Mohan 1999])

La valeur de l'inductance étant proportionnelle au carré du nombre de spires, la diminution de la longueur de la ligne de cuivre, i.e. du nombre de spires, entraîne donc une diminution significative de la valeur d'inductance, contradictoire avec le rejet du mode commun. Cependant, cette diminution peut être compensée par la présence d'un matériau ferromagnétique à forte perméabilité au voisinage du dispositif inductif. La valeur de l'inductance propre L_0 est alors augmentée pour atteindre L_{mag} :

$$L_{mag} \approx L_0 \times f(\mu_R, e_{mag}, gap, architecture) \quad (Eq\ I.11)$$

La fonction traduisant l'augmentation des propriétés dépend de la perméabilité magnétique relative (μ_r) du matériau en contact, de son épaisseur (e_{mag}), de la distance entre ce dernier et l'inductance (gap) et de l'architecture de l'inductance (cf. Figure I.6) [Couderc 2006-thèse].

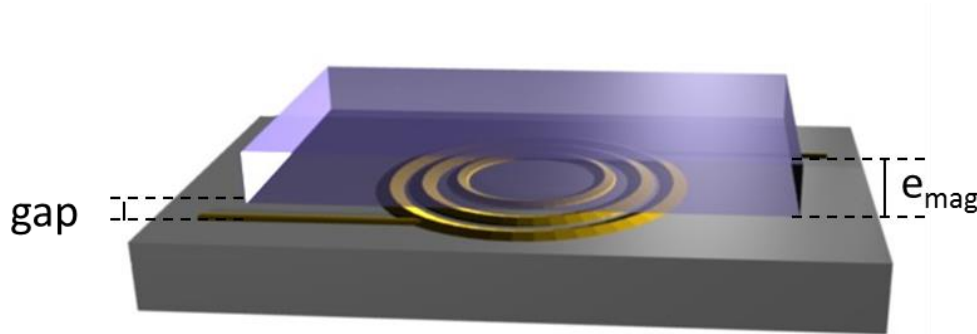


Figure I.6: Représentation schématique d'un matériau ferromagnétique sur une inductance planaire avec gap la distance entre l'inductance et le matériau et e_{mag} l'épaisseur du matériau magnétique

L'intégration d'un matériau ferromagnétique possédant une forte perméabilité permet donc i) de réduire la taille des inductances pour favoriser le signal différentiel, et/ou ii) de favoriser le rejet du mode commun pour une taille d'inductance donnée. Les filtres à mode commun étant des composants essentiels en télécommunication, l'intégration d'un matériau ferromagnétique à leur surface est un enjeu majeur en microélectronique. Afin que cette intégration soit efficace, le matériau ferromagnétique doit présenter une perméabilité magnétique élevée et ce, jusqu'aux hautes fréquences.

2 Les propriétés magnétiques en radio fréquences (RF)

Nous nous intéressons donc aux propriétés RF des matériaux ferromagnétiques afin de comprendre quels sont les paramètres à prendre en compte pour l'intégration d'un matériau magnétique sur des inductances.

Tout d'abord, nous devons rappeler quelques notions du ferromagnétisme, puis nous aborderons leurs propriétés dynamiques. Cette section s'inspire du livre *Introduction to magnetic materials* de B.D. Cullity et C.D. Graham, édité en 2009 par Wiley et IEEE Press et du livre *Magnetism and magnetic materials* de J. M. D. Coey, édité en 2009 par Cambridge University Press.

2.1 Rappel sur le ferromagnétisme

Nous détaillerons ici les différentes contributions énergétiques présentes au sein d'un matériau ferromagnétique et les configurations magnétiques qui en découlent. Enfin, nous rappellerons ce qu'est la perméabilité magnétique.

2.1.1 Les énergies magnétiques

Le ferromagnétisme est un ordre magnétique où les moments magnétiques portés par les atomes sont colinéaires et orientés dans le même sens (configuration parallèle). Cet ordre magnétique résulte d'une somme de diverses contributions énergétiques, à savoir :

(i) l'énergie d'échange, qui tend à aligner les moments magnétiques dans le matériau. Cette énergie, notée E_{ech} , fait interagir les moments magnétiques sur de courtes distances. Elle est caractérisée par une constante d'échange J .

(ii) l'énergie d'anisotropie magnétocristalline, qui tend à aligner les moments magnétiques selon les axes cristallographiques du matériau. Il en découle des directions privilégiées appelées axes de facile aimantation. La direction de ces axes n'est pas la même selon la symétrie du réseau cristallin et le signe de la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 . Par exemple, le fer (c.c.) présente des axes de facile aimantation selon les directions $\{100\}$ grâce à une constante K_1 positive. En revanche, le nickel (c.f.c.) présente des axes de facile aimantation selon les directions $\{111\}$ du fait de sa constante négative. Quant au cobalt (h.c.p.) de symétrie hexagonale, il possède une anisotropie uniaxiale selon la direction (0001) (cf. Figure I.7).

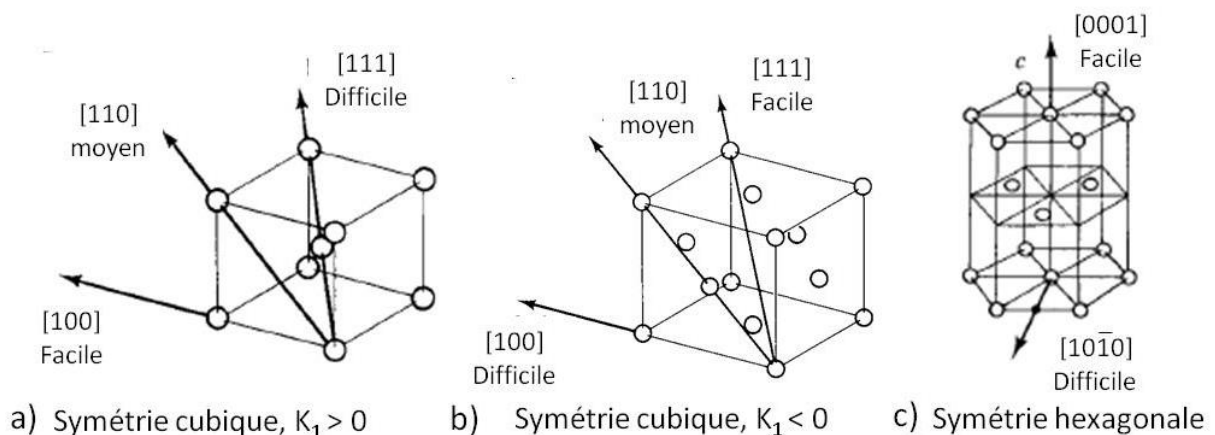


Figure I.7 : Représentation schématique des axes de facile et difficile aimantation pour a) la symétrie cubique, $K_1 > 0$, b) la symétrie cubique, $K_1 < 0$ et c) la symétrie hexagonale (figures adaptées de [Cullity 2009])

L'anisotropie magnétocristalline peut agir comme un champ magnétique interne au matériau. On définit alors le champ d'anisotropie magnétocristalline (H_K) qui a pour orientation les axes de facile aimantation et pour intensité celle du champ magnétique nécessaire pour écarter l'aimantation de sa direction privilégiée. Pour les matériaux de symétrie cubique, ce champ s'exprime par :

$$H_K = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad \text{pour } K_1 > 0 \quad (\text{Eq I.12})$$

$$H_K = \frac{-4(3K_1 + K_2)}{9\mu_0 M_S} \quad \text{pour } K_1 < 0 \quad (\text{Eq I.13})$$

où M_S est l'aimantation à saturation du matériau, K_1 et K_2 les constantes d'anisotropie magnétocristalline des directions privilégiées et μ_0 la perméabilité du vide.

(iii) l'énergie d'anisotropie de forme, qui provient de l'interaction dipolaire entre l'aimantation et le champ démagnétisant. Dans un matériau aimanté avec une aimantation M , il existe un champ interne au matériau, appelé champ démagnétisant, qui va s'opposer à l'aimantation, permettant de refermer la boucle de flux magnétique (cf. Figure I.8). Contrairement à l'énergie d'échange, elle fait interagir les moments magnétiques sur de longues distances. Le champ démagnétisant s'exprime par :

$$\vec{H_D} = -\vec{N}\vec{M} \quad (\text{Eq I.14})$$

où M est l'aimantation du matériau et N le coefficient de champ démagnétisant sous forme de tenseur. Ce coefficient dépend de la forme du matériau et peut être décrit par trois coefficients démagnétisants N_x , N_y , et N_z dont la somme est égale à 1.

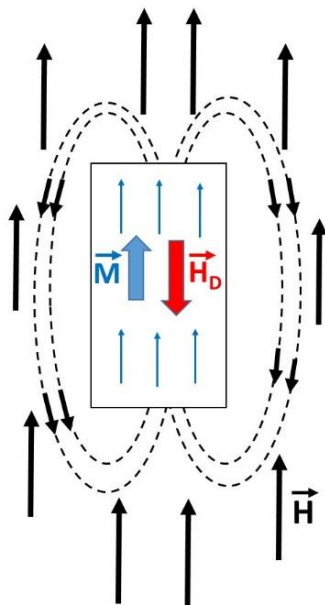


Figure I.8 : Représentation schématique du champ démagnétisant dans un matériau avec H le champ appliqué, M l'aimantation du matériau et H_D le champ démagnétisant

(iv) l'énergie d'anisotropie de surface, qui a pour origine la rupture de symétrie des atomes de surface du matériau. Toutefois, cette anisotropie peut être négligée par rapport à l'anisotropie magnétocristalline dans le cas des métaux de transition 3d pour des tailles de l'ordre de 10 nm.

Au final, l'énergie totale peut donc s'écrire sous la forme :

$$E_{Totale} = E_{Echange} + E_K + E_{Dip} \quad (Eq\ I.15)$$

2.1.2 Configuration magnétique et notion de taille critique

Au sein d'un matériau ferromagnétique, il existe donc une compétition entre l'énergie magnétocristalline, l'énergie dipolaire et l'énergie d'échange. La configuration magnétique adoptée permettra de minimiser l'énergie totale.

Pour des grandes tailles, cette compétition donne lieu à la formation de domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss, dans lesquels tous les moments sont parallèles. Ces domaines sont séparés par des parois de domaines (cf. Figure I.9). Lorsque la taille du matériau est réduite en dessous d'une taille critique, la présence d'un seul domaine magnétique peut devenir énergétiquement plus favorable. Cette taille critique dépend des paramètres intrinsèques du matériau [Skomski 2003] :

$$D_C = \frac{72\sqrt{JK_1}}{\mu_0 M_S^2} \quad (Eq\ I.16)$$

avec J la constante d'échange, K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline et M_S l'aimantation à saturation.

La transition entre configuration monodomaine et multidomaine peut être progressive et implique une configuration intermédiaire : la configuration vortex. La taille des nanoparticules reste trop faible pour faire apparaître des domaines magnétiques, mais les interactions dipolaires sont suffisamment fortes pour former une boucle de flux. Les moments en périphérie forment alors une spirale, tandis que les moments au cœur du vortex basculent hors du plan. De telles configurations ont récemment été observées par Gatel et al., dans des cubes de fer de 25 à 27 nm [Gatel 2015].

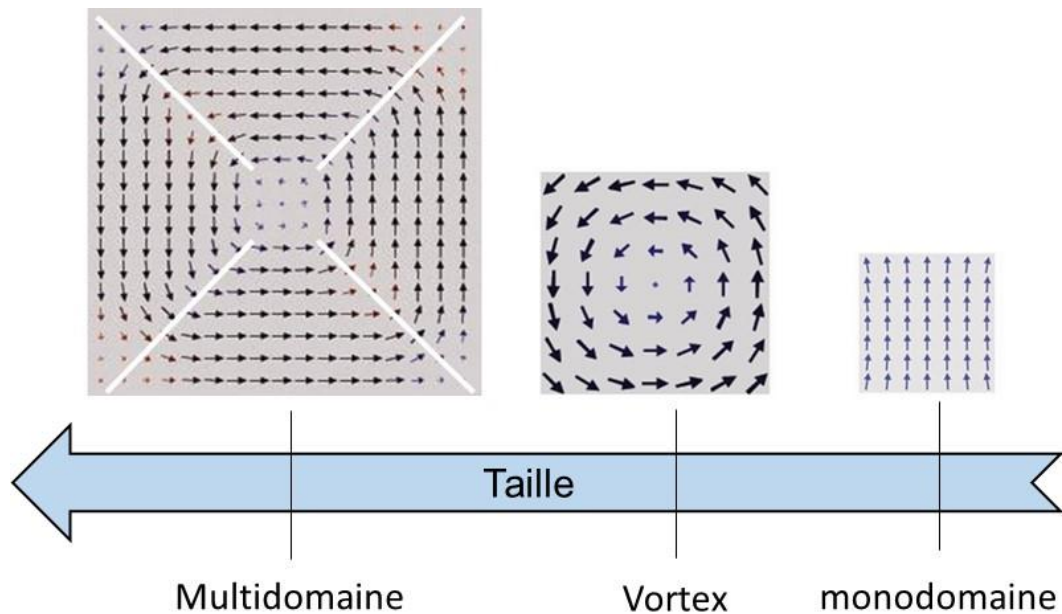


Figure I.9 : Représentation schématisée de la configuration de domaines d'une nanoparticule en fonction de sa taille

2.1.3 Les caractéristiques des matériaux ferromagnétiques

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est placé dans un champ magnétique, son aimantation évolue en fonction du champ appliqué et décrit un cycle d'hystérésis (cf. Figure I.10a). Nous pouvons alors identifier certaines caractéristiques magnétiques de ce matériau :

- l'aimantation à saturation (M_s), correspondant à l'aimantation maximale, i.e. tous les moments sont parfaitement parallèles au champ magnétique
- l'aimantation à rémanence (M_r), correspondant à l'aimantation à champ nul
- le champ coercitif (H_c), correspondant à la valeur du champ à appliquer pour que l'aimantation s'annule.

Des nanoparticules monodomaines peuvent présenter un comportement superparamagnétique, c'est-à-dire que leurs moments magnétiques peuvent fluctuer spontanément sous l'effet de l'agitation thermique (voir Annexe 2). Le cycle d'aimantation mesuré est alors réversible, l'aimantation à rémanence et le champ coercitif sont nuls (cf. Figure I.10b).

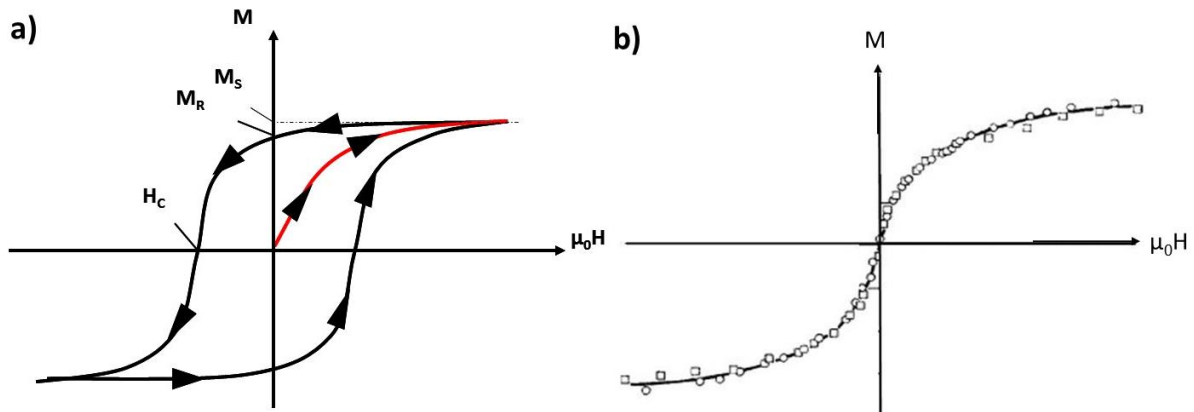


Figure I.10: a) Cycle d'aimantation d'un matériau ferromagnétique avec en rouge la courbe de première aimantation, M_s et M_r sont respectivement l'aimantation à saturation et à rémanence et H_c est le champ coercitif et b) Courbe d'aimantation d'une assemblée de nanoparticules superparamagnétiques.

2.1.4 La perméabilité magnétique

La perméabilité magnétique, paramètre essentiel pour l'augmentation des propriétés d'inductances, représente la capacité d'un matériau à canaliser le flux magnétique. Dans un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique, la densité de flux magnétique à l'intérieur du matériau, aussi appelée induction magnétique (B), est définie par :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{Eq I. 17})$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, H est le champ magnétique appliqué et M l'aimantation du matériau (cf. Figure I.11). On définit la perméabilité magnétique relative par la relation :

$$\mu_R = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{Eq I. 18})$$

où μ est la perméabilité magnétique absolue. La perméabilité magnétique relative est reliée à la susceptibilité magnétique (χ) qui définit la capacité d'un matériau à s'aimanter ($\chi = \frac{dM}{dH}$) par la relation :

$$\mu_R = 1 + \chi \quad (\text{Eq I. 19})$$

La densité de flux magnétique (cf. Figure I.11) peut alors s'écrire par :

$$B = \mu_0\mu_R H \quad (\text{Eq. 20})$$

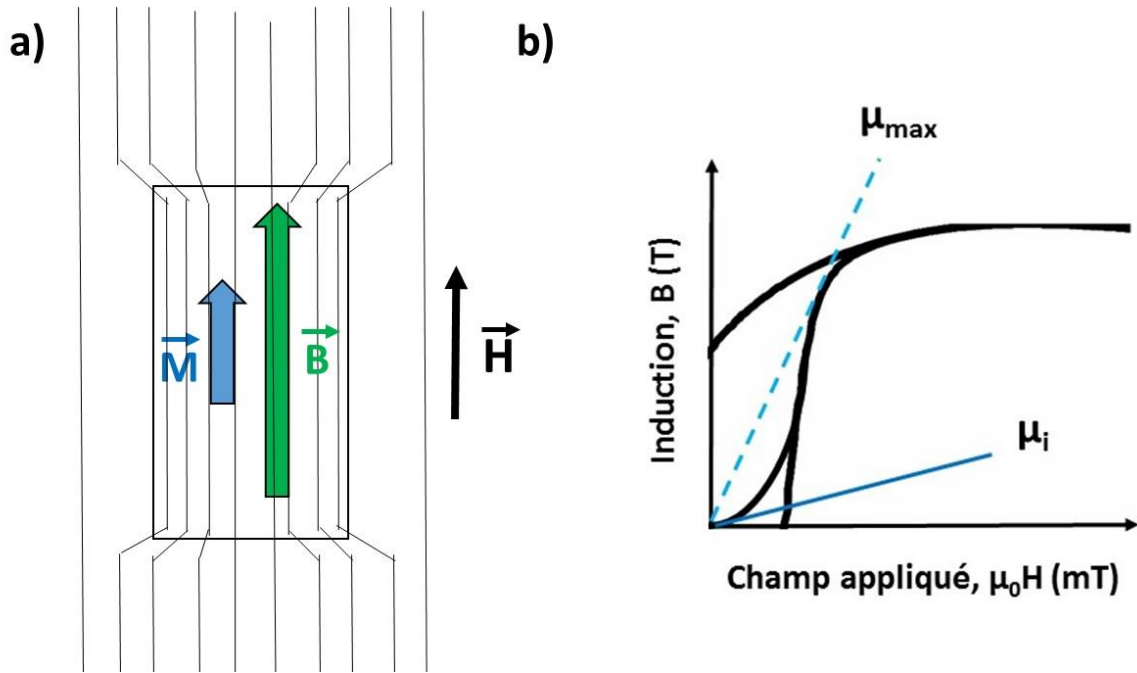


Figure I.11 : a) Représentation schématique de la densité de flux magnétique dans un matériau ferromagnétique plongé dans un champ H et b) premier quadrant de la courbe d'hystérésis $B(H)$ dans un matériau ferromagnétique doux, avec $\mu_{\max}$, la perméabilité maximale et μ_i la perméabilité initiale

La perméabilité magnétique relative d'un matériau ferromagnétique, avec $\mu_R \sim \mu_{\max}$, peut être donnée par l'expression :

$$\mu_R = \frac{M_S}{H_a} + 1 \quad (\text{Eq I. 21})$$

où M_S est l'aimantation à saturation et H_a est le champ d'anisotropie, principalement issu de la contribution magnétocristalline. D'après les équations Eq I.12 et I.13, la perméabilité magnétique relative peut donc être exprimée, pour une anisotropie cubique, par :

$$\mu_R = \frac{M_S^2}{2K_1} + 1 \quad \text{pour } K_1 > 0 \quad (\text{Eq I. 22})$$

$$\mu_R = 1 - \frac{3M_S^2}{4K_1} \quad \text{pour } K_1 < 0 \text{ et } K_2 = 0 \quad (\text{Eq I. 23})$$

Pour maximiser la perméabilité et améliorer les propriétés de l'inductance, le matériau ferromagnétique doit donc présenter une forte aimantation à saturation (M_S) et une faible constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 , i.e. le matériau doit être doux.

2.2 Propriétés dynamiques

Prenons une nanoparticule de configuration monodomaine présentant une anisotropie uniaxiale ($K_u > 0$) ou cubique ($K_1 > 0$). En l'absence d'un champ extérieur, la position d'équilibre est définie par le champ d'anisotropie H_a , qui maintient l'aimantation parallèle (cf. Figure I.12a).

Lorsque cette nanoparticule est soumise à un champ magnétique alternatif, $h = h_0 e^{i\omega t}$, de faible amplitude et de pulsation ω , perpendiculaire au champ d'anisotropie, son aimantation va subir une précession autour de sa position d'équilibre (cf. Figure I.12b).

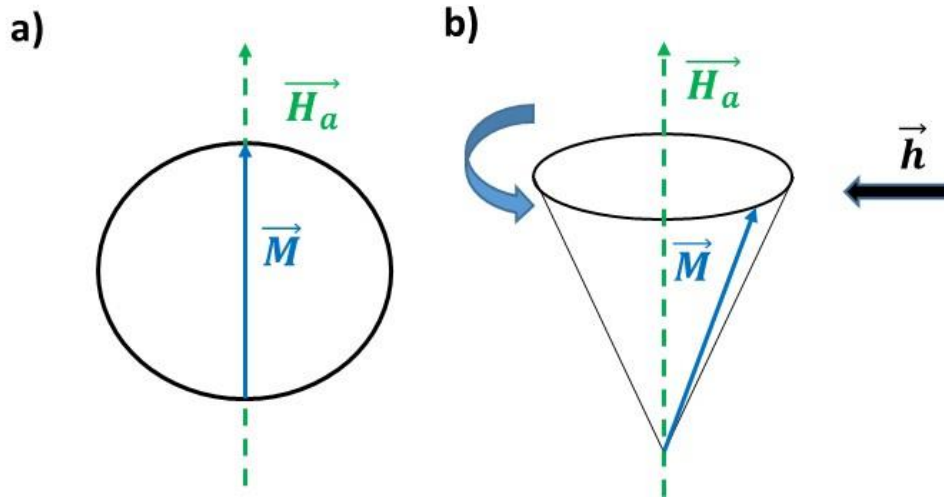


Figure I.12 : Représentation schématique a) de l'aimantation d'une nanoparticule uniaxiale dans sa position d'équilibre et b) de la précession de l'aimantation M , sans amortissement, autour de sa position d'équilibre H_a provoquée par l'application du champ alternatif h

Cette précession peut être décrite par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (1935) :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{H}_a) - \frac{\alpha}{M_S^2} (\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_a)) \quad (\text{Eq I. 24})$$

où γ est le rapport gyromagnétique et α représente un facteur d'amortissement.

2.2.1 La perméabilité magnétique dynamique

Sous l'influence de ce champ alternatif, l'induction de flux magnétique va également subir cette précession dans le matériau. L'induction est alors définie par $b = b_0 e^{i(\omega t - \delta)}$, où δ représente le retard de phases entre b et h . L'expression de la perméabilité magnétique s'écrit :

$$\mu(\omega) = \mu'(\omega) - j\mu''(\omega) \quad (\text{Eq I. 25})$$

où μ' et μ'' représentent respectivement la perméabilité et les pertes magnétiques dynamiques et peuvent être exprimées par :

$$\mu' = \frac{b_0}{h_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad \mu'' = \frac{b_0}{h_0} \sin \delta \quad (\text{Eq I.26})$$

2.2.2 La résonance ferromagnétique

Lorsque la pulsation du champ alternatif est identique à celle de la précession de l'aimantation, il y a résonance. Les pertes magnétiques, représentées par μ'' , deviennent alors maximales et le matériau absorbe une partie de l'énergie du champ RF, tandis que la perméabilité du matériau μ' chute (cf. Figure I.13). Cette pulsation permet de définir la fréquence de résonance ferromagnétique ($f_{RFM} = \omega/2\pi$), que nous considérons comme une fréquence de coupure. Dans le cadre de notre application, cette fréquence doit être la plus élevée possible pour que les inductances du filtre à mode commun puissent fonctionner jusqu'à hautes fréquences (> GHz).

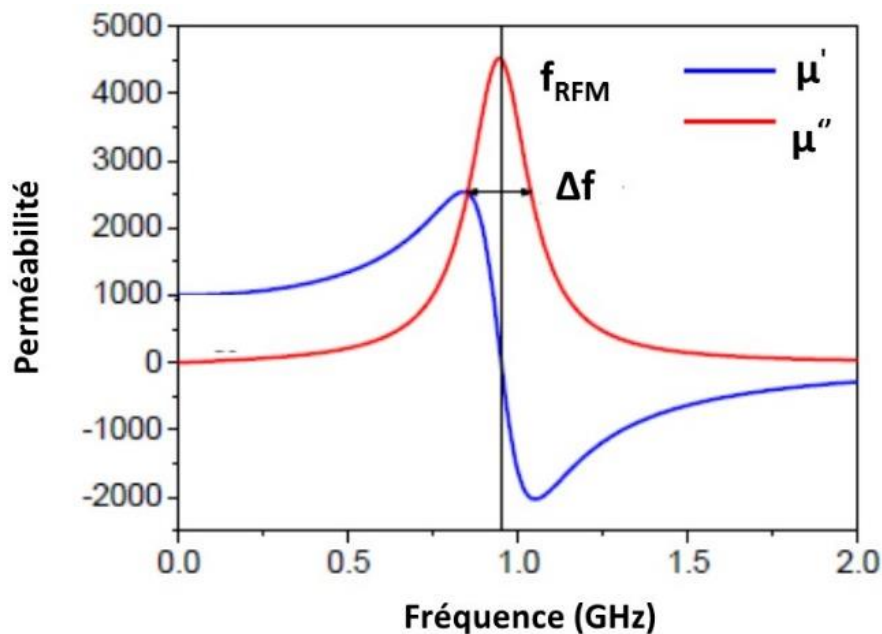


Figure I.13 : Illustration des parties réelles (μ') et imaginaires (μ'') de la perméabilité magnétique au niveau de la fréquence de résonance ferromagnétique (f_{RFM}). Δf est la largeur à mi-hauteur du pic de μ'' .

La résolution de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (cf. Eq I.24) permet de déterminer la fréquence de résonance ferromagnétique. Cette résolution nécessite de supposer l'absence d'amortissements et un mouvement uniforme de l'aimantation.

Dans le cas d'un matériau présentant une symétrie cubique avec $K_1 > 0$, la fréquence de résonance ferromagnétique est définie, d'après la loi de Kittel, par :

$$f_{RFM} = \frac{\mu_0 \gamma}{2\pi} \sqrt{\left[\frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - (N_y - N_z)M \right] \left[\frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - (N_x - N_z)M \right]} \quad (Eq I.27)$$

où N_x , N_y et N_z sont les coefficients démagnétisants dans les trois directions de l'espace.

La fréquence de résonnance ferromagnétique dépend donc du choix du matériau de par son anisotropie magnétocristalline (K_1) et de son aimantation à saturation (M_s), mais elle dépend aussi de la forme des nanoparticules, via les coefficients démagnétisants. Dans le cas d'une particule sphérique, $N_x = N_y = N_z = 1/3$, la relation de Kittel se simplifie alors suivant :

$$f_{RFM} = \frac{\gamma K_1}{\pi M_s} \quad (Eq I.28)$$

2.2.3 f_{FMR} vs μ_R : le compromis

L'optimisation de la perméabilité magnétique et de la fréquence de résonnance ferromagnétique donnera lieu à un compromis. En effet, pour augmenter μ_R , il est nécessaire d'avoir un matériau présentant une faible anisotropie K_1 et une forte aimantation à saturation M_s , alors que l'augmentation de la fréquence de résonnance ferromagnétique (f_{FMR}) implique l'inverse.

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique possédant une anisotropie positive, ce compromis est représenté par la relation de Snoeck :

$$(\mu_R - 1)f_{RFM} = \frac{\gamma M_s}{2\pi} \quad (Eq I.29)$$

Cependant, étant donné la dépendance en M_s^2 de l'expression de la perméabilité magnétique (Eq. 22), il est préférable de privilégier un matériau avec une forte aimantation à saturation.

2.2.4 Origine des pertes magnétiques

Les pertes subies par un matériau ferromagnétique soumis à un champ RF ont différentes origines. La première provient du phénomène d'induction électromagnétique. En effet, la variation du champ magnétique dans un matériau induit un champ électrique qui crée des boucles de courants. Ces courants, appelés courants de Foucault, circulent à la surface du matériau sur une épaisseur spécifique (e), appelée épaisseur de peau, et induisent un champ magnétique au cœur du matériau qui s'oppose au champ alternatif appliqué (cf. Figure I.14). L'épaisseur de peau est calculée par :

$$e = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu_R}} \quad (Eq\ I.30)$$

où ρ est la résistivité du matériau et ω est la pulsation du champ magnétique appliqué.

Afin de diminuer les pertes par courants de Foucault et permettre une bonne pénétration du champ alternatif appliqué, le matériau doit présenter une épaisseur du même ordre de grandeur que l'épaisseur de peau. Pour ce faire, on pourra donc diminuer la taille du matériau ou/et choisir un matériau possédant une forte résistivité, voir même totalement isolant.

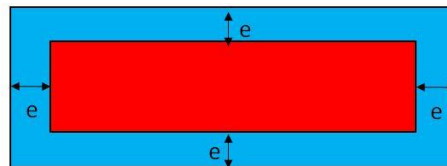


Figure I.14 : Représentation schématique de l'effet de peau induit par les courants de Foucault, où la zone rouge représente le cœur du matériau inaccessible au champ extérieur

Les pertes peuvent également avoir pour origine la présence de plusieurs domaines magnétiques. En effet, sous l'action d'un champ alternatif, les parois magnétiques qui séparent les domaines, vont se déplacer et peuvent entrer en résonance. Il est donc important de privilégier des particules monodomaines pour éviter ces pertes.

Enfin, la présence même d'un cycle d'hystérésis du matériau (B-H), qui caractérise un retournement non réversible de l'induction, est une source de pertes magnétiques. Cependant, dans le domaine des hautes fréquences, ces pertes sont négligeables [Coe 2009].

Afin de minimiser les pertes magnétiques par courants de Foucault et par résonance de domaines, la taille du matériau doit être réduite en deçà de l'épaisseur de peau et de la taille critique monodomaine. Les nanoparticules s'avèrent donc être des objets de choix pour des applications RF. Il serait intéressant d'utiliser des nanoparticules d'oxyde magnétique, car ces dernières sont isolantes, toutefois, elles possèdent des aimantations à saturation faibles, et par conséquent, des perméabilités magnétiques faibles. Des nanoparticules métalliques, possédant des aimantations à saturation plus élevées, sont donc préférables. Cependant, les nanoparticules métalliques étant conductrices, les chemins de conduction inter-particules peuvent dépasser l'épaisseur de peau et donc conduire à de nouvelles pertes.

Pour parer à ce problème de conduction métallique, les nanoparticules doivent être protégées par une couche isolante. Les nanoparticules obtenues par voie chimique présentent à leur surface des ligands organiques. Ces ligands peuvent assurer un rôle d'isolant électrique dans des conditions douces, à savoir, à basse température et faible tension d'injection [Dugay 2011, Dugay 2014]. Cependant, cette solution ne permet pas d'assurer une bonne isolation dans les conditions d'utilisation de CMF. C'est pourquoi l'immersion des nanoparticules dans une matrice isolante est nécessaire.

3 Choix du matériau composite nanoparticules/matrice isolante

3.1 Nanoparticules métalliques

Afin de présenter des propriétés dynamiques optimisées, les nanoparticules doivent présenter :

- une forte aimantation à saturation (M_s), permettant ainsi d'obtenir une forte perméabilité magnétique
- une anisotropie K relativement faible, permettant une forte perméabilité sans diminuer significativement la fréquence de résonance ferromagnétique
- une configuration monodomaine, permettant de minimiser les pertes magnétiques

Parmi les matériaux magnétiques (cf. Tableau I.1), l'alliage FeCo est un candidat de choix, il présente en effet l'aimantation à saturation la plus élevée [Sundar 2005], combinée à une constante d'anisotropie magnétocristalline faible, permettant d'envisager une forte perméabilité magnétique et une résonance ferromagnétique relativement élevée.

Métaux	M_s ($A.m^2.kg^{-1}$)	K_1 ($J.m^{-3}$)
FeNi ₃	100	1.10^3
Co	160	$5,5.10^5$
Fe	212	$4,8.10^4$
Fe _x Co _{1-x}	180 à 240	-2.10^4 à -2.10^4

Tableau I.1 : Constantes d'anisotropie magnétocristalline de quelques métaux et alliages magnétiques

3.1.1 Propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FeCo

L'alliage FeCo possède une structure cubique centrée. Selon le diagramme de phases (cf. Figure I.15a), à température ambiante, l'alliage est ordonné selon une phase de type CsCl, nommée phase B2. Cette phase peut être vue comme deux sous réseaux cubiques simples (P) de fer et de cobalt intercalés (cf. Figure I.15b). Elle est stable pour des compositions allant de 25 à 65 % de cobalt.

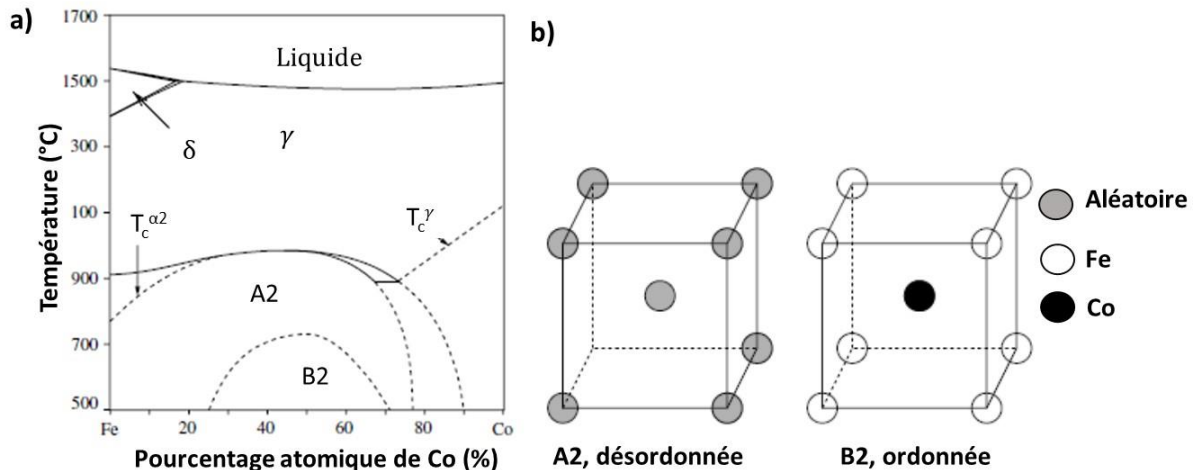


Figure I.15 : a) Diagramme de phases de l'alliage FeCo en fonction du pourcentage atomique de Co et b) représentations schématiques de la phase ordonnée B2 et de la phase désordonnée A2 [Sourmail 2005]

La phase ordonnée de l'alliage subit une transition ordre-désordre aux environs de 700 °C vers une phase désordonnée cubique centrée, nommée A2, où les différents sites du réseau peuvent être occupés par des atomes de Fe ou de Co. Au-delà de 900 °C, l'alliage subit une nouvelle transition de phases, vers la structure cubique à face centrée.

Les propriétés magnétiques de l'alliage FeCo varient légèrement suivant le type de phase adoptée. Ainsi, une aimantation et une anisotropie légèrement supérieures sont observées pour la phase B2. Les propriétés magnétiques dépendent principalement de la composition de l'alliage. L'aimantation à saturation atteint donc un maximum de $240 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à température ambiante pour la composition $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ (cf. Figure I.16a). La constante d'anisotropie magnétocristalline change de signe, impliquant un changement des axes de facile aimantation de $\{100\}$ à $\{111\}$ pour des compositions en cobalt supérieur à 40 et 50 %, pour les phases A2 et B2 respectivement (cf. Figure I.16b). A l'état massif, la perméabilité magnétique la plus élevée est obtenue pour l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ [Sundar 2005]. D'après les critères requis pour notre application, les compositions intéressantes sont donc $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ et $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$.

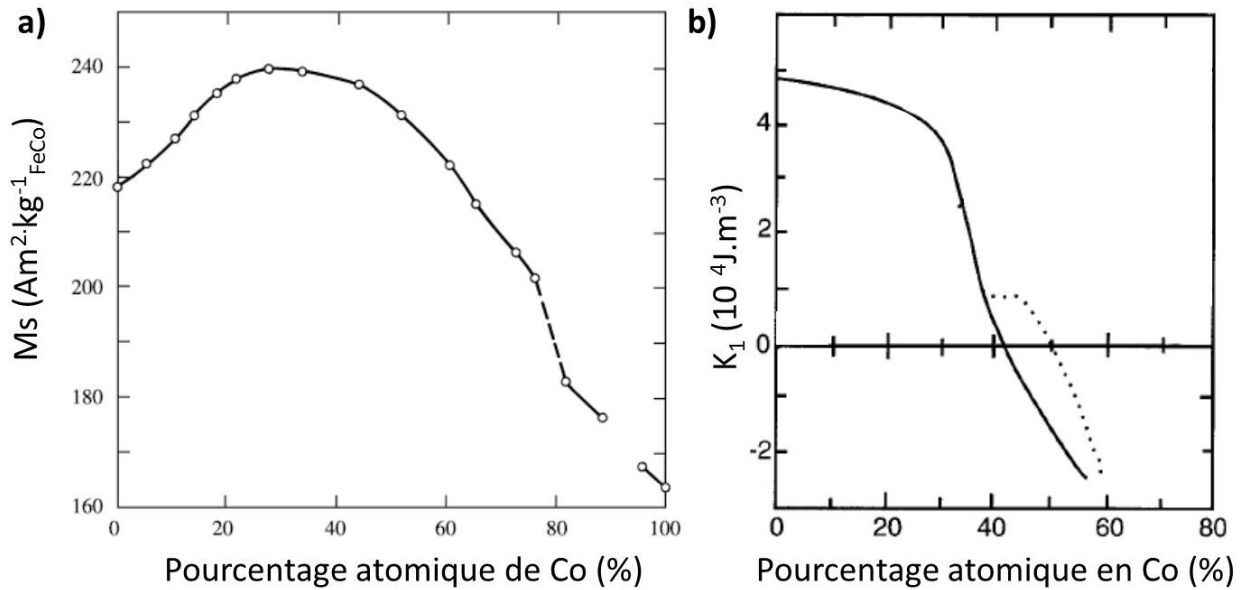


Figure I.16 : a) Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du pourcentage atomique de cobalt dans l'alliage, adaptée de [Cullity 2009] et b) évolution de la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 , en fonction du pourcentage atomique de Co pour la phase désordonnée A2 (trait plein) et ordonnée B2 (pointillés), adaptée de [Sundar 2005]

3.1.2 Taille et morphologie des nanoparticules

Afin de s'affranchir des pertes par courants de Foucault et par résonance de domaine, les nanoparticules de FeCo doivent être monodomaines. En injectant les paramètres de l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ dans l'équation I.16, un diamètre critique d'environ 10 nm est calculé. Cependant, des simulations micromagnétiques réalisés au sein du laboratoire montre que la configuration monodomaine semble être stable jusqu'à 20 nm. Cette contrainte de taille sera donc un critère important pour la synthèse des particules.

Par ailleurs, lors de la description de μ_R et de f_{FMR} , nous avons montré que la forme du matériau, via le champ démagnétisant, avait un impact significatif. Dans une étude théorique, Ramprasad et al. ont utilisé des paramètres magnétiques proches de l'alliage FeCo pour simuler les propriétés RF des nanoparticules dispersées dans une matrice isolante [Ramprasad 2004]. Si des sphères mènent à une perméabilité élevée et à une fréquence de résonance faible, des bâtonnets présenteront des propriétés inversées. Un optimum entre μ_R et f_{FMR} peut être atteint pour des particules ovoïdes, présentant un rapport d'aspect de 2.

3.2 Les matériaux composites magnétiques

La dispersion de nanoparticules magnétiques dans une matrice isolante a déjà été étudiée pour des applications hautes fréquences [Ramprasad 2004, Timonen 2010, Markondeya Raj 2013]. Cette étape est cruciale car elle va conditionner les propriétés finales du matériau. Nous présentons donc ici les paramètres à prendre compte pour obtenir un matériau composite (matrice + nanoparticules) magnétique performant.

3.2.1 Paramètres clés de la dispersion de nanoparticules dans une matrice

3.2.1.1 Phénomène de dilution

La perméabilité effective du matériau composite, comprenant les nanoparticules et la matrice isolante, est décrite par des modèles de mélange, tels que la théorie des milieux effectifs de Bruggeman [Ramprasad 2004, Lagarkov 2009]. Ce modèle prend en compte la perméabilité des nanoparticules et celle de la matrice isolante, ainsi que leur fraction volumique respective. Pour des nanoparticules sphériques, cas le plus simple car il n'y a pas de facteur de forme, le modèle de Bruggeman prédit :

$$C_{NPs} \frac{\mu_{NPs} - \mu_{eff}}{\mu_{NPs} + 2\mu_{eff}} + C_{matrice} \frac{\mu_{matrice} - \mu_{eff}}{\mu_{matrice} + 2\mu_{eff}} = 0 \quad (Eq I.31)$$

où C_{NPs} et $C_{matrice}$ sont les fractions volumiques des nanoparticules et de la matrice telles que $C_{NPs} + C_{matrice} = 1$, μ_{NPs} , $\mu_{matrice}$ et μ_{eff} sont respectivement la perméabilité magnétique des nanoparticules, de la matrice et du matériau composite (nanoparticules + matrice).

La perméabilité du matériau magnétique finale μ_{eff} dépend de la perméabilité magnétique des nanoparticules μ_R et de leur fraction volumique C_{NPs} dans le matériau. Elle sera toujours inférieure à la perméabilité magnétique des nanoparticules.

La fraction volumique des nanoparticules est un critère déterminant du matériau composite obtenu. Notons que dans la littérature, les fractions volumiques sont rarement reportées, contrairement aux fractions massiques en nanoparticules, plus élevées grâce à une masse volumique nettement supérieure à celle de la matrice.

3.2.1.2 L'importance de la fraction métallique

La fraction volumique, ou massique, des nanoparticules peut entraîner l'apparition de différents phénomènes dans le matériau, la percolation électrique et des interactions inter-particules.

Selon le constat d'Herzer [Herzer 1990], une assemblée « compacte » de nanoparticules peut subir des interactions d'échange, provoquant une diminution de la constante d'anisotropie K_a , si le diamètre des nanoparticules (D) et la distance interparticule (S) sont plus faible que la longueur d'échange L_{exch} (cf. Figure I.17) :

$$L_{exch} \gg D + S \quad \text{avec} \quad L_{exch} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (Eq \text{ I.32})$$

où A est la constante d'échange et K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline. Pour l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$, cette longueur d'échange est de 33 nm.

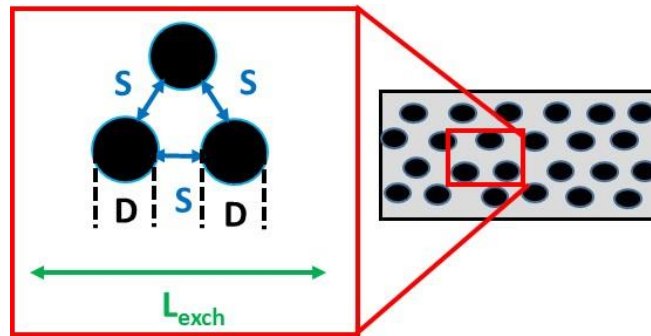


Figure I.17: Représentation schématique de l'interaction d'échange entre les nanoparticules

Il en résulte une diminution de la constante d'anisotropie K_a , telle que :

$$K_a \approx \frac{K_1}{\sqrt{n}} \quad (Eq \text{ I.33})$$

où n est le nombre de nanoparticules comprises dans le volume L_{exch}^3 . Cette interaction d'échange aura donc un impact positif sur la perméabilité magnétique μ_R , mais se fera au détriment d'une fréquence de résonance élevée.

Trois cas peuvent être distingués en fonction de la fraction massique ou volumique des nanoparticules (cf. Figure I.18).

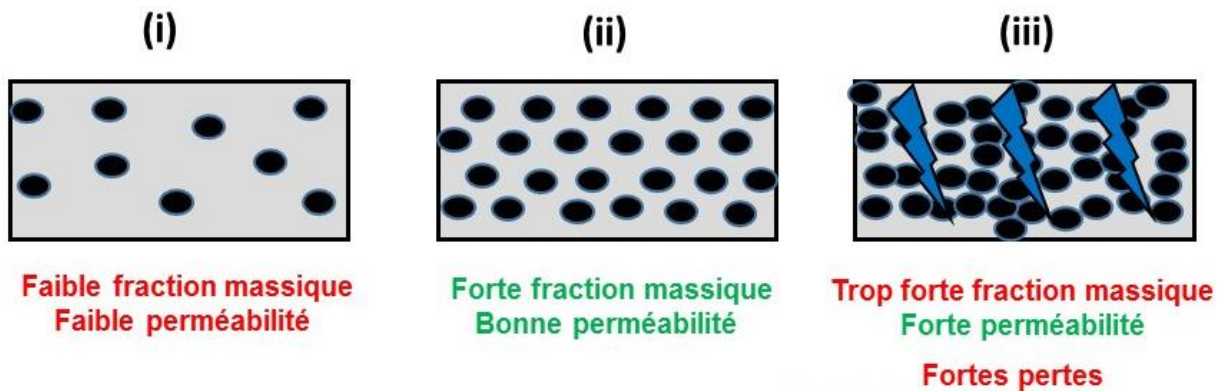


Figure I.18: Représentation schématique de l'influence de la fraction massique des nanoparticules sur la perméabilité magnétique effective et les interactions inter-particules

(i) Une faible fraction massique impliquera une faible perméabilité magnétique du matériau composite.

(ii) Une forte fraction massique permettra de ne pas trop souffrir de l'effet de dilution des nanoparticules dans la matrice et d'accéder à une perméabilité magnétique élevée.

(iii) Une fraction massique trop élevée permettra certes d'accéder à une plus forte perméabilité, mais pourra induire des phénomènes de percolation électrique, et donc de pertes par courants de Foucault.

Dans leur étude théorique, Ramprasad et al. ont simulé l'évolution de la perméabilité magnétique effective d'un matériau composite à base de nanoparticules sphériques de FeCo, en fonction de leur fraction volumique (cf. Figure I.19) [Ramprasad 2004]. Nous constatons que la perméabilité magnétique effective du matériau composite est significativement impactée par la fraction volumique des nanoparticules. Notons que dans leur simulation, la perméabilité magnétique est considérée selon un axe de difficile aimantation.

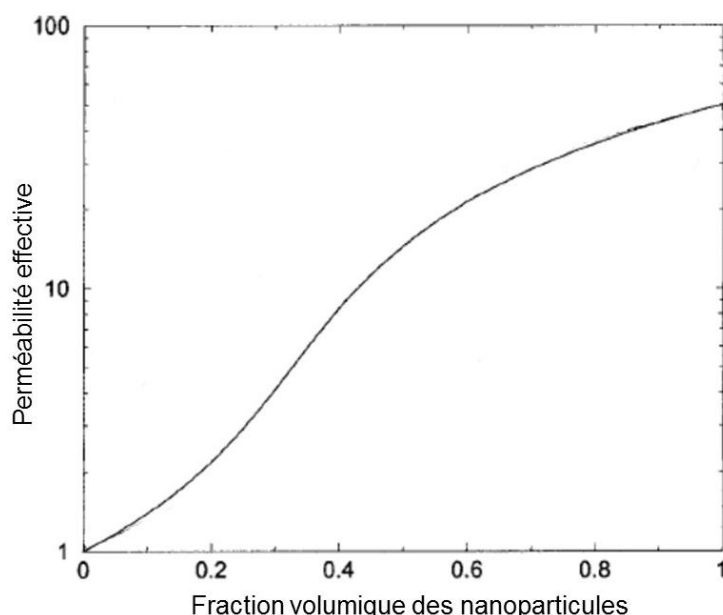


Figure I.19: Evolution de la perméabilité effective en fonction de la fraction volumique des nanoparticules dans la matrice (figure adaptée de [Ramprasad 2004])

3.2.1.3 Organisation des nanoparticules dans la matrice

Un autre paramètre à prendre en compte est l'auto-organisation des nanoparticules au sein de la matrice. Kura et al. ont ainsi montré que la formation, sous champ magnétique, de chaînes de nanoparticules de FeCo dans une matrice de polystyrène entraînait une diminution de la perméabilité magnétique μ' , de 11 à 7,2, et une augmentation de la fréquence de résonance ferromagnétique f_{FMR} , de 4,1 à 6,8 GHz [Kura 2014]. La formation de ces chaînes dépendant fortement de la viscosité de la matrice, il est possible de s'en affranchir en choisissant des résines plus visqueuses, comme les résines époxy.

3.3 Formation de matériaux composite

De nombreux matériaux composites à base de nanoparticules magnétiques ont été décrits dans la littérature. Nous pouvons distinguer deux approches pour leur réalisation. La première consiste à former simultanément la matrice et les nanoparticules, la seconde repose sur une formation séquentielle de la matrice et des nanoparticules. Nous limiterons les exemples aux matériaux composites à base de nanoparticules de FeCo.

3.3.1 Co-formation de la matrice et des nanoparticules

La formation simultanée de la matrice et des nanoparticules est une approche avantageuse, car elle permet d'économiser des étapes de préparation. Nous pouvons citer par exemple la technique Sol-Gel, utilisant comme matrice SiO_2 [Concas 2003, Casu 2008, Carta 2007] et Al_2O_3 [Casula 2005]. Ce procédé, bien que facile à mettre en œuvre, conduit

à des fractions massiques faibles, typiquement inférieures à 10 %. D'autre part, l'étape finale de recuit du matériau s'avère un frein pour une intégration sur des composants microélectroniques comme les CMF.

Une autre approche consiste en la formation de couches minces granulaire par co-sputtering en utilisant des cibles de FeCo et un matériau isolant tel que SiO_2 [Ge 2007], Al_2O_3 [Wang 2011] ou TiO_2 [Wang 2014]. Les avantages de cette technique sont un très bon contrôle de la composition de l'alliage FeCo et une fraction massique en nanoparticules élevée. Wang et al. ont ainsi obtenu une couche mince de 350 nm d'épaisseur, contenant des nanoparticules de 6,2 nm de $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, incrustées dans une matrice de TiO_2 avec une fraction volumique de 68 % [Wang 2014]. Un tel matériau possède une fréquence de résonance ferromagnétique de 3,2 GHz et une perméabilité magnétique μ' de 148. Cependant, cette technique présente l'inconvénient d'être coûteuse et de ne donner accès qu'à des couches minces, limitant donc potentiellement l'effet sur les valeurs d'inductances.

3.3.2 Formation séquentielle de la matrice et des nanoparticules

La séparation de la formation des nanoparticules et de la matrice permet une plus grande souplesse de synthèse. Deux approches peuvent être discernées : le remplissage d'un substrat poreux et la dispersion dans un polymère.

3.3.2.1 Remplissage d'un substrat poreux

Dans la littérature, il existe deux techniques de remplir un substrat poreux de nanoparticules. La première consiste à réaliser la synthèse in situ des nanoparticules dans les pores. Généralement, les précurseurs sont imprégnés dans la matrice poreuse puis réduits par un recuit sous atmosphère réductrice [Liu 2011]. Les nanoparticules sont bien cristallisées et souvent protégées par une couche de graphite [Kim 2013]. Cependant le recours à l'étape de recuit à haute température est un frein à l'application CMF recherchée.

La deuxième technique, effectuée dans des conditions plus douces, consiste à remplir les pores d'un substrat par des nanoparticules préformées. Ce type de remplissage est peu documenté dans la littérature et n'a pas été réalisé avec des nanoparticules de FeCo. Néanmoins, des études menées sur l'imprégnation de nanoparticules de Fe_3O_4 ont montré que le remplissage des pores était contrôlé par la concentration en nanoparticules de la solution d'imprégnation [Rumpf 2013, Granitzer 2015] et par le temps d'imprégnation [Harraz 2013].

3.3.2.2 Dispersion dans un polymère

Les polymères ont l'avantage d'avoir des propriétés différentes selon les fonctions chimiques présentes, permettant leur utilisation dans de très nombreuses applications. Parmi les polymères utilisés pour la formation de composites magnétiques, nous pouvons citer le polystyrène, le PMMA, l'isoparaffine et les résines époxy. Leur polymérisation peut être réalisée pendant l'immersion des nanoparticules, par irradiation lumineuse ou par chaleur, ou une fois l'immersion réalisée.

Il existe plusieurs exemples de nanoparticules de FeCo dispersées dans un polymère en vue d'applications RF. Kodama et al. ont ainsi mesuré des nanoparticules de FeCo dispersées dans de l'isoparaffine avec une fraction volumique de 20 % [Kodama 2012]. La comparaison de deux tailles de particules, 30 et 100 nm pour deux compositions $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ et $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, leur ont permis de montrer que la fréquence de résonnance du matériau composite augmente, contrairement à la perméabilité magnétique, lorsque la taille des nanoparticules diminue (cf Tableau I.2). Les auteurs attribuent ces variations à la présence d'une couche de ferrites de cobalt en surface, qui augmente la constante d'anisotropie. En diminuant la taille des nanoparticules, l'importance de cette couche d'oxyde augmente.

Le compromis existant entre une forte perméabilité magnétique et une fréquence de résonnance ferromagnétique élevée peut être illustré par le Tableau I.2, regroupant les propriétés RF de matériaux composites {nanoparticules de FeCo + polymère}.

Matériau	Taille NPs (nm)	Fraction volumique (%)	μ'	f_{FMR} (GHz)	Référence
$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$	30/100	20	4/5	3/3	Kodama 2012
$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$	30/100	20	4,3/4,8	2,5/1,7	Kodama 2012
$\text{Fe}_{55}\text{Co}_{45}@\text{C}$	10-40	50 (massique)	1,5	12	Han 2009
$\text{Fe}_{32}\text{Co}_{50}\text{B}_{14}\text{O}_2@$ $\text{Fe}_{17}\text{Co}_{25}\text{B}_{16}\text{O}_{16}$	20-30 (avant recuit)	50 (massique)	1,1-1,2	13	Tang 2011
$\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}@\text{C}$	10@4	40 (massique)	2,5	5,5	Afghahi 2014

Tableau I.2: Propriétés RF de matériaux composites obtenus en dispersant des nanoparticules de FeCo dans un polymère, μ' est la partie réelle de la perméabilité magnétique et f_{FMR} la fréquence de résonnance ferromagnétique

3.4 Intégration de matériaux composites à base de nanoparticules

De manière générale, il y a peu d'études sur l'augmentation des performances des inductances par des matériaux composites à base de nanoparticules.

Koh et al., ont démontré qu'un dépôt de 90 μm présentant une fraction massique de 80 % en nanoparticules de FeNi_3 , permettait d'augmenter de 20 à 50 % la valeur d'inductance [Koh 2013] (cf. Tableau I.3). Les nanoparticules utilisées ont une taille comprise entre 50 et 150 nm et sont encapsulées d'une coquille de SiO_2 de 15-20 nm. Elles présentent une perméabilité magnétique μ' de 1,8 et une fréquence f_{FMR} de 5 GHz. Grâce à une configuration d'inductance suspendue, le matériau composite enveloppe entièrement les lignes de l'inductance, augmentant ainsi l'effet. (cf. Figure I.20a). La comparaison des particules avec et sans coquille de silice met en lumière l'effet de dilution, provoquant la diminution de la perméabilité magnétique du composite, mais assurant une fréquence de résonnance élevée.

Dans le même groupe, Yang et al. ont réalisé une résine chargée des nanoparticules de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{17}\text{Mo}_3$ d'une taille inférieure à 100 nm avec une fraction massique de 20 % [Yang 2011]. La résine chargée obtenue a été intégrée sur une inductance placée dans une cavité, permettant ainsi un enveloppement complet des lignes de l'inductance (cf. Figure I.20b). La valeur d'inductance a ainsi doublé, passant de 0,24 à 0,48 nH, ce jusqu'à 8 GHz (cf. Tableau I.3).

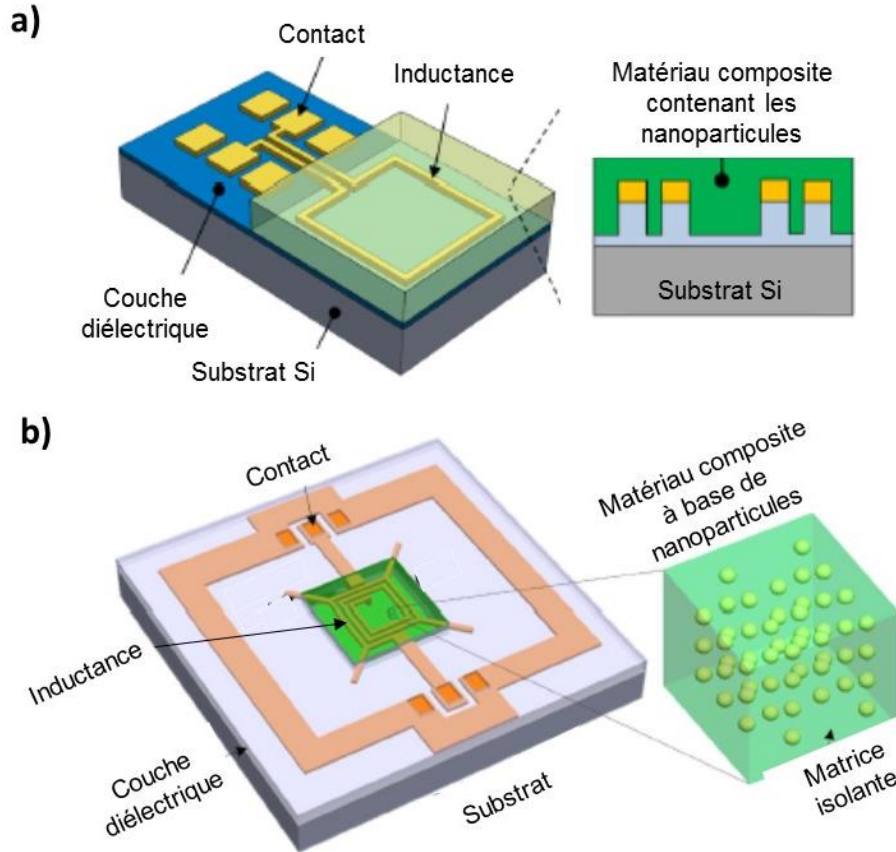


Figure 1.20 : Représentation schématique de l'intégration sur l'inductance a) des nanoparticules de FeNi_3 , figure adaptée de [Koh 2013] et b) des nanoparticules de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{17}\text{Mo}_3$, figure adaptée de [Yang 2011]

Dans notre groupe, un dépôt de 20 μm d'épaisseur a été obtenu en immergeant une inductance planaire dans une solution colloïdale de NPs amorphes de FeCo présentant des inclusions de carbone dans la structure [Desvaux 2005] (cf. Figure 1.21). Les particules possédaient une perméabilité magnétique μ' de 4 et une fréquence f_{FMR} de 1,5 GHz. La présence de cette couche a conduit à une augmentation de 80 % de la valeur d'inductance, passant de 3 à 5,5 nH, et ce, jusqu'à 3 GHz [Venturin 2007] (cf. Tableau 1.3). Bien qu'encourageants, ces premiers résultats, effectués sur des inductances de faibles valeurs, ne sont pas directement transposables pour des applications CMF, pour lesquelles des valeurs de self de 50 à 100 nH sont nécessaires.

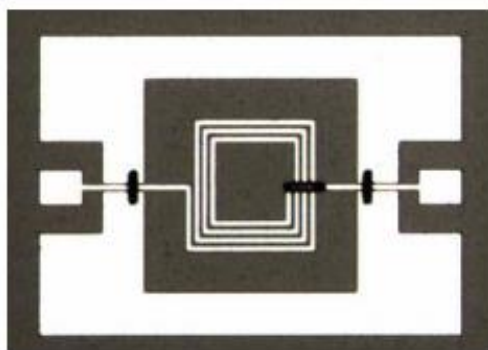


Figure I.21: Images d'une inductance planaire utilisée pour les mesures [Venturin 2007]

Matériau	Inductance avant intégration (nH)	Inductance après intégration	Augmentation (%)	Référence
FeCoC	3	5,5	80	[Venturin 2007]
FeNi ₃	4,4	6,5	50	[Koh 2013]
FeNi ₃ @SiO ₂	4,4	5,3	20	[Koh 2013]
Ni ₈₀ Fe ₁₇ Mo ₃	0,24	0,48	100	[Yang 2011]

Tableau I.3 : Effet de l'intégration de nanoparticules magnétiques sur les inductances

L'intégration d'un matériau composite à base de nanoparticules de FeCo sur les inductances d'un filtre à mode commun semble être la solution optimale pour augmenter les performances des CMF. Cependant, aucun exemple d'intégration de matériaux composites, à base de nanoparticules, sur des inductances présentant des valeurs d'inductances élevées (> 10 nH) n'a encore été reporté. Un challenge reste donc à relever. Dans les exemples précédents, il s'est avéré que les configurations où le matériau peut englober l'inductance sont préférables. De telles configurations, à priori impossibles dans les cas des inductances planaires, peuvent être adaptées, notamment via une approche de type sandwich, où l'inductance planaire est comprise entre deux couches magnétiques [Yamaguchi 1999, Gardner 2009]. Nous proposons dans notre cas, d'encapsuler les inductances des CMF entre une couche de silicium mésoporeux chargée et un matériau composite {nanoparticules + résine époxy} (cf. Figure I.22). Les nanoparticules optimales consistent en des ovoïdes de Fe₅₀Co₅₀ de 10 nm présentant les propriétés de l'alliage massif.

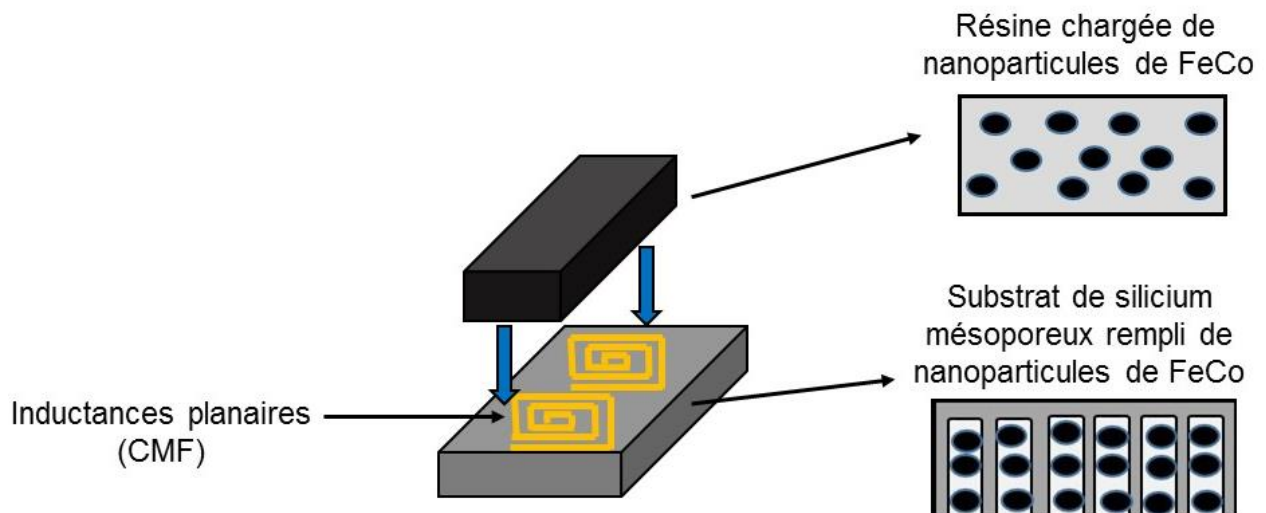


Figure I.22 : Stratégie d'intégration des nanoparticules de FeCo sur les CMF

4 Synthèse de nanoparticules magnétiques

De nombreuses synthèses de nanoparticules, par voie physique ou chimique, ont été développées durant les 30 dernières années. Nous pouvons distinguer l'approche "top down", où un matériau massif est subdivisé en nano-objets, de l'approche "bottom up", où des briques élémentaires, les atomes métalliques, sont assemblés. Nous nous focaliserons sur la synthèse chimique de nanoparticules en phase liquide, suivant la méthode « bottom-up ». Nous présenterons brièvement le mécanisme général de formation des nanoparticules en solution puis nous aborderons les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de FeCo. Nous retiendrons les paramètres clés permettant d'ajuster la taille, la forme et l'état de surface des nanoparticules.

4.1 Mécanisme général de la synthèse de nano-objets en solution

La synthèse de nanoparticules en solution présente plusieurs avantages. Elle permet d'obtenir des nanoparticules facilement manipulables car dispersées dans un solvant, et présentant des tailles et des formes ajustables.

La synthèse de nanoparticules en solution fait intervenir des mécanismes de formation qui peuvent se révéler complexes. Si une approche empirique est encore souvent employée, plusieurs théories décrivent la formation de nanoparticules via un mécanisme de nucléation et de croissance [Thanh 2014].

4.1.1 Le mécanisme de nucléation/croissance

La synthèse de nanoparticules en solution se déroule en trois étapes (cf. Figure I.23). La première étape est la réduction et/ou décomposition des précurseurs. Ces précurseurs peuvent être de différentes natures : sels métalliques, complexes de coordination ou composés organométalliques. Leur décomposition permet de libérer, dans le milieu réactionnel, les atomes métalliques nécessaires à la formation des nanoparticules. Lorsque la concentration en atomes métalliques est suffisamment élevée, ils s'assemblent pour former des nucléi, c'est la seconde étape, appelée nucléation. La nucléation se termine lorsque la concentration en atomes métalliques redescend en dessous d'un certain seuil critique.

Il s'ensuit alors une étape de croissance. Durant cette étape, les atomes métalliques s'adsorbent sur les nucléi, c'est la croissance homogène. Cependant, un phénomène de coalescence, où deux ou plusieurs nucléi fusionnent, peut également être observé.

Il est prédit qu'une nucléation courte et rapide, suivi d'une croissance homogène, sans mûrissement, mène à la formation des nanoparticules monodisperses [Hyeon 2003].

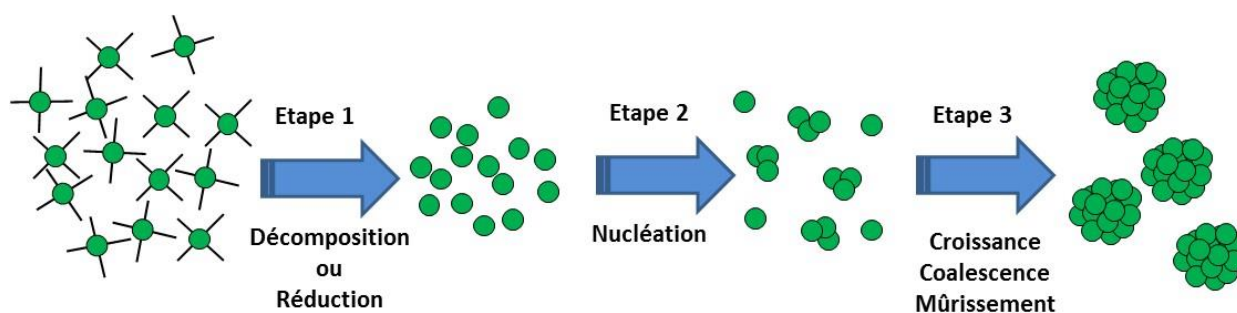


Figure I.23 : Représentation schématique du mécanisme de nucléation/croissance des nanoparticules en solution

4.1.2 La stabilisation des nanoparticules en solution

Afin d'empêcher l'aggrégation des nanoparticules et de favoriser leur stabilité en solution, des stabilisants sont nécessaires pendant la formation des nanoparticules. Ces stabilisants s'absorbent à la surface des nanoparticules et forment une « couche protectrice ». Nous distinguons trois types de stabilisations : la stabilisation électrostatique, la stabilisation stérique et la stabilisation électrostérique (cf. Figure I.24).

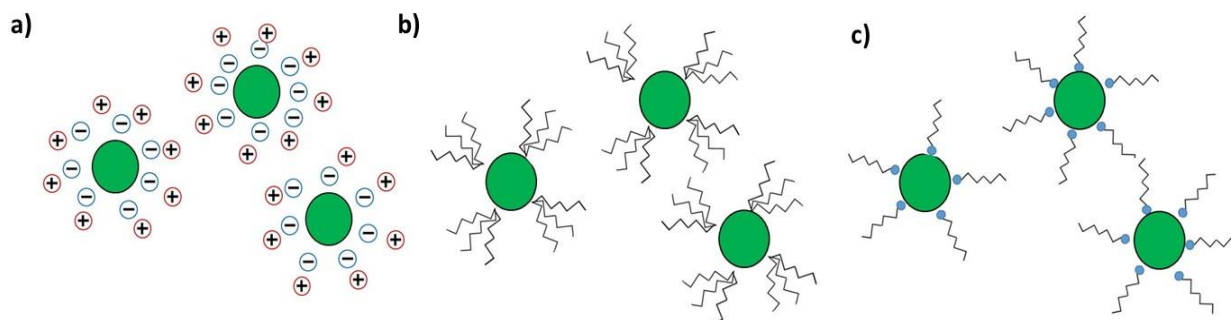


Figure 1.24 : Représentation schématique de la stabilisation a) électrostatique, b) stérique et c) électrostérique

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons utilisé la stabilisation électrostérique. Cette stabilisation fait appel à des molécules amphiphiles, les tensioactifs, qui possèdent une longue chaîne carbonée (queue hydrophobe) et une extrémité fonctionnalisée (tête hydrophile). Leur tête s'absorbe à la surface des nanoparticules, tandis que leur queue fournit une protection stérique qui empêche le contact métallique inter-particule.

Il est important de noter que ces stabilisants, aussi appelés ligands, peuvent intervenir dans le mécanisme de nucléation/croissance des nanoparticules.

D'une part, ils peuvent s'absorber préférentiellement sur une ou plusieurs faces cristallines et orienter ainsi la croissance des nanoparticules [Wang 2015, Zhang 2012, Watt 2013, Atmane 2014, Ye 2015].

D'autre part, ils peuvent modifier la nature des espèces moléculaires en solution et ainsi influencer les étapes de nucléation et de croissance. Dans notre groupe, Lacroix et al. ont ainsi démontré que l'ajout d'acide carboxylique permettait de moduler la taille et la forme de nanoparticules de fer obtenues par voie organométallique [Lacroix 2009]. La synthèse consiste en la décomposition d'un amidure de fer, $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)_2]_2$, en présence du couple de ligands acide palmitique/hexadécylamine. Le précurseur de fer, très réactif, réagit avec les ligands pour former de nouvelles espèces plus stables (principalement des carboxylates de fer). Ainsi en contrôlant la concentration d'acide, il est possible de maîtriser le rapport entre les espèces réactives et les espèces stables formées in-situ et donc d'ajuster finement la taille des nanoparticules (cf. Figure 1.25). Des sphères de fer de 1,5 à 9,4 nm de diamètre peuvent ainsi être obtenues en augmentant la concentration d'acide.

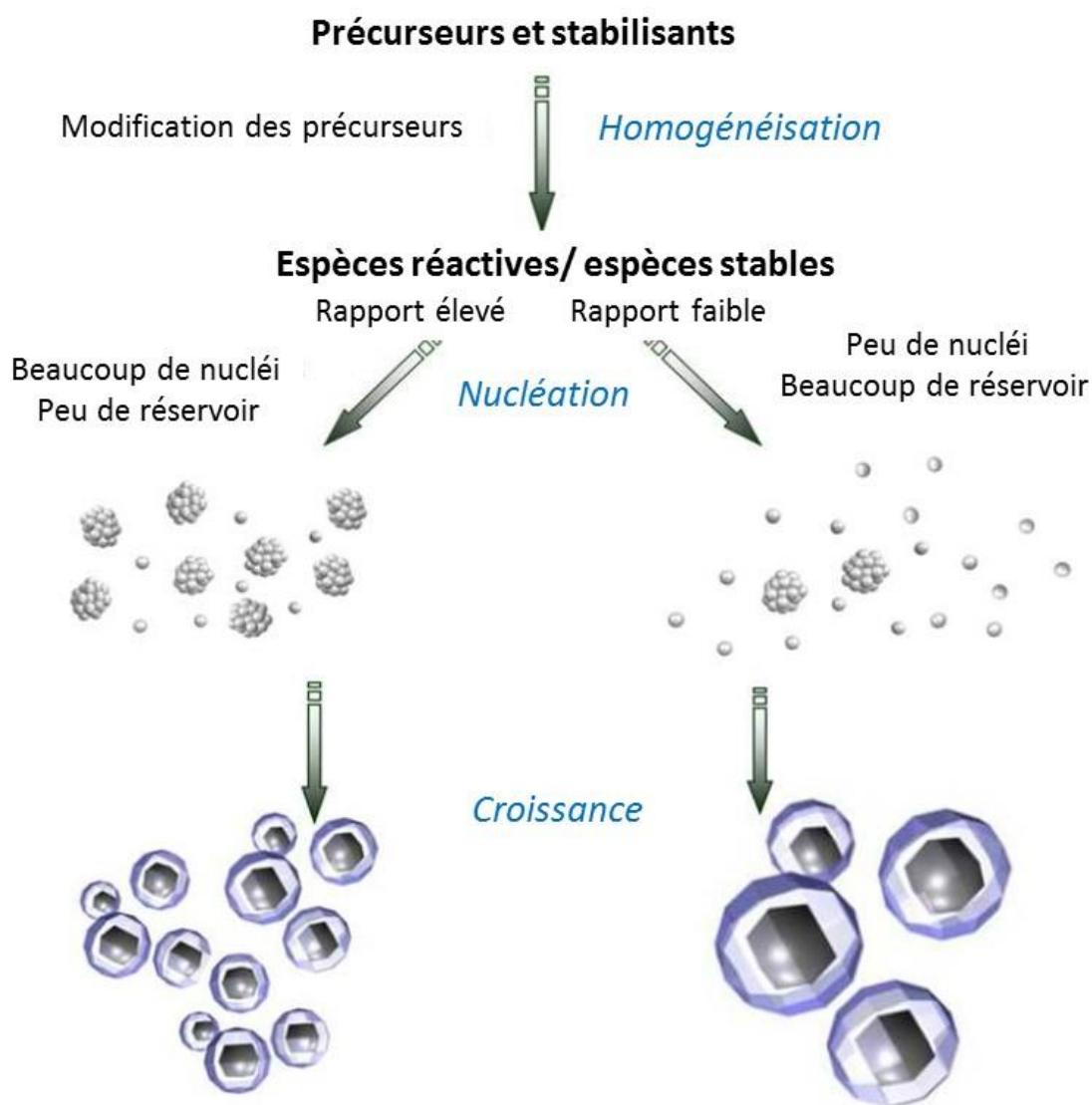


Figure I.25 : Représentation schématique de l'influence du rapport espèces réactives/espèces stables sur les étapes de nucléation/croissance des nanoparticules de fer, selon la méthode de synthèse utilisée par Lacroix et al. [Lacroix 2009]

4.2 Les nanoparticules bimétalliques : l'alliage FeCo

La synthèse de nano-objets en solution requiert une étude paramétrée, car elle fait intervenir des mécanismes de formation complexes, gouvernés par de multiples paramètres tels que la température, la concentration, la nature des ligands, etc. La synthèse d'un alliage est d'autant plus complexe, qu'elle fait intervenir deux précurseurs métalliques et qu'elle peut conduire à de nombreuses structures bimétalliques différentes (cf. Figure I.26). La réactivité et plus précisément la vitesse de décomposition des précurseurs choisis auront un impact significatif sur la formation de l'alliage ou sur la structure cœur-coquille ou Janus [Ferrando 2008].

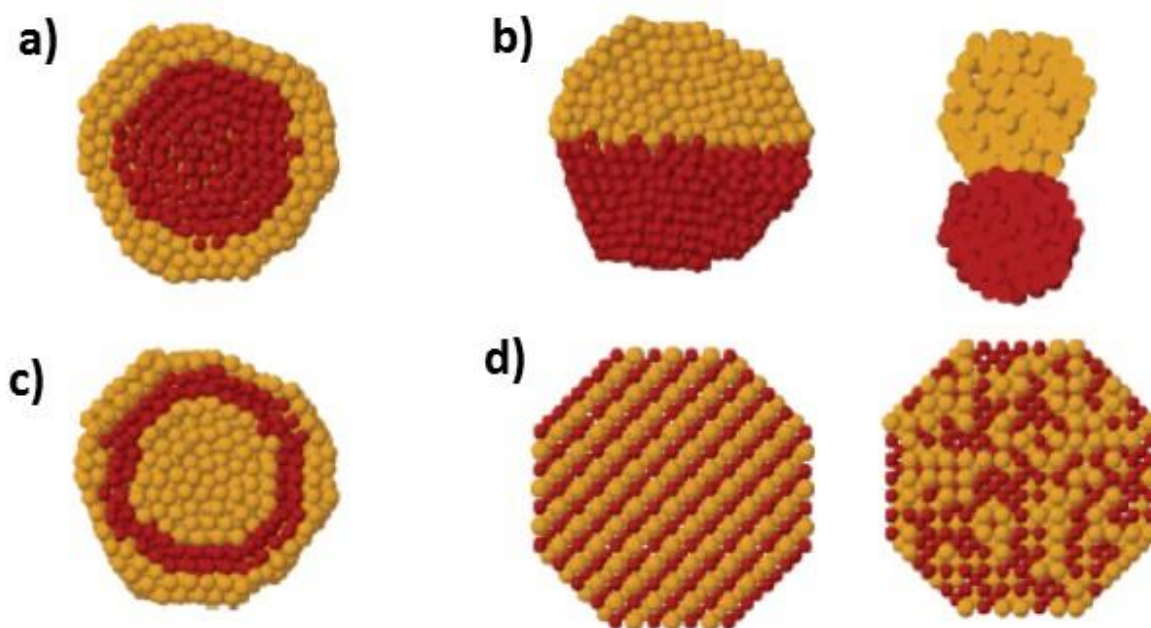


Figure I.26 : Représentation schématique des structures possibles de nanoparticules bimétalliques : a) cœur-coquille b) Janus c) oignon d) alliage ordonné (à gauche) ou désordonné (à droite), figure adaptée de [Ferrando 2008]

Nous pouvons recenser un grand nombre d'études sur la synthèse de nanoparticules de FeCo par différentes méthodes de synthèses. Nous présenterons succinctement les méthodes d'obtention par voie physique puis nous aborderons les différentes synthèses par voie chimique.

4.2.1 Méthodes de synthèse physiques

De nombreuses synthèses de nanoparticules ont été développées via une approche physique, en phase solide ou gazeuse. Concernant l'alliage FeCo, des nanoparticules ont été obtenues par RF magnetron sputtering [Jianmin 2007, Wang 2014], plasma torche [Turgut 1999] ou par arc électrique [Han 2009]. Ces techniques présentent l'inconvénient d'être coûteuses et nécessitent un appareillage lourd.

Seo et al. [Seo 2006] ont obtenu des nanoparticules sphériques de $4 \pm 0,8$ nm ($\text{Fe}_{12}\text{Co}_{88}$) et $7 \pm 1,2$ nm ($\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$) enrobées dans une couche de graphite (cf. Figure I.27) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Dans cette méthode, les précurseurs de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont sublimés à 800 °C sous flux de H_2 puis de méthane. Ces nanoparticules possèdent respectivement une aimantation à saturation de 165 et 215 $\text{Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K.

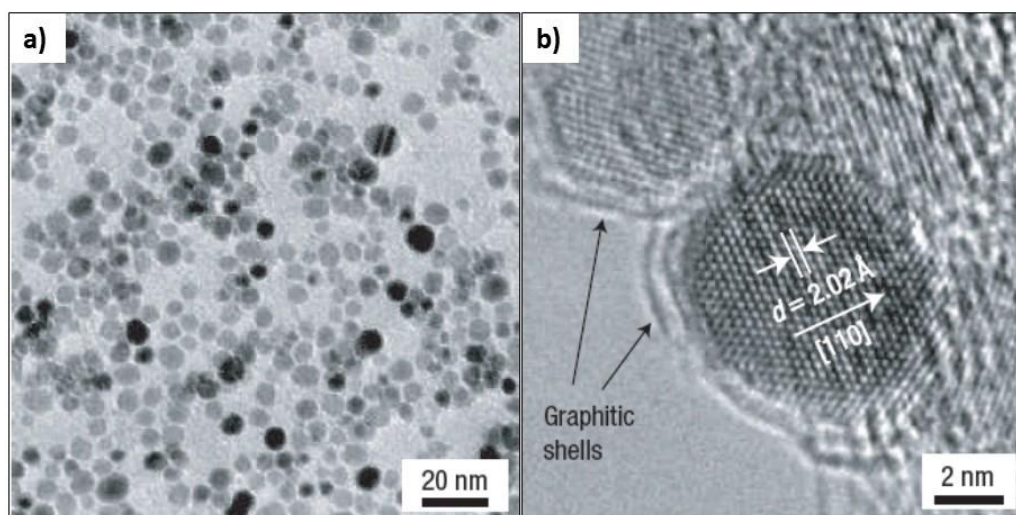


Figure 1.27 : a) Image TEM de nanoparticules de FeCo de 7 nm b) Image HRTEM de nanoparticules de FeCo [Seo 2006]

Afin de mieux contrôler la taille des nanoparticules, Kim et al. ont utilisé une silice mésoporeuse comme moule de croissance et ont pu obtenir des nanoparticules sphériques de $\text{Fe}_{46}\text{Co}_{54}$ de 5.7 ± 0.3 nm, protégées par une couche de graphite et possédant une aimantation à saturation (M_s) de $209 \text{ Am}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K. [Kim 2013]

4.2.2 La réduction de sels métalliques

Certaines synthèses sont basées sur la réduction d'espèces métalliques, des sels ou des oxydes, à l'aide d'un agent réducteur. Par exemple, Hong et al. [Hong 2014] ont synthétisé des nanoparticules de FeCo sphériques ($9,3 \pm 0,9$ nm) et cubiques ($12,3 \pm 1,8$ nm) en réduisant $\text{FeO}(\text{OH})$ et Co_3O_4 dans de la trioctylamine à 365°C (cf. Figure 1.28). Les nanoparticules ainsi obtenues ont une aimantation à saturation de $187 \text{ Am}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K, pour une composition $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{32}$ et elles sont passivées par une couche d'oxyde.

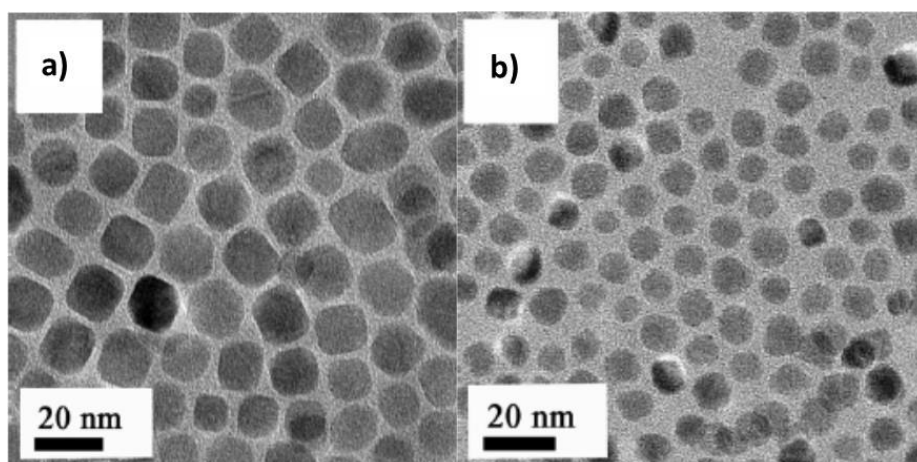


Figure 1.28 : Nanoparticules de FeCo a) de 12,3 nm et b) de 9,3 nm (figure adaptée de [Hong 2014])

Le Tableau I.4 récapitule les caractéristiques des nanoparticules de FeCo synthétisées par cette méthode.

Précurseurs	Taille (nm)	σ (%)	Fe/Co (%)	Ms ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) à 300 K	Ligand	T (°C) Réducteur	Références
Fe(acac) ₂ Co(acac) ₂	24 9	7 10	10/90	/	PVP	270 1,2-dodecanediol	Wen 2013
Fe(SO ₄) _x H ₂ O Co(Cl) ₂ .4H ₂ O	400- 1000		50/50	207	/	TA N ₂ H ₄	Popova 2012
FeO(OH) Co ₃ O ₄	12,3 9,3	14 10	68/32	187	OA	365 Trioctylamine	Hong 2014
Fe(Cl) ₂ .4H ₂ O Co(Cl) ₂ .6H ₂ O	50		68/32	R:235	CTAB émulsion	NaBH ₄	Pal 2010
FeCl ₃ .6H ₂ O Co(Ac) ₂ .4H ₂ O	9 R:60		65/35	65 R:128	CTAB émulsion	TA NaBH ₄	Shokufar 2014
FeBr ₂ CoBr ₂	5		66/34	R:220	OA	290 LiEt ₃ BH	Kandapallil 2015
Fe(C ₁₈ H ₃₃ O ₂) ₃ CoCl ₂ .6H ₂ O	16 +9	6 9	83,2/16, 8 FeCo@ Fe ₃ O ₄	158	OA	317	Li 2013
Fe(SO ₄) ₇ .7H ₂ O Co(Cl) ₂ .4H ₂ O	130	3	57/43	221	PEG-800	70 N ₂ H ₄	Chokprasombat 2014
Fe(acac) ₂ Co(acac) ₂	8 12 20	12	65/35	R:135 R:172 R:211	OA/OAm	> 250 1,2-hexa decanediol	Poudyal 2013
Fe(acac) ₃ Co(acac) ₂	10 20	12 7	60/40	129 207/R:230	OA/OAm OA/TOP	300 1,2-hexa decanediol	Chaubey 2007

Tableau I.4 : Nanoparticules synthétisées par réduction d'un sel métallique, avec σ la dispersion en taille, Ms l'aimantation à saturation, R l'aimantation de saturation après recuit, T la température de réaction, OA l'acide oléique, CTAB le bromure de cétyltriméthylaluminium, OAm l'oleylamine et TOP la trioctylphosphine

La réduction de sels métalliques, bien qu'étant facile à mettre en œuvre et permettant de contrôler la taille, mène à la formation de nanoparticules qui ne sont pas toujours bien cristallisées, avec des aimantations à saturation faible. Une étape de recuit est alors nécessaire pour atteindre les propriétés de l'alliage massif. Après un tel traitement thermique, les nanoparticules sont généralement agglomérées et deviennent difficilement

redispersables en solution. Cependant, ce recuit peut être réalisé avec une matrice afin d'éviter la coalescence des nanoparticules. Poudyal et al. [Poudyal 2013] ont ainsi obtenu des nanoparticules de FeCo après recuit sous atmosphère réductrice de nanoparticules de CoFe_2O_4 dispersées dans une matrice de NaCl (cf. Figure I.29). La taille des nanoparticules de FeCo est contrôlée par la taille des nanoparticules de CoFe_2O_4 . Les nanoparticules ainsi obtenues sont protégées de l'oxydation par une couche de graphite et possèdent respectivement une aimantation à saturation de 172 et 211 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300 K pour une taille de 12 et 20 nm.

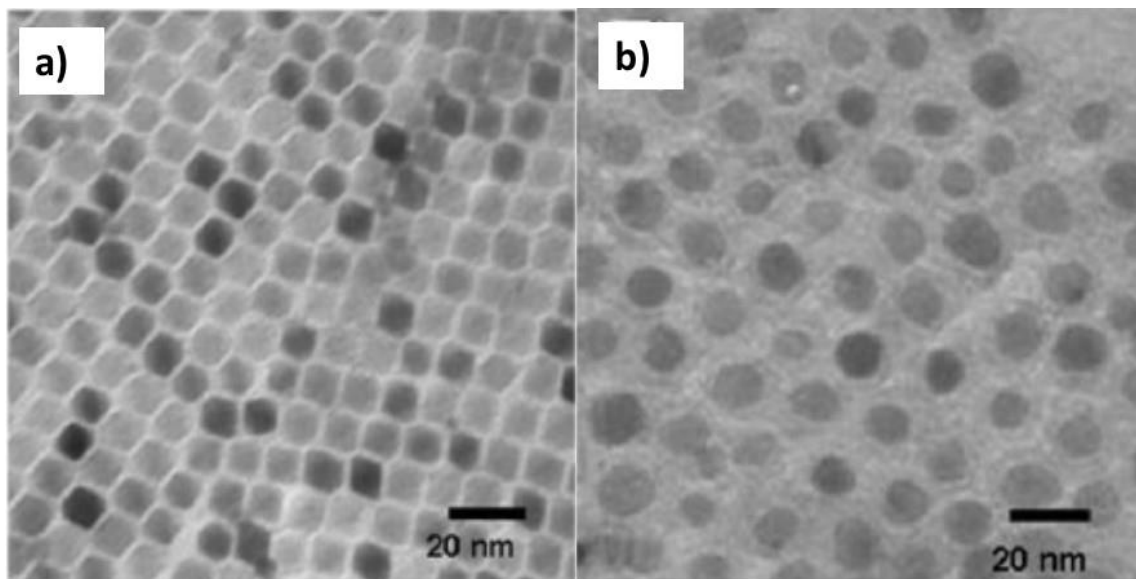


Figure I.29: Images TEM des nanoparticules a) de CoFe_2O_4 (12 nm) avant recuit et b) de FeCo (12 nm) après recuit (figure adapté de [Poudyal 2013])

4.2.3 La méthode « polyols »

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un polyol (polyalcool) jouant à la fois le rôle de solvant, de réducteur et de ligand, comme par exemple, l'éthylène glycol et le butane-1,4-diol. Elle a fait l'objet de nombreuses études, permettant ainsi d'accéder à différents types de matériaux, comme des oxydes, des matériaux monométalliques et des alliages, en réduisant des sels métalliques et des complexes inorganiques. Son coût de procédé relativement bas et sa capacité à produire de grandes quantités de nanoparticules avec une bonne reproductibilité, fait de cette méthode une voie privilégiée pour les développements de synthèse de nanoparticules à l'échelle industrielle.

La littérature fait état de plusieurs études sur la synthèse de nanoparticules de FeCo par la méthode polyols. Par exemple, Kodama et al. [Kodama 2006, Kodama 2007], ont réalisé la réduction du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthylène glycol en présence de PVP à 130 °C. Ils obtiennent des cubes de FeCo dont la taille peut être ajustée entre 30 et 300 nm en fonction de la concentration en ions métalliques et en NaOH (cf. Figure I.30a). D'autre part, la composition est contrôlée par le ratio Fe/Co introduit dans la réaction allant de 15 à 75 % de Co. Pour une composition de $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{32}$, les cubes de FeCo ont une aimantation à saturation de $225 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ à 300 K. L'étude structurale de ces cubes a révélé la phase désordonnée de l'alliage FeCo.

En adaptant la synthèse de Kodama, Zamanpour et al. ont réussi à produire plus de 2 g de nanoparticules de FeCo légèrement agrégées (de 20 à 30 nm de diamètre) en une seule synthèse (cf. Figure I.30b) [Zamanpour 2011]. Ces nanoparticules sont cristallines et possèdent des aimantations à saturation de 214 et $221 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ à 300 K, pour des synthèses produisant 2 g et 0,250 g de nanoparticules respectivement.

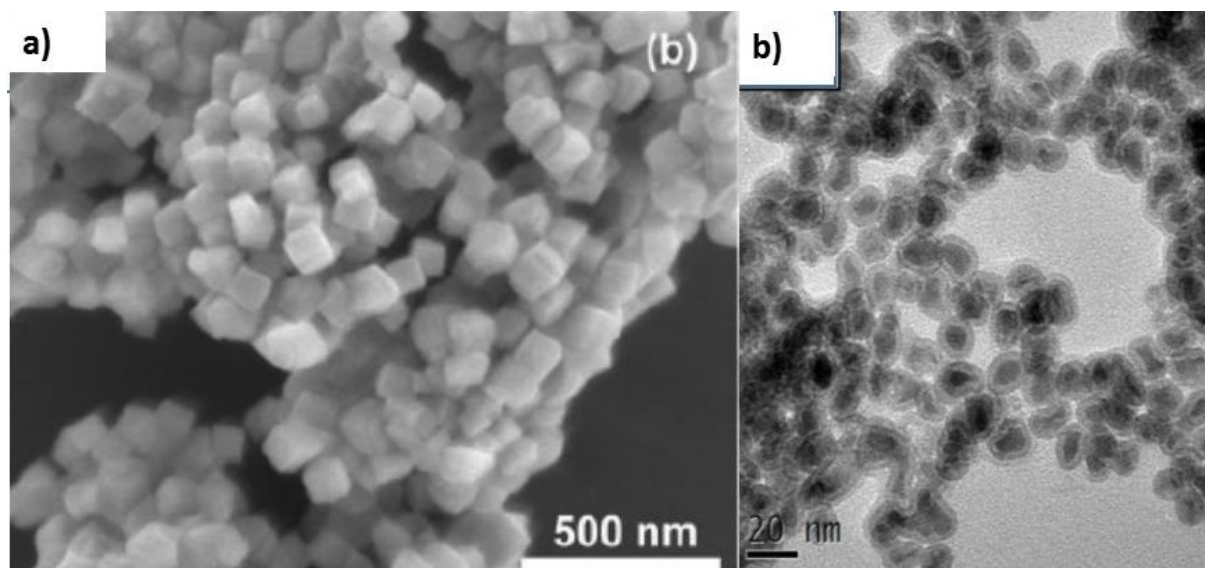


Figure I.30 : Images TEM des nanoparticules de FeCo a) de 80 nm [Kodama 2006], b) de 30 nm [Zamanpour 2011]

Le Tableau I.5 récapitule les caractéristiques des nanoparticules de FeCo synthétisées par la méthode polyols.

Précurseurs	Taille (nm)	Fe/Co (%)	Ms (A.m ² .kg ⁻¹) à 300K	Polyol	T (°C)	Références
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂ .4H ₂ O	300 30	68/32	225	Ethylène glycol (EG)	130	Kodama 2006 et 2007
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂	Agrégées (Recuit)	55/45	R:235	EG	145	Zehani 2014
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂ .4H ₂ O	20-30	/	221	EG	200	Zamanpour 2012
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂ .4H ₂ O	50-90	60/40 50/50	R:230 R:210	Polyéthylène glycol (PEG)	300	Abbas 2013
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂ .4H ₂ O	170	50,7/49,3	187 R: 230	EG	130	Chon 2010
FeCl ₂ .4H ₂ O Co(ac) ₂ .4H ₂ O	100 +20	56/44 60/40	212	EG	195	Huba 2011

Tableau I.5 : Nanoparticules synthétisées par la méthode polyols avec Ms l'aimantation à saturation, R l'aimantation à saturation après recuit et T la température de réaction.

4.2.4 La synthèse hydrothermale

Les synthèses hydrothermales sont par définition des synthèses en milieux aqueux. Le principe est simple, une solution aqueuse contenant un ou plusieurs sels métalliques et un agent réducteur, avec ou sans ligands, est chauffée à plus de 100 °C dans un réservoir en téflon scellé dans une bombe hydrothermale.

Yan *et al.* ont ainsi synthétisé des nanoparticules creuses de FeCo (240 nm de diamètre) en réduisant CoCl₂.6H₂O et FeSO₄.7H₂O par N₂H₄ en présence de NaOH (cf. Figure I.31) [Yan 2014]. Le contrôle de la taille et de la forme est réalisé par la température de la réaction et la concentration en N₂H₄. Ces nanoparticules sont bien cristallisées et possèdent une aimantation à saturation de 169 A.m².kg⁻¹ à 300 K pour une composition en Fe₄₈Co₅₂.

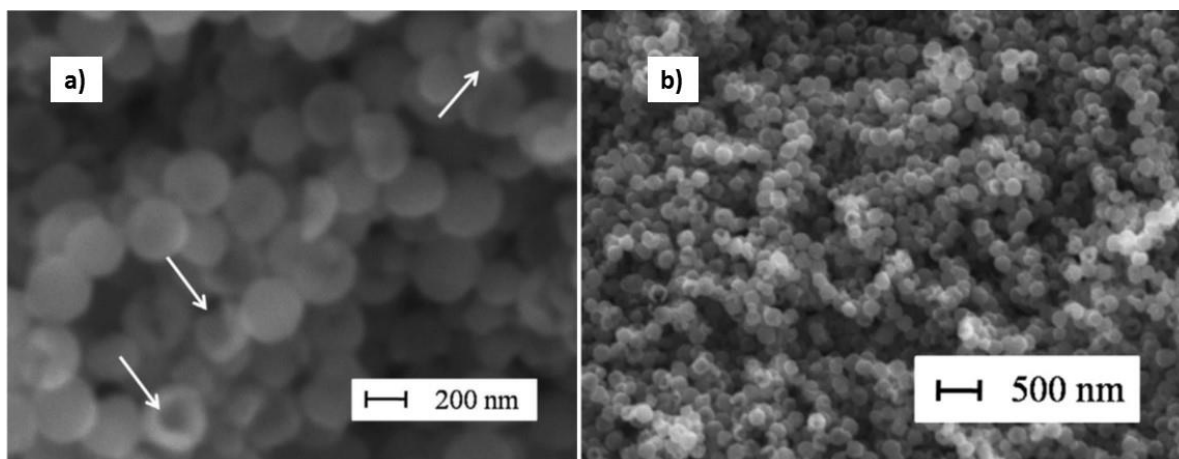


Figure I.31 : Images TEM de nanoparticules de FeCo a) de 240 nm, b) de 210 nm, figure adaptée de [Yan 2014]

Le Tableau I.6 récapitule les caractéristiques des nanoparticules de FeCo obtenues par cette méthode.

Précurseurs	Taille (nm)	Fe/Co (%)	Ms ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) à 300K	T (°C) Réducteur	Références
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3.7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{Cl})_2.6\text{H}_2\text{O}$	240	48/52	169	110 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}$	Yan 2014
$\text{Fe}(\text{Cl})_2.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{Cl})_2.6\text{H}_2\text{O}$	500-1000 (fleur)	50/50	209	120 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}$	Rafique 2013
$\text{Fe}(\text{Cl})_2.4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{Cl})_2.6\text{H}_2\text{O}$	120	49/51	216	160 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}$	Qin 2016

Tableau I.6 : Nanoparticules synthétisées par la méthode hydrothermale avec Ms l'aimantation à saturation et T la température de réaction

4.2.5 Décomposition par ultrasons

Cette technique utilise comme source de chaleur des ultra-sons. En effet, lorsqu'une onde ultrasonique se propage dans un milieu liquide, elle génère des cavités qui grossissent jusqu'à imploser. Cette implosion dégage de l'énergie sous forme de point chaud pouvant aller jusqu'à 5000 °C. Il est possible d'utiliser différents précurseurs en ajoutant un agent réducteur.

Par exemple, Wei et al. [Wei 2012] ont développé une synthèse sans ajout de stabilisants, en réduisant $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ par $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NaOH}$. Ils forment ainsi des nanoparticules agglomérées de 7 à 11 nm, bien cristallisées (cf. Figure I.32). La composition des nanoparticules est ajustée par le rapport Fe/Co introduit dans la réaction. Pour une composition de $\text{Fe}_{59}\text{Co}_{41}$, les nanoparticules possèdent une aimantation à saturation de 210 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ à 300 K.

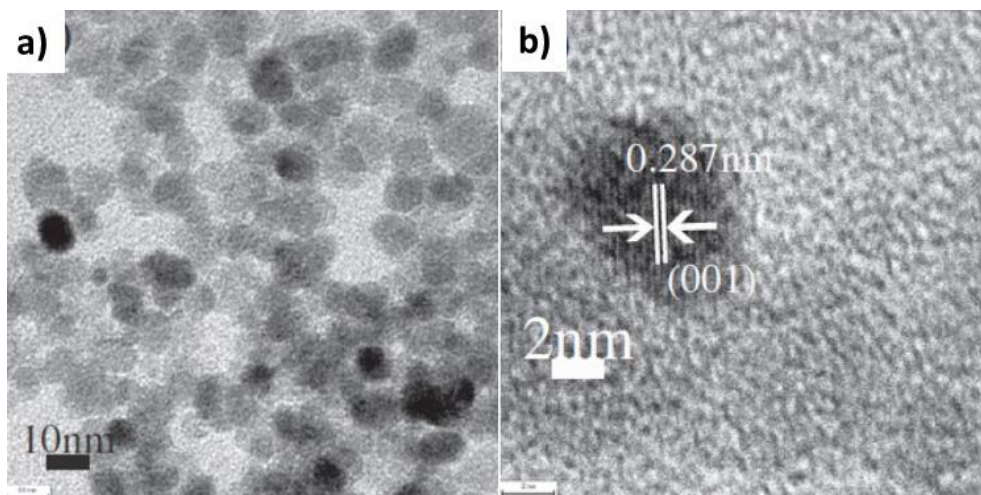


Figure I.32 : a) Image TEM de nanoparticules de FeCo, b) Image HRTEM, figure adaptée de [Wei 2012]

4.2.6 L'approche organométallique

Une autre méthode de synthèse très répandue repose sur la décomposition thermique d'un précurseur organométallique, en présence ou non d'un agent réducteur. Les précurseurs les plus utilisés sont les carbonyles. Ainsi, Wang et al. ont synthétisé des nanoparticules sphériques de FeCo de 11 nm, à partir de particules de Co@Fe obtenues par décompositions successives de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [Wang 2009]. Les nanoparticules cœur-coquille sont finalement chauffées à 250 °C, pour permettre la diffusion du fer et du cobalt et donc la formation de nanoparticules de FeCo (cf. Figure I.33a). Celles-ci sont amorphes et ont une composition $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ avec une aimantation à saturation de 195 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K. Après un recuit à 600 °C sous argon, les nanoparticules sont bien cristallisées et possèdent une aimantation à saturation de 230 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K.

Ogawa et al. ont co-décomposé $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dans du kérosène à 160 °C en présence d'oleylamine et ont obtenu des agglomérats de 20 nm composés de nanoparticules de 5 nm [Ogawa 2012]. Ces nanoparticules après synthèse possèdent une aimantation à saturation de seulement 140 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, due à la forte présence de ligands et à une faible cristallinité. Après recuit, les nanoparticules, mieux cristallisées, atteignent une aimantation à saturation de 212 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K pour une composition de $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{32}$ (cf. Figure I.33b). Le Tableau I.7 récapitule les caractéristiques des nanoparticules synthétisées par cette méthode.

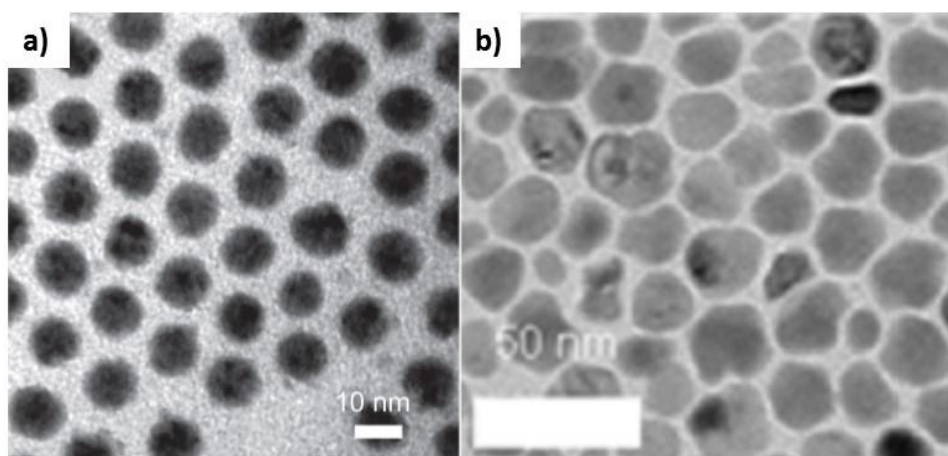


Figure I.33 : Images TEM de nanoparticules de FeCo a) de 11 nm avant recuit [Wang 2011] et b) après recuit [Ogawa 2012]

Précurseurs	Taille (nm)	σ (%)	Fe/Co (%)	M_s (A.m ² .kg ⁻¹) à 300 K	Ligand	T (°C) Réducteur	Références
Fe(CO) ₅ [Co(η^3 -C ₈ H ₁₃) (η^4 -C ₈ H ₁₂)]	15		150 60/40	183 (Métal) R:235 (Métal)	OA AS HDA	150 H ₂	Desvaux 2009 Desvaux 2010
Fe(C ₁₈ H ₃₃ O ₂) ₃ CoCl ₂ .6H ₂ O	16 +9	6 9	83,2/16,8 FeCo@Fe ₃ O ₄	158 (Métal)	OA	317	Li 2013
Fe(CO) ₅ Co ₂ (CO) ₈	20		68/32	140 (Métal) R: 212 (Métal)	OAm	160	Ogawa 2012
Fe(CO) ₅ Co ₂ (CO) ₈	11		65/35	192 (Métal) R: 230 (Métal)	OAm	250	Wang 2009
Fe(CO) ₅ Co ₂ (CO) ₈	8		45/55	111 R:144	OA OAm	350	Tzitzios 2011

Tableau I.7 : Nanoparticules synthétisées par l'approche organométallique avec M_s l'aimantation à saturation, R l'aimantation à saturation après recuit, σ la dispersion en taille, T la température de réaction, AS l'acide stéarique et HDA l'hexadécylamine

Au sein de notre groupe, Desvaux et al. ont étudié la décomposition sous 3 bars de H₂ dans le toluène (120 °C et 150 °C) de plusieurs complexes organométalliques : [Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂)], Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂ et Fe(CO)₅, en présence de ligands acide/amine [Desvaux 2005, Desvaux 2009]. Dans la majorité des cas, des nanoparticules monodisperses de FeCo sont obtenues, ces particules s'auto-assemblent en super structure millimétrique.

Des nanoparticules monodisperses $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$ de 15 nm sont synthétisées en présence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $[\text{Co}(\text{n}^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$ (cf. Figure I.34a,b). Ces nanoparticules présentent une faible aimantation à saturation de $160 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K, expliquée par l'inclusion d'atomes de carbone, provenant de la décomposition du précurseur carbonyl et de la présence d'une structure de type oignon (cf. Figure I.34c). Un recuit thermique permet de désorber les atomes de carbone, conduisant à une couche de graphite en surface et de recristalliser les particules, qui présentent la structure cubique centrée de l'alliage FeCo . L'aimantation à saturation des particules est alors proche de celle de l'alliage massif, soit $230 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ à 300 K [Desvaux 2010].

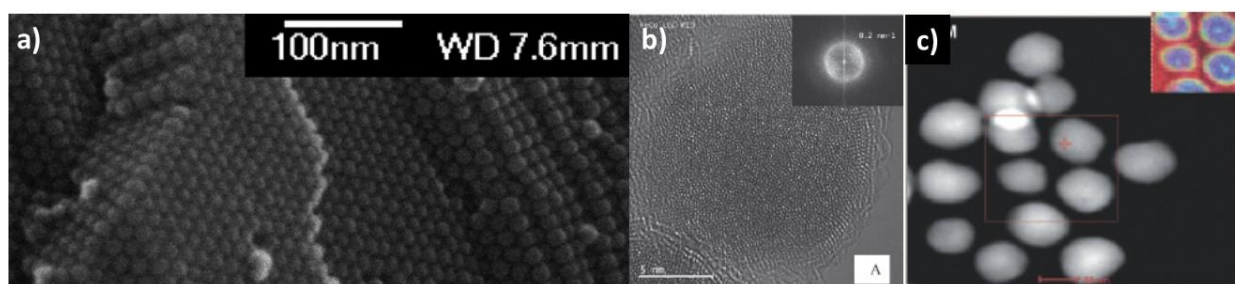


Figure I.34 : a) Image MEB de nanoparticules de FeCo de 15 nm auto-organisées b) Image HRTEM d'une nanoparticule, insert : Transformée de Fourier rapide c) Image STEM des nanoparticules, insert : cartographie EELS, avec en bleu le signal du fer et en jaune le signal du cobalt. Figure adaptée de [Desvaux 2009]

Les nanoparticules de FeCo , peuvent donc être obtenues par diverses méthodes telles que la réduction de sels métalliques, la méthode polyols, la synthèse hydrothermale, la décomposition par ultrasons et l'approche organométallique. Ces dernières possèdent certains avantages mais aussi des inconvénients. En effet, la réduction de sels métalliques permet d'accéder facilement à des nanoparticules de tailles contrôlées, mais présentent des propriétés magnétiques faibles. En revanche, la méthode polyols et la décomposition par ultrasons permettent de synthétiser des nanoparticules de FeCo avec des propriétés magnétiques intéressantes. Cependant, les nanoparticules obtenues sont légèrement agglomérées et dans le cas de la méthode polyol, leur taille est légèrement trop grande pour notre application. Quant à la synthèse hydrothermale, elle mène à des nanoparticules agglomérées et polydisperses dont les gammes de tailles sont également trop grandes. Enfin, les nanoparticules de FeCo obtenues par l'approche organométallique sont monodisperses et de tailles ajustables, mais présentent des structures inhomogènes et/ou de faible cristallinité nuisant aux propriétés magnétiques. Cependant, au regard des différentes méthodes de synthèses de nanoparticules décrites précédemment, l'approche organométallique est une stratégie intéressante.

L'accès à une variété de précurseurs permet d'adapter leurs réactivités, pour permettre d'obtenir des alliages chimiquement homogènes. Au sein de notre équipe, les précurseurs à base d'amidures ont été utilisés avec succès dans la synthèse de nanoparticules monométalliques de fer [Dumestre 2004, Lacroix 2009] et de cobalt [Wetz 2006]. Ces précurseurs sont moins toxiques que les composés carbonylés et ne conduisent pas à une carburation des particules. Par ailleurs, ils sont également plus facile à synthétiser que les composés organométalliques de type $[\text{Co}(\text{n}^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{n}^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$. Les amidures de différents métaux ont déjà permis la formation de nanoparticules de grande qualité [Yarema 2013]. Grâce à des résultats préliminaires de co-décomposition encourageants, les précurseurs $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ et $\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2(\text{THF})$ ont été choisis pour ce travail de thèse.

5 Conclusion

Au travers de ce chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement d'un filtre CMF et la possibilité d'en augmenter les performances par l'intégration d'un matériau magnétique. Après avoir décrit les comportements dynamiques des matériaux magnétiques, nous avons pu dresser un cahier des charges. Ainsi, l'intégration d'un matériau composite à base de nanoparticules de FeCo semble une stratégie optimale. Ces nanoparticules devront être monodisperses et de configuration monodomaine (taille d'environ 10 nm), avec une composition comprise entre $65 > \text{Fe} \% > 50$. Afin d'être intégrées sur les inductances, elles devront être dispersées au sein d'une matrice isolante avec une forte fraction massique, sans pour autant atteindre le seuil de percolation électrique.

Nous avons également évoqué le challenge qu'implique la synthèse de nanoparticules de FeCo par voie chimique, de par leur mécanisme complexe de formation. En effet, leurs propriétés magnétiques étant directement corrélées à leur taille, leur forme, leur composition et leur état de surface, il est d'une importance primordiale de contrôler ces paramètres. De nombreuses synthèses ont été développées et mènent à des nanoparticules mal cristallisées et possédant des aimantations à saturation faible. Dans certains cas, les nanoparticules sont polydisperses et agrégées, alors que dans d'autres, elles ont des structures oignons ou cœur-coquilles. Il est généralement nécessaire de faire un recuit, qui certes améliore les propriétés structurales et magnétiques des nanoparticules, mais qui provoquent également leur frittage. C'est dans ce contexte que nous avons développé une nouvelle synthèse de nanoparticules de FeCo.

Références bibliographiques

Abbas 2013 : M. Abbas, M. Nazrul Islam, B. Parvatheeswara Rao, T. Ogawa, M. Takahashi, et C. Kim, « One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method », *Mater. Lett.*, vol. 91, p. 326-329, janv. 2013.

Afghahi 2014 : S. S. S. Afghahi et A. Shokuhfar, « Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 370, p. 37-44, déc. 2014.

Atmane 2014: K. A. Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, et G. Viau, « Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back », *Nanoscale*, vol. 6, n° 5, p. 2682, 2014.

Capelle 2012 : M. Capelle, J. Billoué, P. Poveda, et G. Gautier, « RF performances of inductors integrated on localized p+-type porous silicon regions », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, n° 1, p. 1-8, 2012.

Casu 2008 : A. Casu, M. F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, D. Loche, S. Marras, et C. Sangregorio, « The influence of composition and porosity on the magnetic properties of FeCo-SiO₂ nanocomposite aerogels », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, n° 7, p. 1043, 2008.

Casula 2005 : M. F. Casula, G. Concas, F. Congiu, A. Corrias, A. Falqui, et G. Spano, « Near Equiatomic FeCo Nanocrystalline Alloy Embedded in an Alumina Aerogel Matrix: Microstructural Features and Related Magnetic Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 50, p. 23888-23895, déc. 2005.

Chaubey 2007 : G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun, et J. P. Liu, « Synthesis and Stabilization of FeCo Nanoparticles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 23, p. 7214-7215, juin 2007.

Chokprasombat 2014 : K. Chokprasombat, P. Harding, S. Pinitsoontorn, et S. Maensiri, « Morphological alteration and exceptional magnetic properties of air-stable FeCo nanocubes prepared by a chemical reduction method », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 369, p. 228-233, nov. 2014.

Chon 2010 : G. B. Chon, K. Shinoda, S. Suzuki, et B. Jeyadevan, « Order-Disorder Transformation in Fe₅₀Co₅₀ Particles Synthesized by Polyol Process », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 4, p. 707-711, 2010.

Concas 2003 : G. Concas, F. Congiu, G. Ennas, G. Piccaluga, et G. Spano, « Investigation of cobalt-iron alloy nanoparticles in silica matrix by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 330, n° 1-3, p. 234-241, nov. 2003.

Coey 2009 : livre *Magnetism and magnetic materials* de J. M. D. Coey, édité en 2009 par Cambridge University Press

Couderc 2006 –thèse : Sandrine Couderc. Etude de matériaux ferromagnétiques doux à forte aimantation et à résistivité élevée pour les radio-fréquences. Applications aux inductances spirales planaires sur silicium pour réduire la surface occupée. Thèse d'Université de Limoges. 2006

Coey 2009 : livre *Magnetism and magnetic materials* de J. M. D. Coey, édité en 2009 par Cambridge University Press

Cullity 2009 : *Introduction to magnetic materials* de B.D. Cullity et C.D. Graham, édité en 2009 par Wiley et IEEE Press

Desvaux 2005 : C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, et B. Chaudret, « Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron–cobalt nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 4, n° 10, p. 750-753, oct. 2005.

Desvaux 2009 : C. Desvaux, F. Dumestre, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, P. Fejes, P. Renaud, et B. Chaudret, « FeCo nanoparticles from an organometallic approach: synthesis, organisation and physical properties », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 20, p. 3268, 2009.

Desvaux 2010 : C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, et B. Chaudret, « Structural and magnetic study of the annealing of Fe–Co nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 1, p. 103, 2010.

Dugay 2011 : J. Dugay, R. P. Tan, A. Meffre, T. Blon, L.-M. Lacroix, J. Carrey, P. F. Fazzini, S. Lachaize, B. Chaudret, et M. Respaud, « Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance in Self-Assembled Chemically Synthesized Metallic Iron Nanoparticles », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 12, p. 5128-5134, déc. 2011.

Dugay 2014 : J. Dugay, R. P. Tan, M. Ibrahim, C. Garcia, J. Carrey, L.-M. Lacroix, P.-F. Fazzini, G. Viau, et M. Respaud, « Charge transport and interdot coupling tuned by the tunnel barrier length in assemblies of nanoparticles surrounded by organic ligands », *Phys. Rev. B*, vol. 89, n° 4, janv. 2014.

Dumestre 2004 : F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud et P. Fejes, « Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe₃)₂]₂ », *Science*, vol. 303, n° 5659, p. 821, 2004

Farrell 2003: D. Farrell, S. A. Majetich, et J. P. Wilcoxon, « Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 40, p. 11022-11030, oct. 2003.

Ferrando 2008 : R. Ferrando, J. Jellinek, et R. L. Johnston, « Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 3, p. 845-910, mars 2008.

Gardner 2009 : D. S. Gardner, G. Schrom, F. Paillet, B. Jamieson, T. Karnik, et S. Borkar, « Review of On-Chip Inductor Structures With Magnetic Films », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, n° 10, p. 4760-4766, oct. 2009.

Gatel 2015 : C. Gatel, F. J. Bonilla, A. Meffre, E. Snoeck, B. Warot-Fonrose, B. Chaudret, L.-M. Lacroix, et T. Blon, « Size-Specific Spin Configurations in Single Iron Nanomagnet: From Flower to Exotic Vortices », *Nano Lett.*, p. 151002080211009, oct. 2015.

Ge 2007 : S. Ge, D. Yao, M. Yamaguchi, X. Yang, H. Zuo, T. Ishii, D. Zhou, et F. Li, « Microstructure and magnetism of FeCo–SiO₂ nano-granular films for high frequency application », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 12, p. 3660-3664, juin 2007.

Granitzer 2015 : P. Granitzer, K. Rumpf, R. Gonzalez-Rodriguez, J. L. Coffey, et M. Reissner, « The effect of nanocrystalline silicon host on magnetic properties of encapsulated iron oxide nanoparticles », *Nanoscale*, vol. 7, n° 47, p. 20220-20226, 2015.

Han 2009 : Z. Han, D. Li, H. Wang, X. G. Liu, J. Li, D. Y. Geng, et Z. D. Zhang, « Broadband electromagnetic-wave absorption by FeCo/C nanocapsules », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 2, p. 23114, 2009.

Harraz 2013 : F. A. Harraz, « Synthesis and surface properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles infiltrated into porous silicon template », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 287, p. 203-210, déc. 2013.

Herzer 1990 : G. Herzer, « Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 26, n° 5, p. 1397–1402, 1990.

Hong 2014 : X. Hong, M. Li, N. Bao, E. Peng, W. Li, J. Xue, et J. Ding, « Synthesis of FeCo nanoparticles from FeO(OH) and Co₃O₄ using oleic acid as reduction agent », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, n° 3, mars 2014

Huba 2011 : Z. J. Huba, K. J. Carroll, et E. E. Carpenter, « Synthesis of high magnetization FeCo alloys prepared by a modified polyol process », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 7, p. 07B514, 2011.

Hyeon 2003 : T. Hyeon, « Chemical synthesis of magnetic nanoparticles », *Chem. Commun.*, n° 8, p. 927-934, avr. 2003.

Jianmin 2007 : Jianmin Bai, Yun-Hao Xu, et Jian-Ping Wang, « Cubic and Spherical High-Moment FeCo Nanoparticles With Narrow Size Distribution », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, n° 7, p. 3340-3342, juill. 2007.

Kandapallil 2015 : B. Kandapallil, R. E. Colborn, P. J. Bonitatibus, et F. Johnson, « Synthesis of high magnetization Fe and FeCo nanoparticles by high temperature chemical reduction », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 378, p. 535-538, mars 2015.

Kim 2013 : D. J. Kim, M. Pal, et W. S. Seo, « Confined growth of highly uniform and single bcc-phased FeCo/graphitic-shell nanocrystals in SBA-15 », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 180, p. 32-39, nov. 2013.

Kodama 2006 : D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, et B. Jeyadevan, « Chemical Synthesis of Submicrometer- to Nanometer-Sized Magnetic FeCo Dice », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 23, p. 3154-3159, déc. 2006.

Kodama 2007 : D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Sato, B. Jeyadevan, et K. Tohji, « Synthesis of size-controlled Fe–Co alloy nanoparticles by modified polyol process », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, n° 2, p. 2396-2398, mars 2007.

- Kodama 2012** : D. Kodama, K. Shinoda, R. Kasuya, M. Doi, K. Tohji, et B. Jeyadevan, « Potential of sub-micron-sized Fe-Co particles for antenna applications », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 07A331, 2012.
- Koh 2013** : K. Koh, J. Park, J. Park, X. Zhu, et L. Lin, « Core-shell magnetic nanoparticles for on-chip RF inductors », in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2013 IEEE 26th International Conference on*, 2013, p. 465–468
- Kura 2014** : H. Kura, K. Hata, T. Oikawa, M. Takahashi, et T. Ogawa, « Effect of induced uniaxial magnetic anisotropy on ferromagnetic resonance frequency of Fe–Co alloy nanoparticle/polystyrene nanocomposite », *Scr. Mater.*, vol. 76, p. 65-68, avr. 2014.
- Lacroix 2009** : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, et B. Chaudret, « Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 2, p. 549-557, janv. 2009.
- Lagarkov 2009** : A. N. Lagarkov et K. N. Rozanov, « High-frequency behavior of magnetic composites », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 14, p. 2082-2092, juill. 2009.
- Li 2013** : Z. Li, Y. Ma, et L. Qi, « One-pot synthesis of CoFe–Fe₃O₄ nanocomposites with tunable magnetic properties and long term stability », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 9, p. 3157-3163, sept. 2013.
- Liu 2011** : J. Liu, S. Z. Qiao, Q. H. Hu, et others, « Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications », *Small*, vol. 7, n° 4, p. 425–443, 2011.
- Markondeya Raj 2013** : P. Markondeya Raj, H. Sharma, S. Samtani, D. Mishra, V. Nair, et R. Tummala, « Magnetic losses in metal nanoparticle-insulator nanocomposites », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, n° 9, p. 3448-3455, sept. 2013.
- Mohan 1999** : S. S. Mohan, M. del Mar Hershenson, S. P. Boyd, et T. H. Lee, « Simple accurate expressions for planar spiral inductances », *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 34, n° 10, p. 1419–1424, 1999.
- Ogawa 2012** : T. Ogawa, H. Takano, H. Kura, et M. Takahashi, « Synthesis of Fe–Co nanoparticles with high saturation magnetization by low-temperature post-annealing », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 07B533, 2012.
- Pal 2010** : S. K. Pal et D. Bahadur, « Shape controlled synthesis of iron–cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method », *Mater. Lett.*, vol. 64, n° 10, p. 1127-1129, mai 2010.
- Popova 2012** : A. N. Popova, Y. A. Zaharov, et V. M. Pugachev, « Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys », *Mater. Lett.*, vol. 74, p. 173-175, mai 2012.
- Poudyal 2013** : N. Poudyal, G. S. Chaubey, C.-B. Rong, J. Cui, et J. P. Liu, « Synthesis of monodisperse FeCo nanoparticles by reductive salt-matrix annealing », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 34, p. 345605, août 2013.

Qin 2016 : N. Qin, Y. Zhang, H. Zhou, Z. Geng, G. Liu, Y. Zhang, H. Zhao, et G. Wang, « Enhanced removal of trace Cr(VI) from neutral and alkaline aqueous solution by FeCo bimetallic nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 472, p. 8-15, juin 2016.

Rafique 2013 : M. Y. Rafique, L. Pan, M. Zubair Iqbal, Q. Javed, H. Qiu, Rafi-ud-din, M. H. Farooq, et Z. Guo, « 3-D flower like FeCo alloy nanostructures assembled with nanotriangular prism: Facile synthesis, magnetic properties, and effect of NaOH on its formation », *J. Alloys Compd.*, vol. 550, p. 423-430, févr. 2013.

Ramprasad 2004 : R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, et P. Renaud, « Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 1, p. 519, 2004.

Rumpf 2013 : K. Rumpf, P. Granitzer, P. Poelt, et M. Reissner, « Specific loading of porous silicon with iron oxide nanoparticles to achieve different blocking temperatures », *Thin Solid Films*, vol. 543, p. 56-58, sept. 2013.

Shokufar 2014 : A. Shokufar et S. S. S. Afghahi, « Size Controlled Synthesis of FeCo Alloy Nanoparticles and Study of the Particle Size and Distribution Effects on Magnetic Properties », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, p. 1-10, 2014.

Skomski 2003 : R. Skomski, « Nanomagnetism », *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 15, p841, 2003

Sourmail 2005 : T. Sourmail, « Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 7, p. 816-880, sept. 2005.

Sundar 2005 : R. S. Sundar et S. C. Deevi, « Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties », *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, n° 3, p. 157-192, juin 2005.

Tang 2011 : R. Tang, T. Li, Z. Wu, W. Cai, H. Jiang, Z. Yang, W. Liu, Z. Zhang, B. Yang, X. Liu, Z. Zou, et R. Yu, « Magnetic and Microwave Absorption Properties of Core/Shell FeCo - Based Nanocomposites Synthesized by a Simple Wet Chemical Method », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, n° 10, p. 3456-3459, oct. 2011

Thanh 2014 : N. T. K. Thanh, N. Maclean, et S. Mahiddine, « Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution », *Chem. Rev.*, p. 140708135221009, juill. 2014.

Timonen 2010 : J. V. I. Timonen, R. H. A. Ras, O. Ikkala, M. Oksanen, E. Seppälä, K. Chalapat, J. Li, et G. S. Poraoanu, « Magnetic Nanocomposites at Microwave Frequencies », in *Trends in Nanophysics*, V. Bârsan et A. Aldea, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 257-285.

Turgut 1999 : Z. Turgut, N. T. Nuhfer, H. R. Piehler, et M. E. McHenry, « Magnetic properties and microstructural observations of oxide coated FeCo nanocrystals before and after compaction », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 8, p. 4406, 1999.

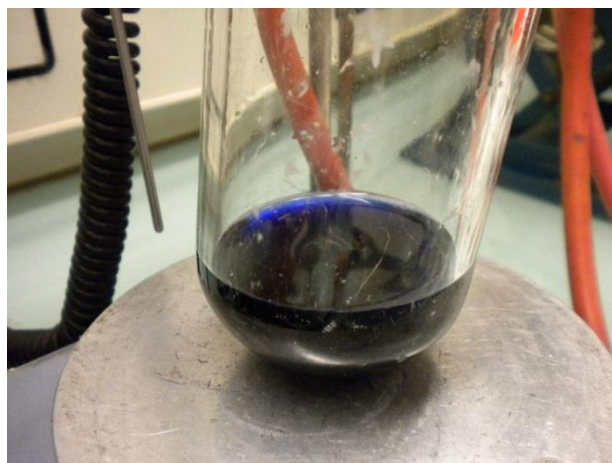
Tzitzios 2011 : V. Tzitzios, G. Basina, D. Niarchos, W. Li, et G. Hadjipanayis, « Synthesis of air stable FeCo nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 7, p. 07A313, 2011.

Venturin 2007 : D. Venturin, C. Desvaux, P. Renaud, B. Chaudret, T. Parra, « A Nanoparticle-Bases Ferromagnetic Dielectric Fe/Co Composite for RF Integrated Inductors », *37th Proceeding European Microwave Conference*, 978-2-87487-001-9, 2007.

- Wang 2009** : C. Wang, S. Peng, L.-M. Lacroix, et S. Sun, « Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in core/shell structured Co/Fe nanoparticles », *Nano Res.*, vol. 2, n° 5, p. 380-385, mai 2009.
- Wang 2011** : S. Wang, X. Zhang, J. Li, Q. Tian, et X. Kou, « Effect of B content on structure and magnetic properties of FeCoB-Al₂O₃ nanogranular films », *Appl. Phys. A*, vol. 104, n° 1, p. 415-423, juill. 2011.
- Wang 2014** : Y. Wang, H. Zhang, L. Wang, et F. Bai, « Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO₂ films », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 17, p. 17A306, mai 2014.
- Wang 2015** : Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong, et H. Chen, « Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 7, p. 2022-2051, févr. 2015.
- Wei 2012** : X.-W. Wei, K.-L. Wu, G.-X. Zhu, Y.-J. Liu, W. Shi, X.-Z. Li, L.-L. Rong, L. Chen, et F.-H. Wu, « Ultrasonic-assisted surfactant-free synthesis of highly magnetized FeCo alloy nanocrystallite from ferric and cobalt salt », *J. Alloys Compd.*, vol. 539, p. 21-25, oct. 2012.
- Wen 2013** : C. Wen, X. Zhang, S. E. Lofland, J. Lauterbach, et J. Hattrick-Simpers, « Synthesis of mono-disperse CoFe alloy nanoparticles with high activity toward NaBH₄ hydrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 15, p. 6436-6441, mai 2013.
- Wetz 2006** : F. Wetz, K. Soulantica, M. Respaud, A. Falqui, et B. Chaudret, « Synthesis and magnetic properties of Co nanorod superlattices », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, n° 5-8, p. 1162-1166, sept. 2007.
- Yan 2014** : Q. Yan, S. Li, E. Pang, et Y. Wang, « Fabrication of hollow spheres FeCo alloy through a hydrothermal reduction method », *Mater. Lett.*, vol. 120, p. 185-188, avr. 2014
- Yang 2011** : C. Yang, K. Koh, X. Zhu, et L. Lin, « On-chip RF inductors with magnetic nano particles medium », in *2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, 2011, p. 2801-2804
- Yarema 2013** : M. Yarema, R. Caputo, et M. V. Kovalenko, « Precision synthesis of colloidal inorganic nanocrystals using metal and metalloid amides », *Nanoscale*, vol. 5, n° 18, p. 8398, 2013.
- Ye 2015** : E. Ye, M. D. Regulacio, S.-Y. Zhang, X. J. Loh, et M.-Y. Han, « Anisotropically branched metal nanostructures », *Chem Soc Rev*, vol. 44, n° 17, p. 6001-6017, 2015.
- Zamanpour 2011** : M. Zamanpour, Y. Chen, B. Hu, K. Carroll, Z. J. Huba, E. E. Carpenter, L. H. Lewis, et V. G. Harris, « Large-scale synthesis of high moment FeCo nanoparticles using modified polyol synthesis », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 7, p. 07B528, 2012
- Zhang 2012** : H. Zhang, M. Jin, et Y. Xia, « Noble-Metal Nanocrystals with Concave Surfaces: Synthesis and Applications », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 31, p. 7656-7673, juill. 2012.
- Zehani 2014** : K. Zehani, R. Bez, J. Moscovici, F. Mazaleyrat, N. Mliki, et L. Bessais, « High Magnetic Moment of FeCo Nanoparticles Produced in Polyol Medium », *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 50, n° 4, p. 1-5, 2014.

Chapitre II.

Synthèse de nanoparticules de FeCo



Sommaire du chapitre II :

1	Synthèse organométallique	II.2
2	Système AP/HDA : la fonction carboxylique	II.3
2.1	Influence du nombre d'équivalents d'acide palmitique	II.3
2.2	Influence de la concentration en précurseurs	II.5
2.3	Influence du temps de réaction.....	II.6
2.4	Ajustement de la composition des nanoparticules	II.7
2.5	Caractérisation structurale et magnétique	II.9
2.5.1	Teneur métallique du matériau final et rendement de la réaction	II.9
2.5.2	Structure des nanoparticules.....	II.10
2.5.3	Propriétés magnétiques	II.11
2.6	Conclusion sur le système AP/HDA.....	II.12
3	Système HDAHCl/HDA : la fonction chlorure d'ammonium.....	II.13
3.1	Influence des ligands.....	II.13
3.1.1	Variation du nombre d'équivalents d'HDAHCl	II.13
3.1.2	Variation du nombre d'équivalents d'HDA	II.15
3.2	Introduction d'une période d'homogénéisation.....	II.16
3.3	Influence du temps de réaction : suivi cinétique.....	II.16
3.4	Optimisation de la période d'homogénéisation	II.18
3.5	Influence de la concentration en précurseurs	II.19
3.6	Ajustement de la composition des nanoparticules	II.20
3.7	Synthèse sous atmosphère d'argon	II.22
3.8	Caractérisation structurale et magnétique	II.23
3.8.1	Teneur métallique et rendement.....	II.23
3.8.2	Structure des nanoparticules.....	II.24
3.8.3	Propriétés magnétiques	II.25
3.9	Conclusion sur le système HDAHCl/HDA	II.26
4	Comparaison des deux systèmes de nanoparticules	II.27
5	Conclusion.....	II.27
	Références bibliographiques	II.28

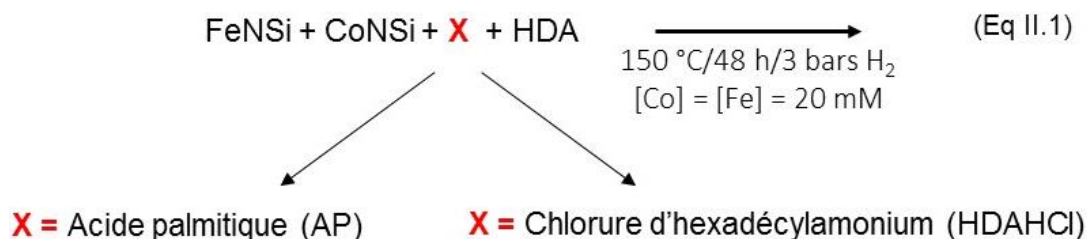
Les nanoparticules de FeCo étant des briques magnétiques intéressantes pour l'intégration sur des inductances planaires, nous nous sommes intéressés à leur synthèse via une approche organométallique. Deux systèmes de ligands acide/amine ont été étudiés : le système acide palmitique/hexadécylamine et le système chlorure d'hexadécylammonium/hexadécylamine. Pour chacun de ces systèmes, les paramètres permettant d'accéder à des nanoparticules monodisperses et de taille contrôlée, tels que la quantité de ligands, le temps de réaction ou la concentration des précurseurs, seront étudiés. L'optimisation des paramètres s'appuiera initialement sur une caractérisation par microscopie électronique à transmission après lavage. Les nanoparticules retenues seront ensuite caractérisées d'un point de vue structural et magnétique.

1 Synthèse organométallique

La problématique majeure concernant la synthèse d'alliage est d'obtenir au sein d'une même nanoparticule les deux éléments souhaités. Pour ce faire, un contrôle des réactivités des précurseurs est nécessaire. Nous avons vu au chapitre I que les précédentes synthèses conduisaient souvent à des particules de types cœur/coquille et qu'un recuit était souvent indispensable pour obtenir l'alliage FeCo. Nous nous proposons dans cette thèse d'étudier la co-décomposition de deux précurseurs organométalliques le $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)_2]$ et le $\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)_2$, THF. Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons ces précurseurs respectivement FeNSi et CoNSi.

Ces deux précurseurs étant très réactifs, les mélanges réactionnels sont effectués en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Le mésitylène, solvant organique apolaire permettant de travailler à des températures de réaction de 150°C, est préalablement purifié et dégazé afin d'éliminer les traces d'eau et d'oxygène, ce, afin d'être inerte vis-à-vis des précurseurs et des nanoparticules. La synthèse est réalisée dans des bouteilles Fisher-Porter (FP) pouvant supporter une pression de 5 bars.

Le schéma réactionnel général est décrit par l'équation II.1. Pour une concentration équimolaire visée, une quantité équivalente de FeNSi et CoNSi est dissoute dans le mésitylène en présence des stabilisants. En suivant un protocole similaire à la synthèse de nanoparticules de fer développée par Lise-Marie Lacroix [Lacroix, 2009], la solution réactionnelle est ensuite mise sous une pression de 3 bars d' H_2 et plongée dans un bain d'huile à 150°C.



Comme présenté dans le chapitre I, les synthèses de nanoparticules, par approche organométallique, emploient généralement un couple de ligands acide/amine à longue chaîne. Nous proposons de travailler avec les systèmes de ligands utilisés dans la synthèse de nanoparticules de Fe, à savoir le système acide palmitique/hexadécylamine (AP/HDA) [Lacroix 2009] et chlorure d'hexadécylamonium/hexadécylamine (HDAHCl/HDA) [Dumestre 2004, Meffre 2011]. D'après les études précédentes, le ligand acide, AP ou HDAHCl, permet de contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules de fer et participe à leur stabilisation. Le ligand amine, quant à lui, contribue à la stabilisation des nanoparticules, et peut même, en l'absence de dihydrogène, jouer le rôle d'agent réducteur [Meffre 2011].

2 Système AP/HDA : la fonction carboxylique

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude paramétrée en présence du couple AP/HDA.

2.1 Influence du nombre d'équivalents d'acide palmitique

Nous nous intéressons ici à la variation des équivalents (eq.) d'acide palmitique (AP) par rapport à la molarité des précurseurs. Nous fixons la concentration de chaque précurseur à 20 mmole/L (mM) et à 4 eq. la quantité d'hexadécylamine (HDA) :



La Figure II.1 et le Tableau II.1 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules obtenues en ajustant entre 1 et 3,1 équivalents la quantité d'AP. Nous remarquons que la taille des nanoparticules augmente avec le nombre d'équivalents d'AP, passant de 2,0 à 10,0 nm. De plus, nous pouvons noter une évolution de la morphologie des nanoparticules. En effet, en deçà de 2,5 équivalents d'AP, elles sont sphériques, alors que jusqu'à 3 équivalents, elles présentent une forme cubique. Cependant, à partir de 3,1 équivalents, des multipodes sont observés.

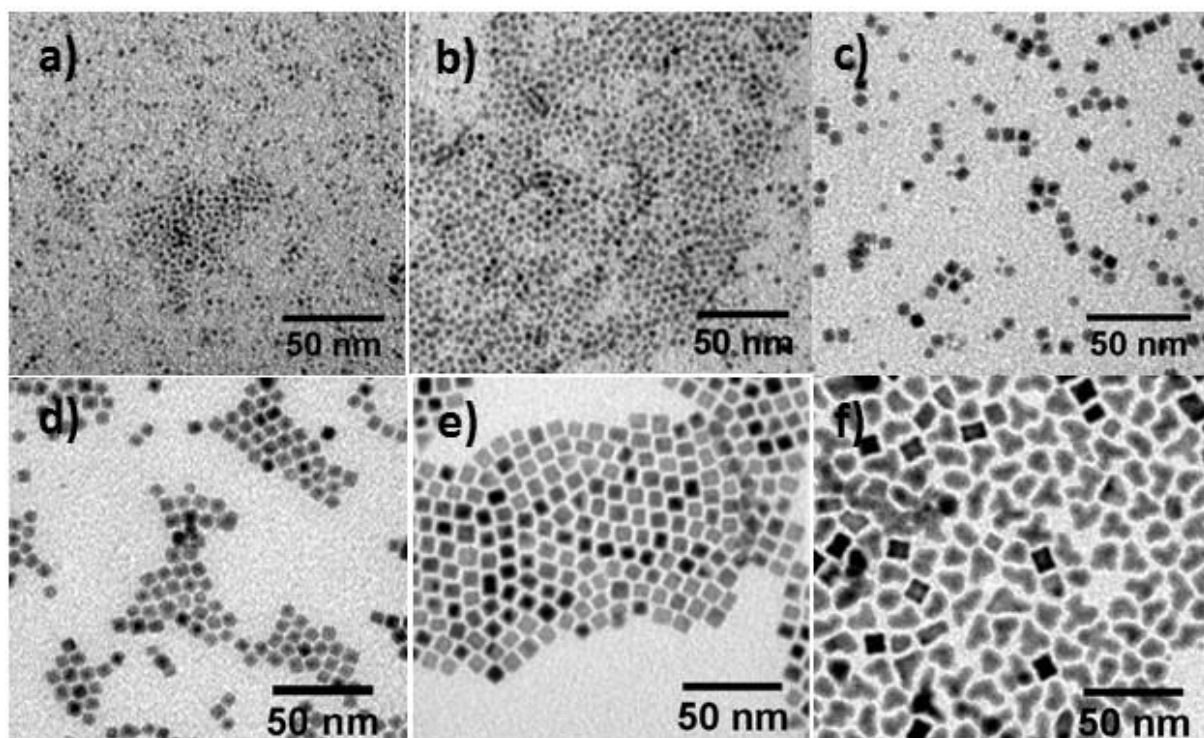


Figure II.1 : Images TEM des nanoparticules obtenues avec a) 1 b) 2 c) 2,5 d) 2,75 et e) 3 et f) 3,1 équivalents d'AP

Equivalents AP	1	2	2,5	2,75	3	3,1
Taille (nm)	$2 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,7$	$7,5 \pm 0,7$	$10,0 \pm 1,0$
Forme	Sphères	Sphères	Cubes	Cubes	Cubes	Multipodes

Tableau II.1: Tailles et formes des nanoparticules obtenues avec différents équivalents d'AP

Nous retrouvons cette corrélation entre la taille des nanoparticules et le nombre d'équivalents d'acide dans la synthèse de nanoparticules de fer [Lacroix 2009]. L'acide carboxylique réagit en effet avec les précurseurs amidures et conduit à la formation de carboxylates. Ces carboxylates de fer et de cobalt sont beaucoup plus stables que les précurseurs initiaux et jouent alors le rôle de réservoir de croissance (cf. chapitre I).

Concernant la suite de notre étude, nous conserverons un nombre d'équivalents d'AP fixé à 3, permettant la formation de nanoparticules cubiques de taille moyenne comprise entre 7 et 8 nm.

2.2 Influence de la concentration en précurseurs

Nous allons maintenant faire varier la concentration en précurseurs X entre 1 et 30 mM, en maintenant un rapport équimolaire entre le fer et le cobalt ($X = [\text{Fe}] = [\text{Co}]$).



Aucune nanoparticule n'ayant pu être observée pour une concentration de 1 mM, la Figure II.2 et le Tableau II.2 présentent les images TEM et les tailles des nanoparticules obtenues pour des concentrations comprises entre 5 et 30 mM. A 5 mM, les nanoparticules sont coalescées. A 10 mM, elles sont de forme irrégulière et possèdent une taille moyenne de 6,7 nm. La présence de quelques cubes peut être observée. Pour une concentration de 20 mM, les nanoparticules sont monodisperses en taille (7,5 nm) et présentent une forme cubique. Lorsque la concentration atteint 30 mM, les particules conservent une taille similaire (7,6 nm), mais sont légèrement moins bien facettées et commencent à s'agréger.

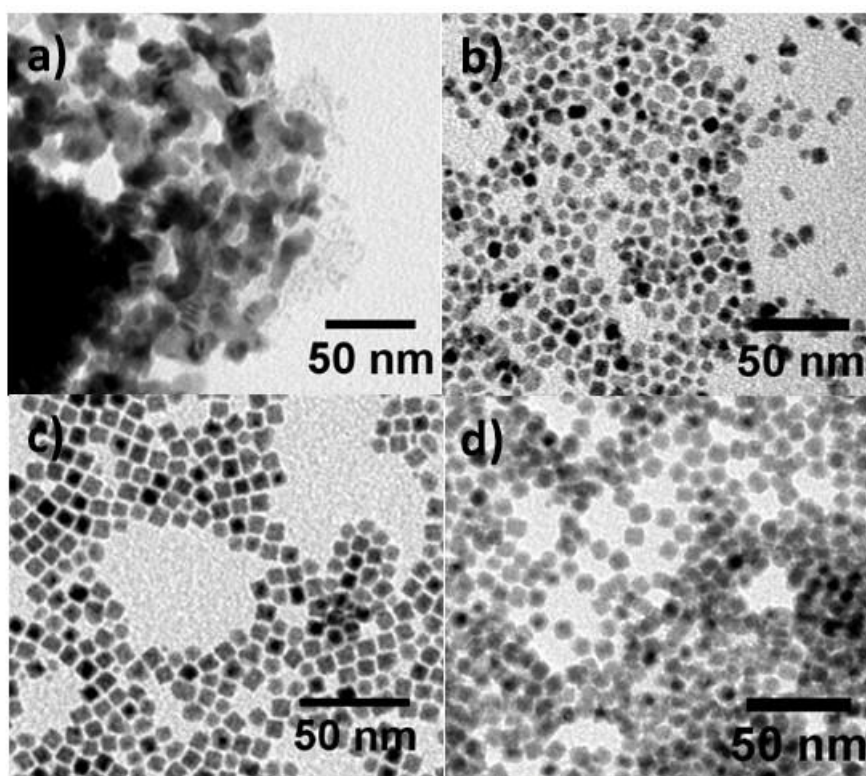


Figure II.2 : Images TEM des nanoparticules obtenues avec une concentration en précurseurs a) 5, b) 10, c) 20 et d) 30 mM

Concentration (mM)	5	10	20	30
Taille (nm)	coalescence	$6,7 \pm 1,0$	$7,5 \pm 0,7$	$7,6 \pm 0,8$

Tableau II.2: Taille des nanoparticules obtenues avec différentes concentrations en précurseurs

D'après ces observations, la concentration optimale en précurseurs est de 20 mM pour former des nanoparticules monodisperses en taille et bien facettées.

2.3 Influence du temps de réaction

Si jusqu'à présent, un temps de réaction de 48 h avait été utilisé, nous allons étudier plus en détail son impact sur la synthèse.



La Figure II.3 et le Tableau II.3 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules obtenues pour des temps de réaction variant entre 18 h et 7 j. Après 18 h de réaction, des nanocubes d'une taille moyenne de 7,9 nm et des petites nanoparticules de forme variable sont observés. Ajoutée à une solution réactionnelle présentant des reflets bleutés, dus à la présence de Co^{2+} en solution, nous pouvons conclure que la décomposition des espèces de Fe et de Co n'est pas complète. Après 48 h de réaction, la solution ne présente plus qu'une couleur noire, caractéristique d'une solution colloïdale. Des nanocubes d'une taille moyenne de 7,5 nm sont observés. Après 65 h de réaction, il n'y a pas d'évolution significative de la taille (6,8 nm) ni de la forme des nanoparticules. En revanche, si l'on étend la réaction à 7 j, deux types de nanoparticules sont formés : des cubes de 8,1 nm et des sphères de 6,1 nm. Ce changement de morphologie et cette défocalisation en taille peut être dû à de nombreux mécanisme réactionnels et résultent probablement de la modification des équilibres chimiques entre les nanoparticules et la solution environnante. Un tel équilibre dynamique en solution est connu pour les nanoparticules de Fe, où les carboxylates libres dans le milieu réactionnel viennent coordonner un atome de fer à la surface des particules [Lacroix 2008 thèse]. Cet atome de fer repart donc en solution sous forme de carboxylates de fer. En réaction opposée, un carboxylate de fer va se décomposer à la surface des particules, avec l'apport de H_2 , et fournir un atome métallique.

Temps (h)	18	48	65	168 (7 jours)
Taille (nm)	$7,9 \pm 0,8$	$7,1 \pm 0,7$	$6,8 \pm 0,8$	Cubes : $8,1 \pm 0,7$ Sphères : $6,1 \pm 0,5$

Tableau II.3: Caractéristiques des nanoparticules obtenues après différent temps de réaction

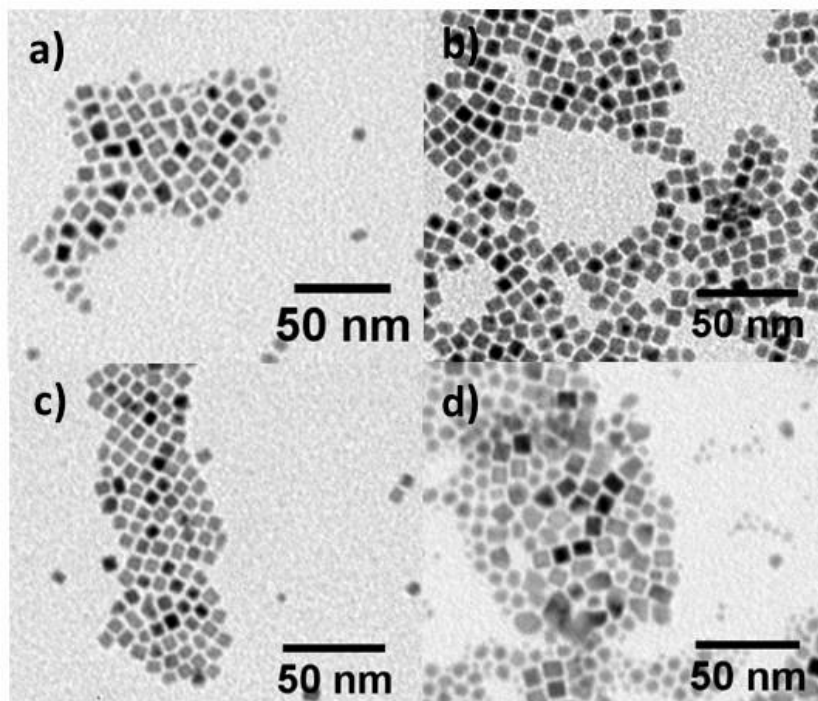


Figure II.3 : Images TEM des nanoparticules obtenues en faisant varier le temps de réaction
a) 18, b) 48, 65 h et d) 7 j

Pour la suite de notre étude, nous conserverons un temps de réaction de 48 h. En effet ce temps semble un bon compromis pour permettre la réduction des précurseurs tout en évitant les problèmes de défocalisation de la distribution en taille.

2.4 Ajustement de la composition des nanoparticules

Les propriétés magnétiques, telles que l'anisotropie et l'aimantation à saturation, variant significativement avec la composition de l'alliage FeCo (cf. chapitre I), il est important de contrôler la teneur en fer et en cobalt au sein des particules. La composition chimique a été déterminée par des analyses par spectrométrie à plasma par couplage inductif (ICP) et par analyse dispersive en énergie couplé à un microscope électronique à balayage (SEM-EDX). Les mesures ICP sont réalisées sur des poudres préparés en boîte à gant et conservées sous argon, les mesures SEM-EDX sont réalisées à partir d'un dépôt de nanoparticules sur du scotch carbone.

Le rapport équimolaire Fe/Co : 1/1, utilisé jusqu'à présent, correspondait à une composition visée de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Pour les nanoparticules synthétisées dans les conditions

optimales ($[\text{Fe}] = [\text{Co}] = 20 \text{ mM}$, $t = 48 \text{ h}$, 3 AP/4 HDA) des compositions $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$ et $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{46}$ ont été mesurées par ICP et SEM-EDX respectivement (cf. Tableau II.4). Ces deux compositions sont en bon accord, compte tenu de l'incertitude de $\pm 2 \%$ de l'analyse SEM-EDX, et sont proches de la composition visée. Une analyse chimique locale par EDX en utilisant un microscope à transmission a confirmé la présence du fer et du cobalt au sein de chaque particule (cf. Figure II.4).

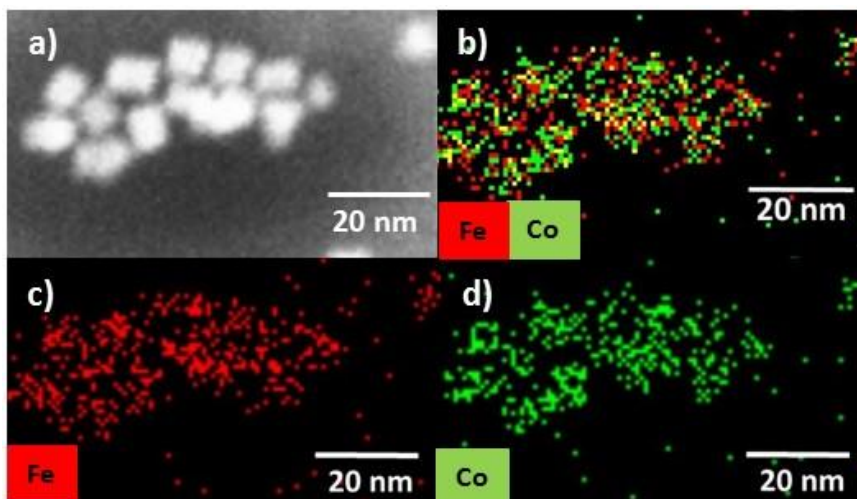
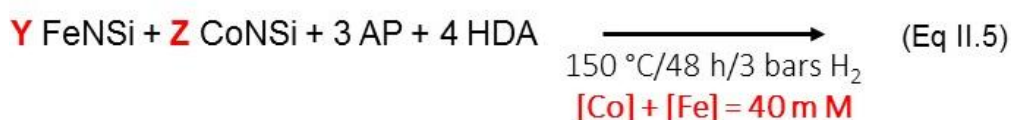


Figure II.4 : Images STEM-EDX des nanoparticules obtenues avec un rapport Fe/Co : 1/1, une concentration en précurseur ($[\text{Fe}] = [\text{Co}]$) de 20 mM, un temps de réaction de 48 h et ratio de ligand 3 AP/4 HDA a) image STEM, b) superposition de la cartographie du Fe en rouge et du Co en vert, c) cartographie du Fe et d) cartographie du Co

Afin de contrôler la composition des nanoparticules, le rapport des précurseurs de fer et de cobalt a été modulé en conservant une concentration métallique totale constante : $[\text{Fe}] + [\text{Co}] = 2X = 40 \text{ mM}$. Le nombre d'équivalents des ligands est calculé par rapport à X et est donc constant (AP/HDA = 3/4).



L'utilisation d'un rapport plus riche en fer $Y = 1.2$ et $Z = 0.8$ devrait conduire à une composition $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$. Les nanoparticules ainsi obtenues sont des cubes de $7,6 \pm 0,6 \text{ nm}$, semblables en taille et en forme aux nanoparticules obtenues en utilisant un rapport Fe/Co : 1/1 (cf. Figure II.5). Les analyses chimiques révèlent une composition $\text{Fe}_{71}\text{Co}_{29}$ d'après l'ICP et $\text{Fe}_{68}\text{Co}_{32}$ d'après le SEM-EDX (cf. Tableau II.4). Là encore, l'accord entre les deux techniques est satisfaisant, en revanche, la composition réelle est nettement plus riche en fer que la composition visée (70 % contre 60 %).

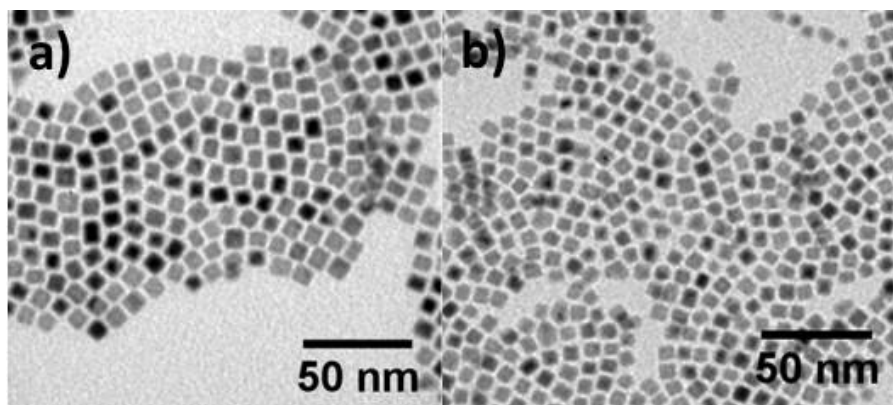


Figure II.5: Images TEM des nanoparticules avec un rapport de précurseurs Fe/Co a) 1/1 et b) 1,2/0,8

Rapport Fe/Co	Composition visée	ICP	MEB-EDX
1/1	Fe ₅₀ Co ₅₀	Fe ₅₂ Co ₄₈	Fe ₅₄ Co ₄₆
1,2/0,8	Fe ₆₀ Co ₄₀	Fe ₇₁ Co ₂₉	Fe ₆₈ Co ₃₂

Tableau II.4 : Composition des nanoparticules avec différents ratios de précurseurs

Pour la suite de ce manuscrit, nous appellerons respectivement AP-50 et AP-60 les nanoparticules obtenues avec les rapports Fe/Co : 1/1 et Fe/Co : 1,2/0,8 où AP fait référence au couple de ligands utilisé, AP/HDA.

2.5 Caractérisation structurale et magnétique

Les caractérisations sont réalisées sur la poudre récupérée en fin de réaction après lavage pour les particules AP-50 et AP-60.

2.5.1 Teneur métallique du matériau final et rendement de la réaction

Les nanoparticules obtenues étant constituées d'un cœur métallique entouré d'une couronne organique de ligands, leur teneur en métal a été déterminée par ICP et par analyse thermique gravimétrique (ATG). La mesure ATG consiste à décomposer thermiquement la poudre récupérée en fin de réaction, composée de ligands et de nanoparticules. Afin d'accéder à la fraction massique métallique, la poudre est chauffée une première fois à 500 °C pendant 2 h sous air. Cette étape permet de brûler les ligands, mais conduit à l'oxydation des nanoparticules. Une seconde étape de réduction des nanoparticules est effectuée en chauffant à 700 °C pendant 3 h sous atmosphère réductrice (4 % H₂/96 % Ar) (cf. Figure II.6). Des courbes ATG caractéristiques de l'étape d'oxydation et de l'étape de réduction sont disponibles en annexe (Annexe 3).

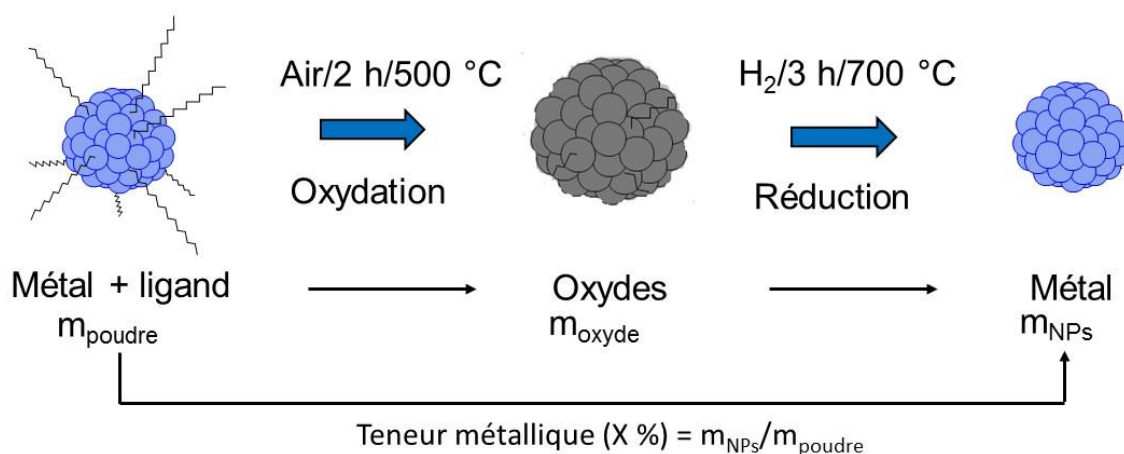


Figure II.6 : Représentation schématique du principe de la mesure ATG pour déterminer la teneur métallique

La teneur métallique est déterminée en rapportant la masse mesurée après le recuit de réduction ($m_{\text{métal}}$), à la masse de poudre introduite initialement dans le creuset (m_{NPs}). Le rendement en métal est quant à lui donné par le rapport $m_{\text{NPs}}/m[\text{Fe}+\text{Co}]$ avec $m_{\text{Fe}+\text{Co}}$ la masse de métal initialement introduite. Les rendements et les teneurs métalliques reportés dans le tableau II.5, sont issus de réactions réalisées sur un volume réactionnel de 20 mL.

Pour les nanoparticules AP-50, la teneur métallique de la poudre récupérée en fin de réaction est de 21%, soit une masse métallique de 10 mg. Le rendement de la réaction est estimé à 23%. Dans le cas des nanoparticules AP-60, la teneur métallique de la poudre récupérée est de 71%, avec un rendement de 33%.

Nanoparticules	Rapport Fe/Co	Teneur métallique (%)	m_{NPs} (mg)	$m_{\text{métal}}$ (mg)	Rendement sur 20 mL (%)
AP-50	1/1	21	48	10	23
AP-60	1,2/0,8	71	21	15	33

Tableau II.5 : Teneur métallique et rendement des nanoparticules obtenues avec le couple de ligands AP/HDA

2.5.2 Structure des nanoparticules

Les nanoparticules ont été caractérisées par diffraction des rayons X (cf. Figure II.7). Pour les deux échantillons, les trois pics de diffraction principaux s'indexent parfaitement aux pics (110), (200) et (211) de la structure cubique centrée du FeCo. L'absence de pics d'oxyde révèle le caractère purement métallique des nanoparticules en fin de synthèse. Pour les nanoparticules AP-50, nous observons la présence de pics entre 35 et 50°, ces derniers peuvent être attribués à des ligands cristallisés autour des nanoparticules. En effet, leur

teneur métallique étant faible (21 %), une grande quantité de ligands est présente à leur surface.

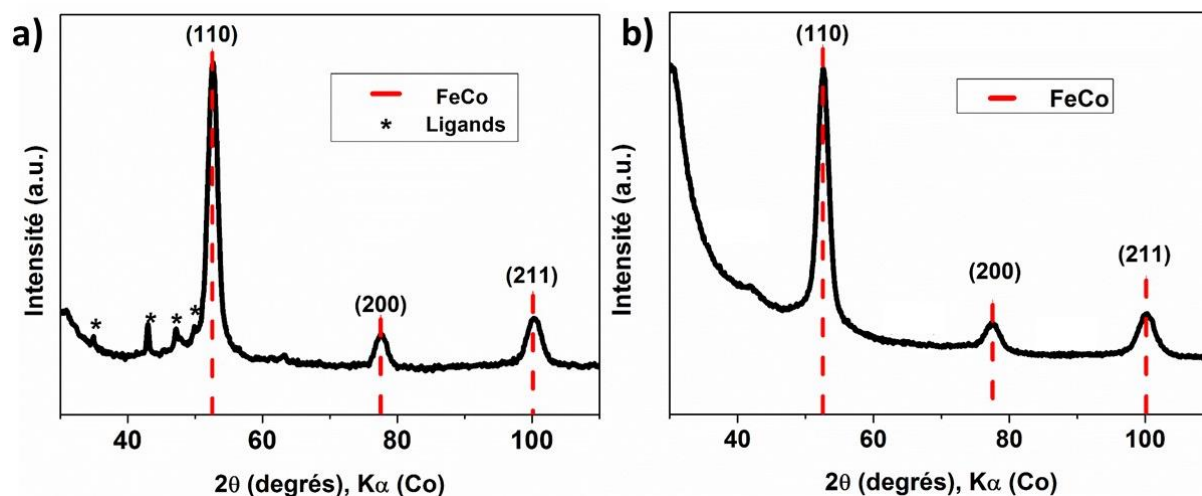


Figure II.7 : Diffractogrammes des nanoparticules obtenues avec un ratio a) Fe/Co : 1/1 (AP-50) et b) Fe/Co : 1,2/0,8 (AP-60)

Les tailles de cristallites sont calculées par la formule de Scherer (cf. Partie expérimentale) pour les différents diagrammes de diffraction et sont regroupées dans le Tableau II.6. Pour les nanoparticules AP-50, la taille de cristallites est de 7,1 nm. Celle-ci est proche de la taille mesurée en TEM (7,5 nm), indiquant que les nanoparticules sont monocristallines. Les nanoparticules AP-60 ont une taille de cristallites de 6,3 nm, légèrement inférieure à la taille mesurée en TEM (7,6 nm), impliquant un cœur cristallin réduit. Ceci peut être dû notamment à des distorsions de surface.

Nanoparticules	AP-50	AP-60
Taille de cristallites (nm)	7,1	6,3
Taille des nanoparticules mesurée en TEM (nm)	7,5	7,6

Tableau II.6 : Taille de cristallites calculées par la formule de Scherer et par TEM des nanoparticules AP-50 (Fe/Co : 1/1) et AP-60 (Fe/Co : 1,2/0,8)

2.5.3 Propriétés magnétiques

Nous avons réalisé des mesures d'aimantation à 300 et à 5 K après refroidissement sous champ (Figure II.8). Les courbes d'aimantation à 300 K permettent d'accéder à l'aimantation à saturation (cf. chapitre I). Quant aux courbes d'aimantation à basse température, elles permettent de déterminer si les nanoparticules sont oxydées, via la présence d'un champ d'échange (Tableau II.7). Le principe est décrit en Annexe 4.

Les aimantations à saturations sont déterminées par la masse de nanoparticules issue des analyses ATG et ICP. Les aimantations à saturation (M_s) mesurées à 300 K sont respectivement de 204 et 220 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ pour les nanoparticules AP-50 et AP-60, proches des valeurs de l'alliage massif (230 et 240 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ respectivement)

Les cycles d'hystérésis mesurés à basse température sont bien centrés (cf. Figure II.8b), confirmant le caractère non oxydé des particules en fin de synthèse.

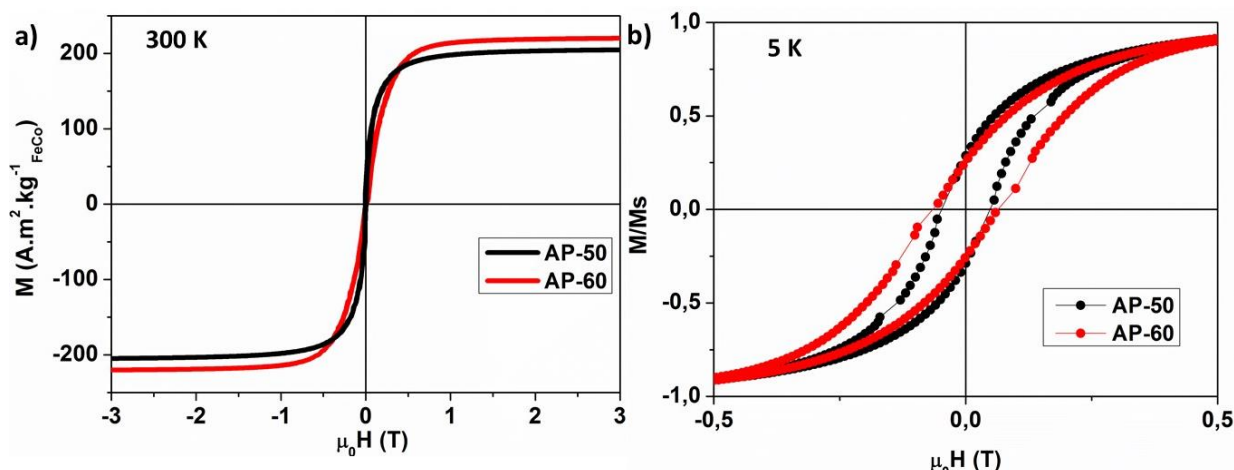


Figure II.8 : Courbes d'aimantation a) à 300 et b) à 5 K après refroidissement sous champ des nanoparticules AP-50 (Fe/Co : 1/1) et AP-60 (Fe/Co : 1,2/0,8)

Nanoparticules	M_s à 300 K ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$)	$\mu_0 H_{\text{ech}}$ (mT)
AP-50	204	0
AP-60	220	-0,7

Tableau II.7: Champs d'échange calculés pour les nanoparticules obtenues avec le couple des ligands AP/HDA

2.6 Conclusion sur le système AP/HDA

Nous avons montré pour la première fois que la co-décomposition des deux précurseurs FeNSi et de CoNSi, en présence d'acide palmitique (AP) et d'hexadécylamine (HDA), mène à la formation de nanoparticules de FeCo monodisperses en taille. Ces particules sont très bien cristallisées et présentent la structure cubique centrée attendue pour l'alliage FeCo. Une étude paramétrée a permis de déterminer les conditions optimales de synthèse, à savoir :



Un ajustement du rapport Fe/Co initialement introduit permet de moduler la composition des particules entre Fe₅₂Co₄₈ (FeCo : 1/1) et Fe₇₁Co₂₉ (FeCo : 1,2/0,8), et ainsi de contrôler l'aimantation à saturation des nanoparticules obtenues (204 et 220 A.m².kg⁻¹_{FeCo} respectivement).

3 Système HDAHCl/HDA : la fonction chlorure d'ammonium

Afin d'étendre notre contrôle de taille et de forme, nous avons étudié un autre système de ligands : chlorure d'hexadécylammonium/hexadécylamine (HDAHCl/HDA). Une étude paramétrée similaire à celle effectuée pour le système AP/HDA est réalisée.

3.1 Influence des ligands

Nous avons fait varier de manière indépendante la quantité d'HDAHCl et d'HDA, afin de déterminer le ratio optimal pour obtenir des particules monodisperses en taille.

3.1.1 Variation du nombre d'équivalents d'HDAHCl

En nous basant sur les résultats obtenus sur le système AP/HDA, le nombre d'équivalents d'HDA a été fixé à 4, la concentration des précurseurs à 20 mM et le temps de réaction à 48 h. La quantité d'HDAHCl varie entre 2 et 4 équivalents.



La Figure II.9 et le Tableau II.8 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules obtenues. Pour 2 équivalents, les nanoparticules sont de forme sphérique et monodisperses en taille (5,2 nm). A 2,75 équivalents, elles se scindent en deux populations, des nanoparticules sphériques monodisperses de 7,8 nm et des nanoparticules polydisperses de 17,5 nm coalescées. En présence de 3 équivalents d'HDAHCl, des auto-organisations de nanoparticules présentant une taille moyenne de 11,4 nm sont observées (cf. Figure II.9c). Elles ne peuvent pas être qualifiées de sphériques, des facettes sont clairement visibles. Nous supposons que ce sont des octaèdres tronqués, comme les particules de fer précédemment obtenues avec ce système de ligands [Meffre 2011]. Pour cette synthèse, quelques agglomérats de nanoparticules polydisperses en taille, allant de 11 nm pour les particules en périphérie à 15 nm, peuvent également être observés (cf. Figure II.9d). En utilisant 3,5 équivalents d'HDAHCl, des nanoparticules mal facettées et polydisperses en taille sont formées. Une taille moyenne de 16 nm a pu être estimée.

Lorsque la quantité d'HDAHCl est portée à 4 équivalents, des nanoparticules de 80 nm, mal définies, sont obtenues (Figure II.9f).

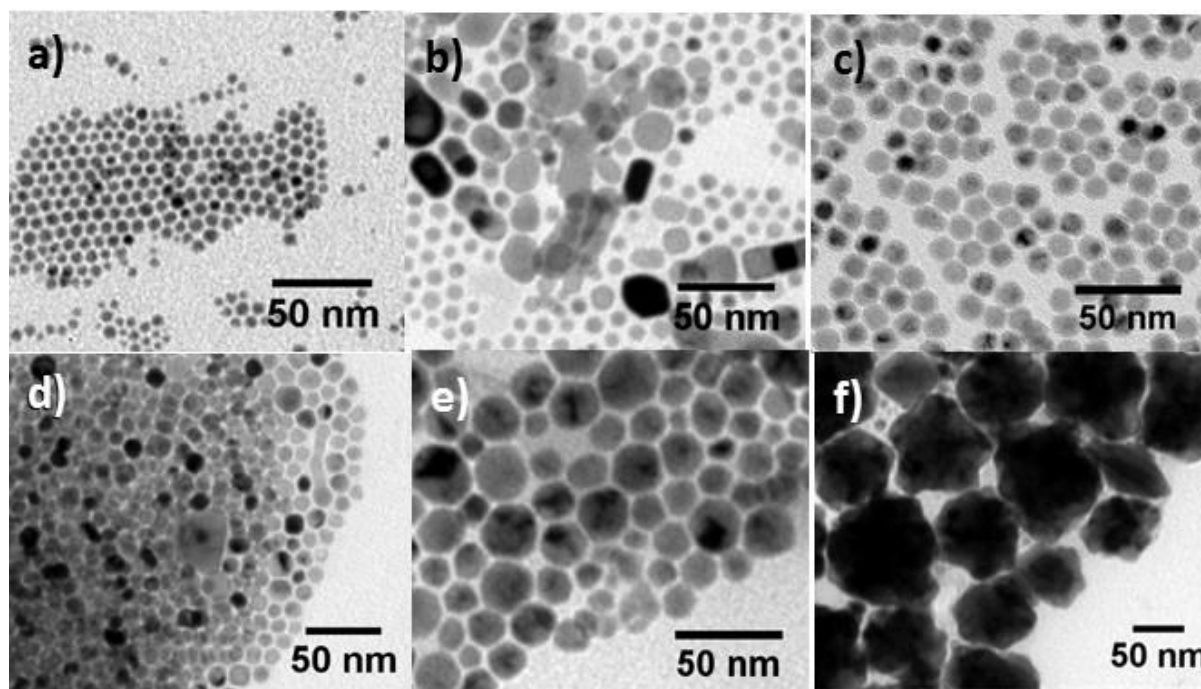


Figure II.9 : Images TEM des nanoparticules obtenues avec a) 2 b) 2,75 c) 3 d) agrégat de nanoparticules formé avec 3 équivalents d'HDAHCl e) 3,5 et e) 4 équivalents d'HDAHCl

<i>Equivalents HDAHCl</i>	<i>2</i>	<i>2,75</i>	<i>3</i>	<i>3,5</i>	<i>4</i>
<i>Taille (nm)</i>	$5,2 \pm 0,8$	$7,8 \pm 1,1$ $17,5 \pm 2,7$ <i>coalescence</i>	$11,4 \pm 0,8$ <i>agrégats</i>	$16,2 \pm 4,2$ <i>agrégats</i>	80 ± 16

Tableau II.8 : Caractéristiques des nanoparticules obtenues avec différents équivalents d'HDAHCl

La quantité d'HDAHCl permet de contrôler la taille des nanoparticules, tout comme le permettrait la quantité d'AP. On peut donc penser que, là encore, la réaction de ce ligand avec les précurseurs conduit à des espèces plus stables, qui alimenteront la croissance des nanoparticules.

Pour la suite de notre étude, nous fixerons la quantité d'HDAHCl à 3 équivalents, conduisant majoritairement à des nanoparticules de 11 nm.

3.1.2 Variation du nombre d'équivalents d'HDA

Nous faisons maintenant varier la quantité d'HDA entre 2 et 4 équivalents.



La Figure II.10 présente les images TEM des nanoparticules ainsi formées. En présence de 2 équivalents, les nanoparticules sont très polydisperses en taille. Pour 3 équivalents d'HDA, deux populations de nanoparticules sont observées avec des tailles moyennes de 4,4 et 10,2 nm respectivement. Quelques cubes sont également présents. Pour 4 équivalents, les nanoparticules présentent majoritairement une taille de 11 nm. On peut noter que des agrégats, dans lesquels des particules polydisperses en taille sont agglomérées, sont visibles sur l'ensemble des 3 échantillons. Dans le cadre de cette thèse, qui avait pour but l'intégration des nanoparticules sur des filtres à mode commun, nous n'avons pas augmenté la quantité d'HDA au-delà de 4, afin de conserver une teneur métallique importante dans le matériau final.

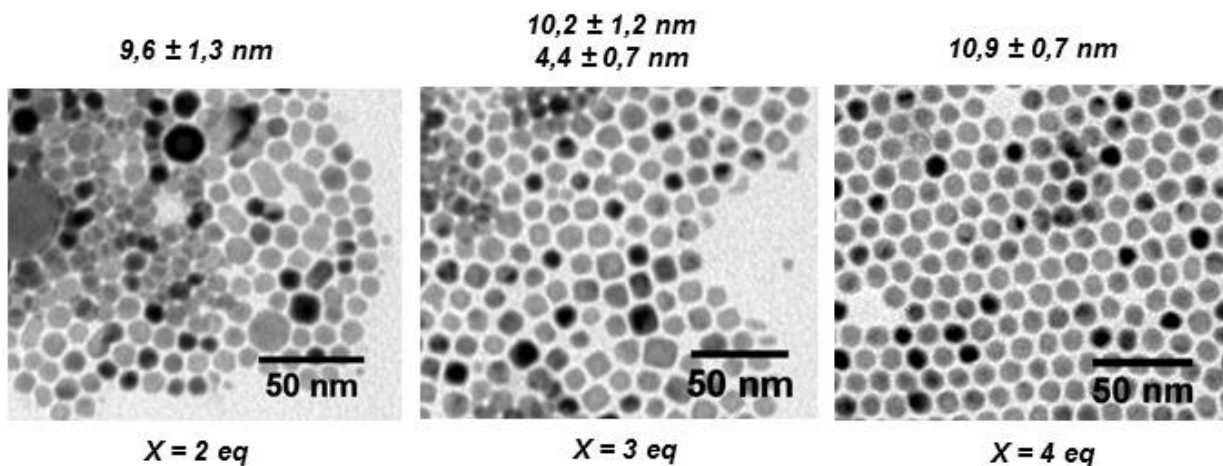


Figure II.10 : Images TEM des nanoparticules obtenues en faisant varier le nombre d'équivalents d'HDA avec HDAHCl fixé à 3 équivalents

Afin d'obtenir des nanoparticules monodisperses, nous fixons donc à 4 le nombre d'équivalents d'HDA.

3.2 Introduction d'une période d'homogénéisation

Contrairement à l'acide palmitique, le chlorure d'hexadécylammonium est très peu soluble dans le mésitylène à température ambiante. Un problème de reproductibilité, lié à la dissolution partielle du réactif, a donc très vite été rencontré. La Figure II.11a présente un exemple de non reproductibilité, révélant deux populations de nanoparticules ayant des tailles de 8,4 et 15,9 nm respectivement.

Pour pallier à ce problème, nous avons eu recours à une période d'homogénéisation du milieu réactionnel, afin d'assurer la solubilisation d'HDAHCl, avant la mise sous pression de dihydrogène. La Figure II.11b montre des nanoparticules de 11,4 nm, obtenues avec une période d'homogénéisation de 50 °C pendant 10 min.

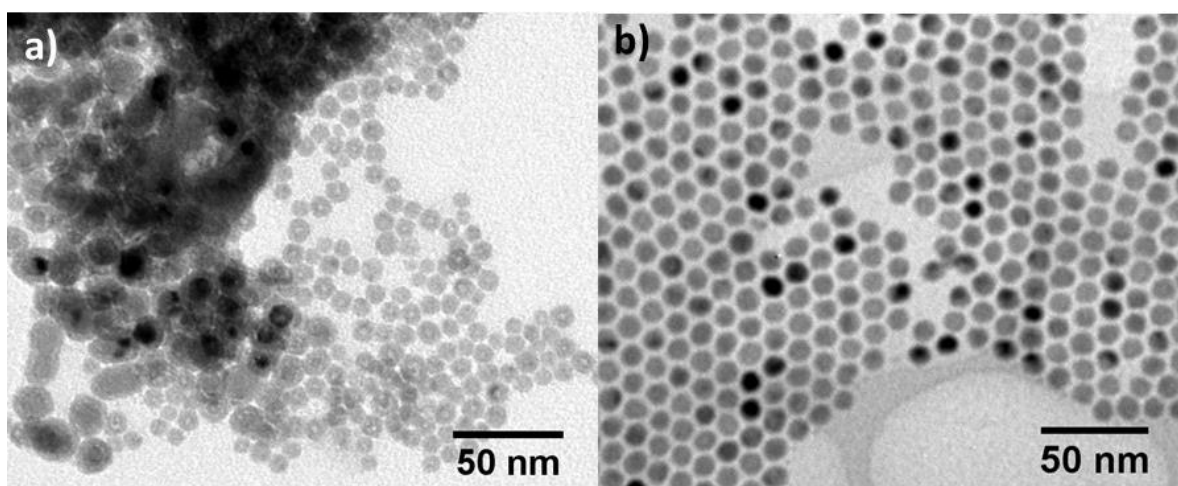
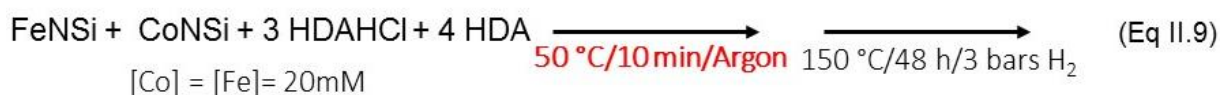
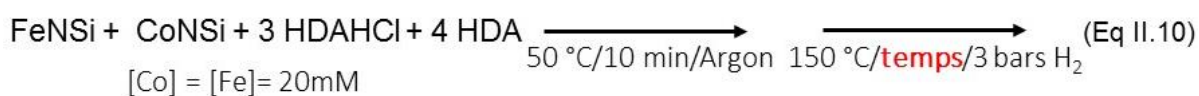


Figure II.11: Images TEM des nanoparticules obtenues a) sans période d'homogénéisation et b) avec période d'homogénéisation

3.3 Influence du temps de réaction : suivi cinétique

Un suivi cinétique a été réalisé sur la synthèse avec une période d'homogénéisation de 10 min à 50 °C. La prise d'aliquotes n'étant pas possible sous pression de dihydrogène, nous avons réalisé 6 réactions identiques que nous avons arrêtées après 1, 3, 6, 24, 36 et 48 h :



La Figure II.12 et le Tableau II.9 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules ainsi obtenues. Après 1 h de réaction, deux populations de nanoparticules sont déjà présentes, avec des tailles moyennes de 5,2 et 10,8 nm. On peut noter l'absence d'agrégat à ce stade de la réaction. Après 3 h de réaction, les nanoparticules obtenues ont une taille moyenne de 11,2 nm et quelques nanoparticules de 4,5 nm sont encore visibles. Nous observons également l'apparition d'agrégats. Pour des temps de réaction compris entre 6 et 48 h, les nanoparticules ont une taille moyenne de 10 à 11 nm. Aucune modification notable de la morphologie n'est observée. La présence d'agrégats est avérée sur l'ensemble des échantillons.

Cette étude révèle que la formation des nanoparticules en présence du système HDAHCl/HDA est beaucoup plus rapide qu'en présence d'AP/HDA. En effet, des nanoparticules présentant déjà leur taille finale (10,8 nm) sont observées après 1 h de réaction. La deuxième population, centrée à 5,2 nm, va croître pour atteindre la taille moyenne de 11 nm. Les agglomérats qui apparaissent proviennent des plus grosses particules qui mûrissent, voire même coalescent.

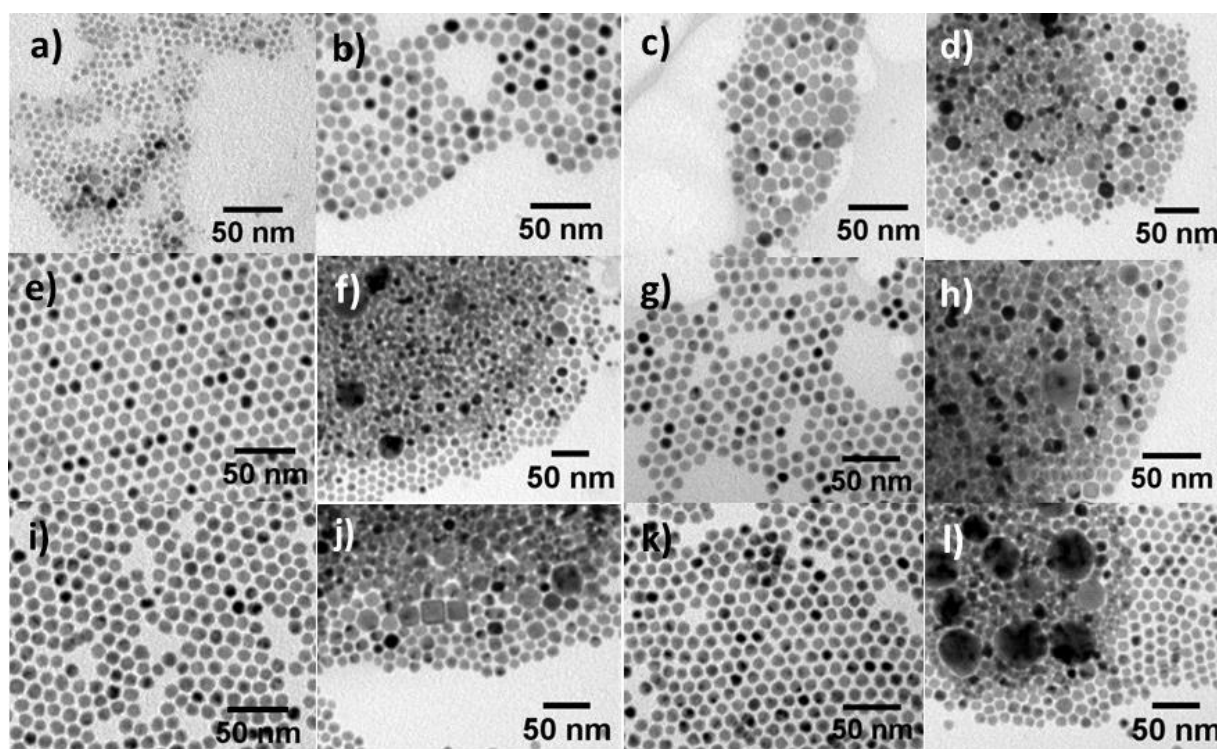


Figure II.12 : Images TEM des nanoparticules obtenues après a-b) 1, c-d) 3, e-f) 6, g-h) 24 i-j) 38 et k-l) 48 h de réaction

Temps de réaction (h)	1	3	6	24	38	48
Taille (nm)	$10,8 \pm 1,5$ $5,2 \pm 0,8$	$11,2 \pm 1,2$ $4,5 \pm 0,8$	$10,0 \pm 0,9$	$10,6 \pm 0,9$	$11,9 \pm 1,0$	$11,2 \pm 0,7$
Aggrégats	non	oui	oui	oui	oui	oui

Tableau II.9 : Caractéristiques des nanoparticules synthétisées en fonction du temps de réaction

Pour la suite de notre étude, nous fixerons un temps de réaction de 24 h, afin d'obtenir des particules monodisperses en taille.

3.4 Optimisation de la période d'homogénéisation

Précédemment, nous avons introduit une période d'homogénéisation afin d'assurer la solubilisation du ligand HDAHCl avant la mise sous dihydrogène. L'objectif est de déterminer ici les conditions optimales, de temps et de température, de cette période d'homogénéisation.



La Figure II.13 et le Tableau II.10 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules obtenues sous les conditions d'homogénéisation indiquées. Nous remarquons que la variation du temps et de la température de l'étape d'homogénéisation n'a pas d'impact significatif sur la taille des nanoparticules. En effet, pour l'ensemble des tests réalisés, les particules conservent une taille moyenne comprise entre 10 et 11 nm. Des agrégats de nanoparticules sont présents sur l'ensemble des échantillons.

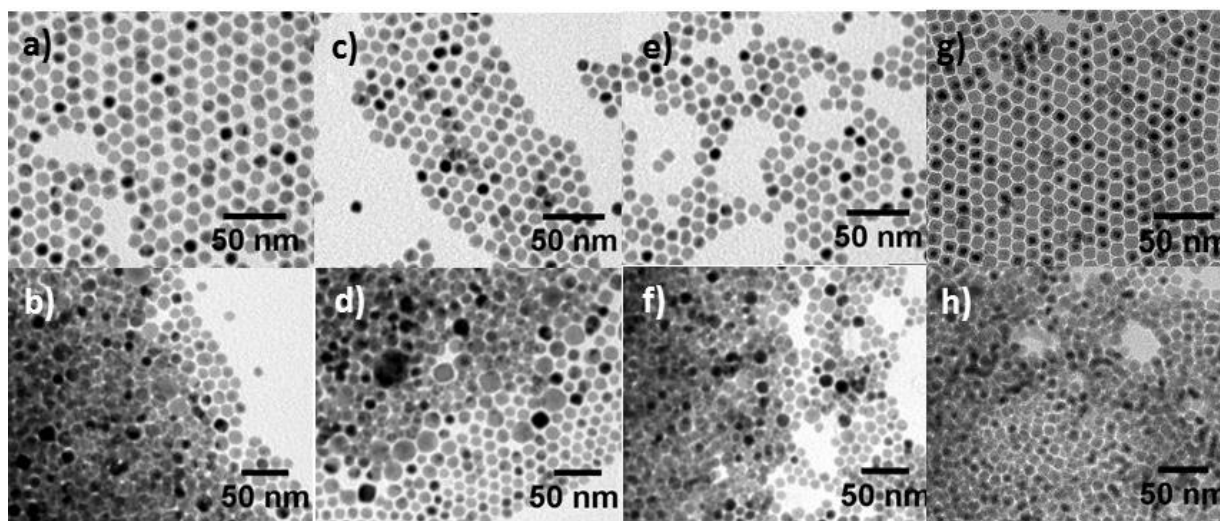


Figure II.13 : Images TEM des nanoparticules obtenues après une période d'homogénéisation de a-b) 24 h à 20 °C, c-d) 10 min, e-f) 1 h et g-h) 24 h à 150 °C

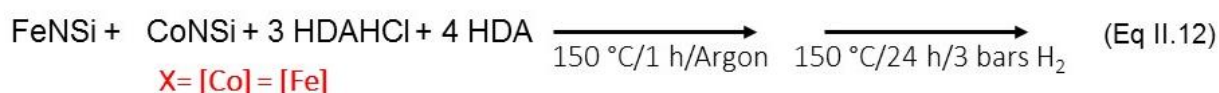
<i>Temps</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Taille (nm)</i>
24 h	20	10,9 ± 0,8
24 h	150	9,7 ± 0,6
6 h	150	11,6 ± 0,8
3 h	120	10,3 ± 0,6
3 h	150	10,5 ± 0,6
1 h	150	11,4 ± 0,9
20 min	50	10,6 ± 1,1
20 min	100	11,5 ± 0,9
10 min	50	10,6 ± 0,8
10 min	70	11,4 ± 0,9
10 min	150	10,3 ± 0,8

Tableau II.10 : Caractéristiques des nanoparticules synthétisées après différents temps et températures d'homogénéisation

Une période d'homogénéisation de 10 min à 50 °C s'est avérée trop courte pour assurer une solubilisation totale de HDAHCl. Nous choisissons donc de fixer la température de la période d'homogénéisation à 150 °C, ce qui nous permet d'utiliser le même bain que lors de la réaction, et le temps à 1 h, assurant ainsi un temps d'homogénéisation suffisamment long.

3.5 Influence de la concentration en précurseurs

Les problèmes de reproductibilités étant écartés grâce à la période homogénéisation, nous avons étudié l'influence de la concentration en précurseurs sur la synthèse, ce pour une composition équimolaire $X = [\text{Fe}] = [\text{Co}]$.



La Figure II.14 et le Tableau II.11 présentent les images TEM et les caractéristiques des nanoparticules synthétisées pour des concentrations variant de 1 à 20 mM. Nous n'avons pas étudié une concentration supérieure à 20 mM, car cela impliquerait d'augmenter la quantité d'HDAHCl et donc de rencontrer des problèmes importants de solubilisation. Pour une concentration de 1 mM, des nanoparticules de 22,6 nm, cernées d'autres de 7,9 nm, sont observées. Lorsqu'on augmente la concentration à 5 ou 10 mM, des nanoparticules d'environ 14,9 nm, coalescées, sont formées. Enfin, pour une concentration de 20 mM, des nanoparticules monodisperses de 11,2 nm sont obtenues. Notons que la présence d'agrégats persiste sur l'ensemble des échantillons. L'agrégation des nanoparticules est donc indépendante de la concentration en précurseurs.

Concentration (mM)	1	5	10	20
Taille (nm)	7,9 ± 0,9 22,6 ± 4,6 coalescence	14,9 ± 2,1 coalescence	7,2 ± 0,9 16,5 ± 2,9 coalescence	11,2 ± 0,9 agrégats

Tableau II.11 : Caractéristiques des nanoparticules synthétisées en fonction de la concentration en précurseurs

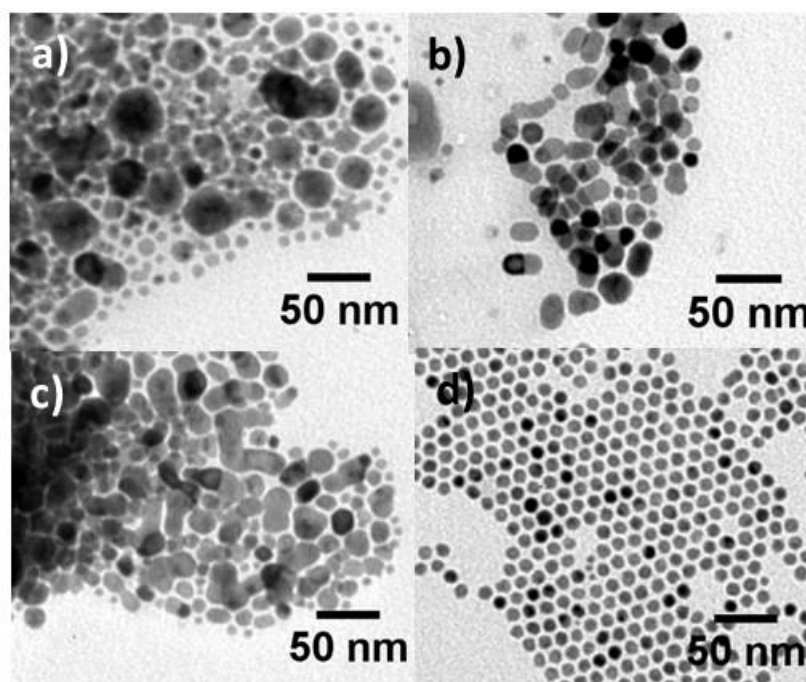


Figure II.14 : Images TEM des nanoparticules synthétisées avec une concentration en précurseurs de a) 1, b) 5, c) 10 et d) 20 mM

Au vu de ces résultats, nous conservons une concentration en précurseurs de 20 mM pour la suite de nos travaux.

3.6 Ajustement de la composition des nanoparticules

Comme pour le système AP/HDA, nous nous intéressons maintenant à la composition de l'alliage FeCo des nanoparticules. Pour l'étude des paramètres étudiés jusqu'à présent, à savoir : une concentration en précurseurs ($[Fe] = [Co]$) de 20 mM, une période d'homogénéisation sous argon d'1 h à 150 °C, un temps de réaction de 24 h et un rapport de ligand 3 HDAHCl/4 HDA ; nous avons utilisé un rapport Fe/Co équimolaire pour une composition visée de $Fe_{50}Co_{50}$. Des analyses ICP et SEM-EDX ont révélé des compositions $Fe_{52}Co_{48}$ et $Fe_{53}Co_{47}$ respectivement (Tableau II.12). Ces deux compositions sont en bon accord, compte tenu de l'incertitude de $\pm 2 \%$ du SEM-EDX, et sont proches de la composition visée. La présence du fer et du cobalt au sein de chaque particule a pu être confirmée par une analyse STEM-EDX (cf. Figure II.15).

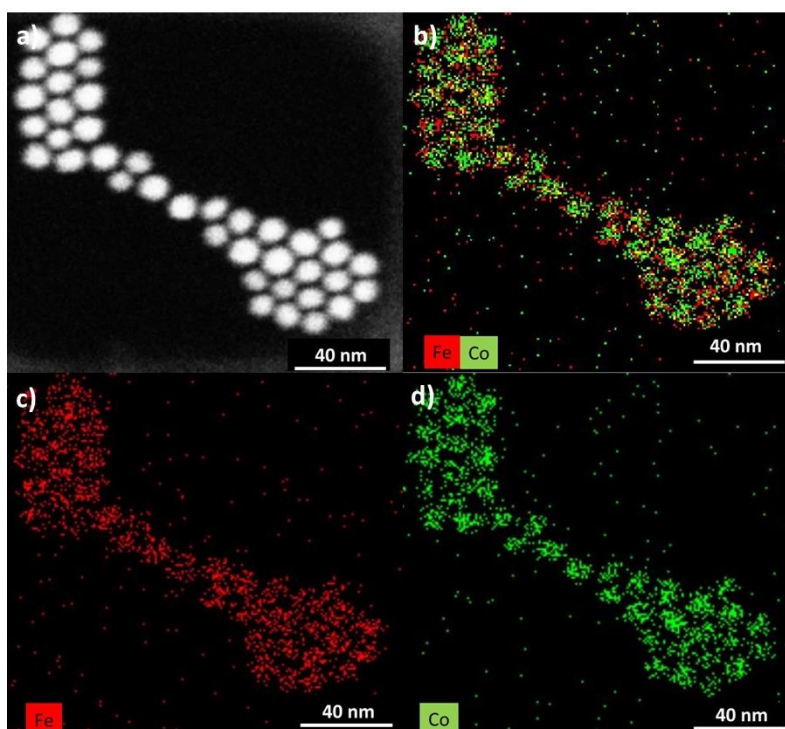
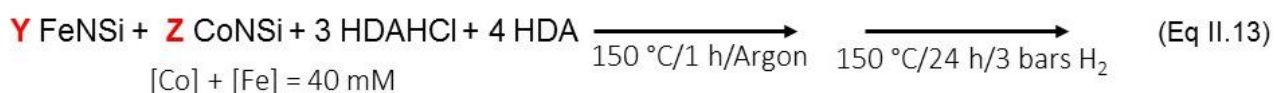


Figure II.15 : Images STEM-EDX des nanoparticules obtenues avec un rapport Fe/Co : 1/1
a) image STEM, b) cartographie du Fe en rouge et du Co en vert, c) cartographie du Fe et d) du Cobalt

Nous avons effectué une démarche similaire que sur le système AP/HDA pour varier la composition des nanoparticules. Ainsi, nous avons conservé la concentration métallique totale constante, telle que $[\text{Fe}] + [\text{Co}] = 2X = 40 \text{ mM}$ et le nombre d'équivalents des ligands calculé par rapport à X constant.



Nous avons donc fait varier le rapport Fe/Co tel que $Y = 1,2$ et $Z = 0,8$ pour une composition visée $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$. Les nanoparticules ainsi formées ont une taille de $11,7 \pm 1,5 \text{ nm}$ et possèdent une forme cubique légèrement facettée, contrairement aux nanoparticules synthétisées avec un rapport Fe/Co : 1/1 (cf. Figure II.16). Les compositions déterminées par ICP et SEM-EDX sont respectivement $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{33}$ et $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ et montrent un bon accord (cf Tableau II.12). La composition mesurée est à nouveau plus riche en fer que la composition visée $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$, comme pour le système AP/HDA.

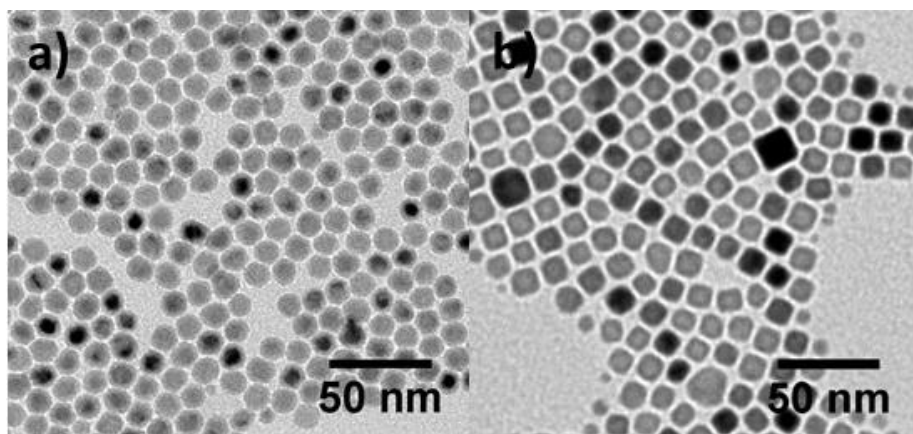


Figure II.16 : Images TEM des nanoparticules obtenues avec un rapport Fe/Co a) 1/1 et b) 1,2/0,8

Rapport Fe/Co	Composition visée	ICP	EDX
1/1	Fe ₅₀ Co ₅₀	Fe ₅₂ Co ₄₈	Fe ₅₃ Co ₄₇
1,2/0,8	Fe ₆₀ Co ₄₀	Fe ₆₇ Co ₃₃	Fe ₆₅ Co ₃₅

Tableau II.12 : Composition des nanoparticules du système HDAHCl/HDA

Pour la suite de ce manuscrit, nous appellerons respectivement HDAHCl-50 et HDAHCl-60 les nanoparticules obtenues avec les rapports Fe/Co : 1/1 et Fe/Co : 1,2/0,8.

3.7 Synthèse sous atmosphère d'argon

La décomposition du FeNSi en présence du couple HDAHCl/HDA mène, sous atmosphère d'argon, à la formation de nanoparticules de fer monodisperses de tailles moyennes comprises entre 6 et 9 nm [Meffre2011], HDA jouant alors le rôle d'agent réducteur. La question de la nécessité du dihydrogène s'est donc posé pour la synthèse de FeCo.

La décomposition de CoNSi en présence du couple HDAHCl/HDA (1,5/2) conduit à des NPs de 9,7 nm après 24 h de réaction à 150°C sous argon (cf. Figure II.17a). La décomposition des espèces de cobalt n'étant pas un facteur limitant, la co-décomposition du FeNSi et du CoNSi sous argon semble possible. En fixant le rapport de ligand HDAHCl/HDA à 3/4 et la concentration en précurseurs à 20 mM, nous avons réalisé la décomposition du FeNSi et du CoNSi avec un rapport Fe/Co : 1/1 sous argon (pression de la boîte à gants) pour des temps de 24 et 48 h. La Figure II.17b,c présente les images TEM des nanoparticules formées. Après 24 h, les nanoparticules sont des cubes mal facettés et monodisperses de $10,0 \pm 0,8$ nm. Lorsque que le temps de réaction atteint 48 h, elles conservent leur forme et leur monodispersité avec une taille de $10,7 \pm 0,7$ nm. Pour les deux

temps de réaction, des agrégats sont présents. Comme pour les nanoparticules de Fe, la taille évolue peu entre 24 et 48 h.

Des mesures SEM-EDX ont révélées que les nanoparticules ainsi formées ont une composition de $\text{Fe}_{74}\text{Co}_{26}$ et de $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$ respectivement pour 24 et 48 h de réaction. Ces compositions sont beaucoup plus riches en Fe que la composition stœchiométrique visée $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. L'absence de dihydrogène semble impliquer des vitesses de décomposition différentes des espèces de fer et de cobalt. Ces dernières se décomposant moins vite.

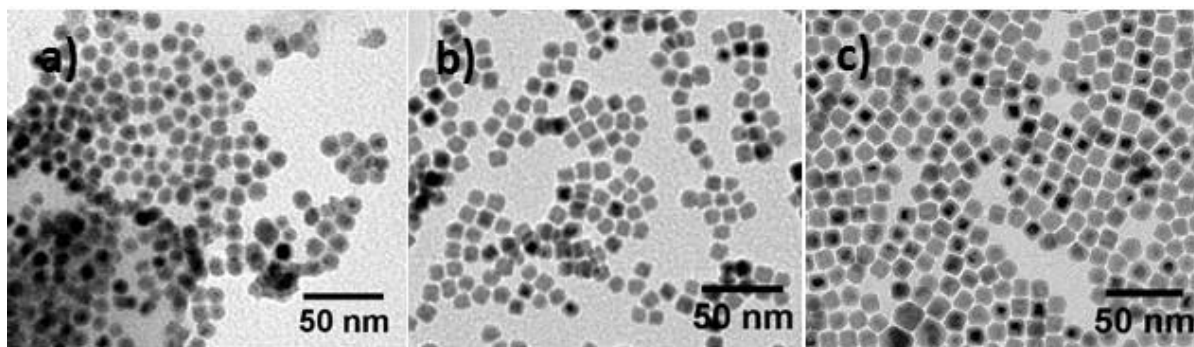


Figure II.17 : Images TEM des nanoparticules de a) Co formées après 24 h à 150 °C, b) FeCo formées après 24 h à 150 °C et c) FeCo formées après 48 h à 150 °C

Dans le reste du manuscrit, nous appellerons les nanoparticules obtenues après 48 h de réaction sous atmosphère d'argon HDAHCl-Ar.

3.8 Caractérisation structurale et magnétique

Nous nous intéresserons au rendement, à la structure et aux propriétés magnétiques de ces nanoparticules. Les caractérisations sont réalisées sur la poudre récupérée en fin de réaction après lavage des particules HDAHCl-50, HDAHCl-60 et HDAHCl-Ar.

3.8.1 Teneur métallique et rendement

Nous avons déterminé la teneur en métal des nanoparticules et le rendement de la réaction par ICP et ATG. Comme pour le système AP/HDA, ces derniers, présentés dans le Tableau II.13, sont présentés sur un volume réactionnel de 20 mL.

Pour les nanoparticules HDAHCl-50, les nanoparticules récupérées en fin de réaction ont une forte teneur métallique de 85 %, soit 30 mg de métal. Le rendement de la réaction est estimé à 66 %. De même, les nanoparticules HDAHCl-60 ont une teneur métallique élevée (80 %) et un bon rendement (61 %). La réaction permet ainsi d'obtenir 28 mg de métal. En revanche, les nanoparticules HDAHCl-Ar ont une forte teneur métallique (83 %) mais un faible rendement (24 %). Ceci confirme que la décomposition des espèces en solution n'est pas achevée.

Nanoparticules	Rapport Fe/Co	Teneur métallique (%)	m _{NPS} (m)	m _{métal} (mg)	Rendement sur 20 mL (%)
HDAHCl-50	1/1	85	35	30	66
HDAHCl-60	1,2/0,8	80	35	28	61
HDAHCl-Ar	1/1 sous argon	83	13	11	24

Tableau II.13 : Teneurs métalliques et rendements des nanoparticules obtenues avec le couple de ligand HDAHCl/HDA

3.8.2 Structure des nanoparticules

La structure des nanoparticules a été déterminée par diffraction des rayons X (cf. Figure II.18). Pour les trois échantillons, les pics de diffraction principaux s'indexent parfaitement sur la structure cubique centrée du FeCo. L'absence de pics d'oxyde indique que les nanoparticules ne sont pas oxydées. Pour les nanoparticules HDAHCl-60, nous observons la présence du sel NH_4Cl (cf. Figure II.18b). Ce dernier a probablement cristallisé autour des nanoparticules.

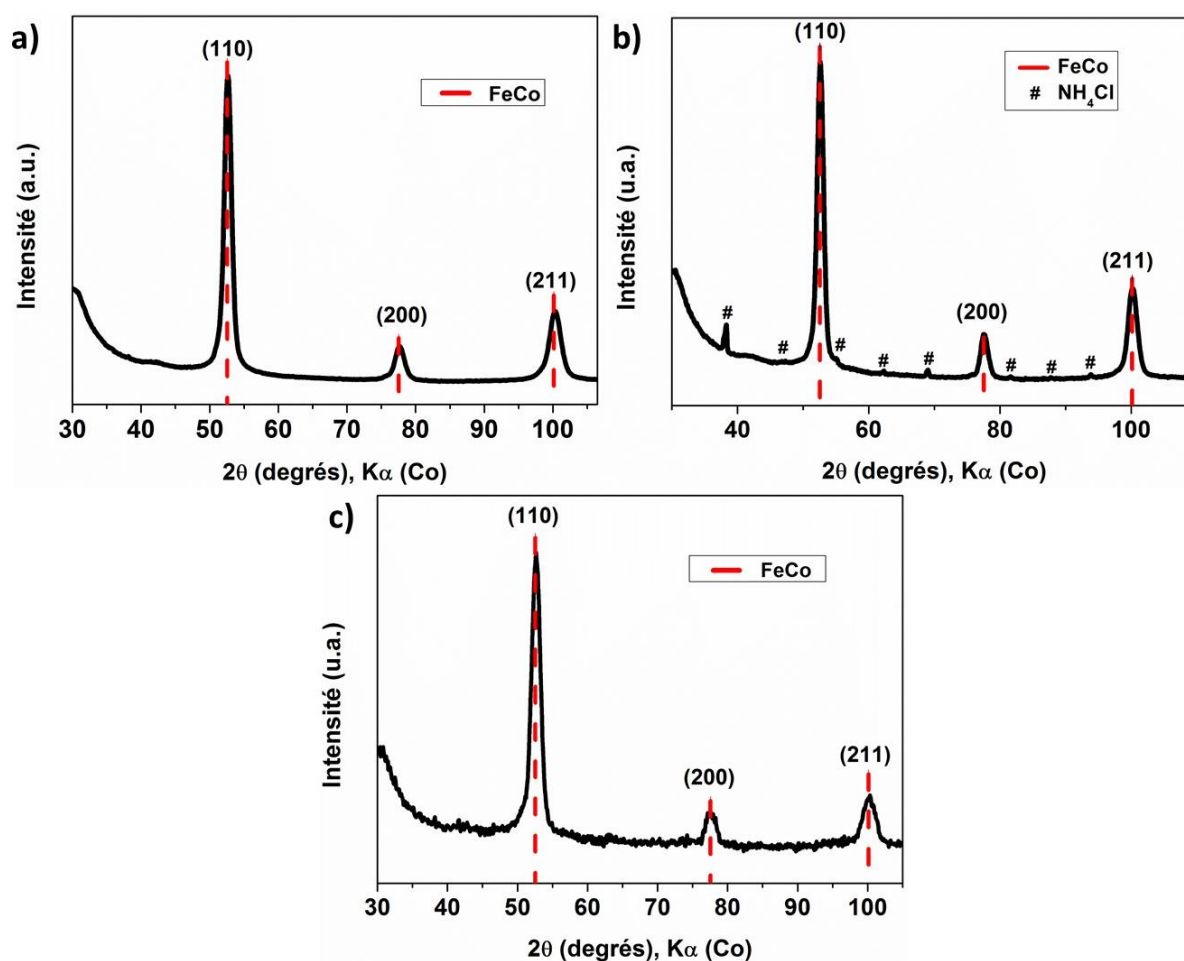


Figure II.18 : Diffractogrammes des nanoparticules a) HDAHCl-50 (Fe/Co : 1/1), b) HDAHCl-60 (Fe/Co : 1,2/0,8) et c) HDAHCl-Ar (Fe/Co : 1/1, sous argon)

Les tailles de cristallites calculées pour les différents diagrammes sont regroupées dans le Tableau II.14. Dans tous les cas, une taille de cristallite légèrement inférieure à la taille déterminée par TEM est observée, indiquant des particules monocristallines, présentant un cœur cristallin réduit.

Nanoparticules	HDAHCl-50	HDAHCl-60	HDAHCl-Ar
Taille de cristallite (nm)	8,5	9,9	8,4
Taille des nanoparticules mesurée en TEM (nm)	10,7	11,9	10,7

Tableau II.14: Tailles des cristallites calculées par la formule de Scherer, pour les nanoparticules HDAHCl-50 (Fe/Co : 1/1), HDAHCl-60 (FeCo : 1,2/0,8) et HDAHCl-Ar (Fe/Co : 1/1, sous argon)

3.8.3 Propriétés magnétiques

Les courbes d'aimantation sont présentées sur la Figure II.19a. Les aimantations à saturation mesurées à 300 K sont respectivement de 226 et 240 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ pour les nanoparticules HDAHCl-50 et HDAHCl-60. Les nanoparticules HDAHCl-Ar ont une aimantation à saturation de 240 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$. Nous remarquons que les aimantations mesurées sont proches de celle de l'alliage massif, où $M_{s(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50})} \approx 230 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ et $M_{s(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})} \approx 240 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$. Notons que les nanoparticules HDAHCl-60 et HDAHCl-Ar ont des aimantations similaires pour des compositions différentes, respectivement, $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{34}$ et $\text{Fe}_{74}\text{Co}_{26}$. Considérant l'erreur de mesure, ceci est en accord avec l'évolution de l'aimantation en fonction de la composition dans l'alliage massif. En effet, celle-ci varie très peu entre 60 et 75 % de Fe [Sundar, 2005].

Les cycles d'hystérésis mesurés à 5 K après refroidissement sous champ ne présentent aucun décalage (cf. Figure II.19b). Les valeurs des champs d'échange calculées sont regroupées dans le Tableau II.15. Ces champs d'échange sont respectivement de -1,5 et +1,2 mT pour les nanoparticules HDAHCl-50 et HDAHCl-60. Les nanoparticules HDAHCl-Ar ont un champ d'échange de +1,3 mT. Ceci indique que les nanoparticules ne sont pas oxydées en fin de réaction.

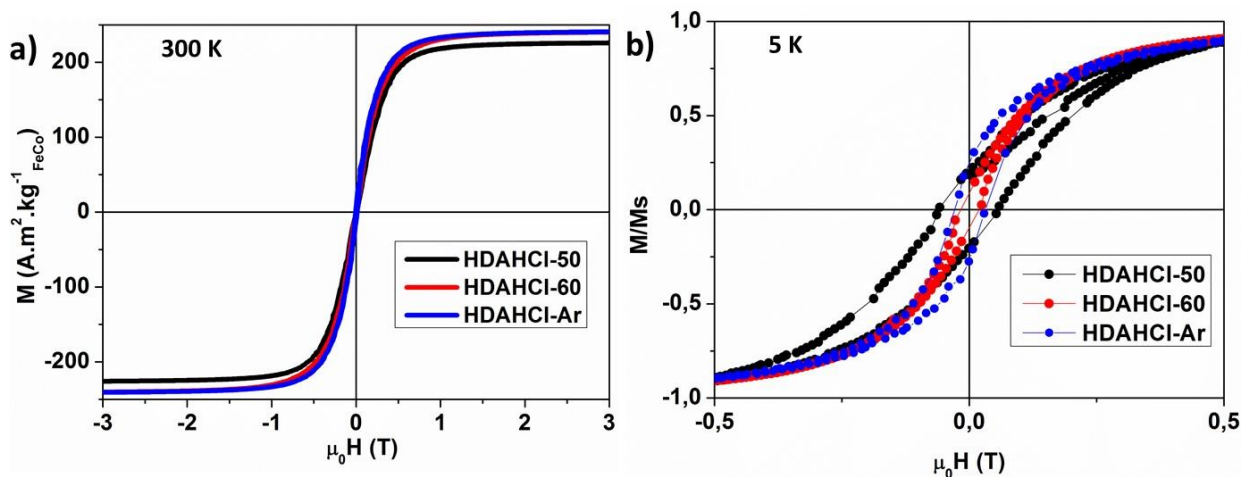


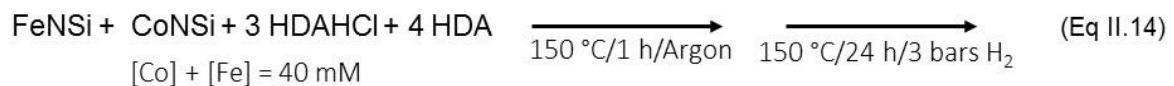
Figure II.19 : Courbes d'aimantation à a) 300 et b) 5 K après refroidissement sous champ des nanoparticules HDAHCl-50 (Fe/Co : 1/1), HDAHCl-60 (Fe/Co : 1,2/0,8) et HDAHCl-Ar (Fe/Co : 1/1, sous argon)

Nanoparticules	Ms à 300 K ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$)	$\mu_0 H_{\text{ech}}$ (mT)
HDAHCl-50	226	-1,5
HDAHCl-60	240	+1,2
HDAHCl-Ar	240	+1,3

Tableau II.15 : Champs d'échange calculés pour les nanoparticules obtenues avec le couple de ligand HDAHCl/HDA

3.9 Conclusion sur le système HDAHCl/HDA

En remplaçant le ligand AP par le ligand HDHCl lors de la co-décomposition des deux précurseurs FeNSi et CoNSi, des nanoparticules de FeCo possédant des tailles et des formes différentes sont obtenues. Au travers d'une étude de paramètres expérimentaux, nous avons déterminé les conditions optimales de synthèse qui conduisent à des particules monodisperses de 10 nm cristallisant suivant la structure c.c. :



Un ajustement du rapport Fe/Co initialement introduit permet de moduler la composition des particules entre $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$ (Fe/Co : 1/1) et $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{33}$ (Fe/Co : 1,2/0,8), et ainsi de contrôler l'aimantation à saturation des nanoparticules obtenues (226 et 240 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$ respectivement).

Des nanoparticules de 10 nm ont été obtenues par décomposition des précurseurs sous une atmosphère d'argon. Cependant, la réaction n'est pas complète et les particules obtenues sont très riches en fer ($\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$).

4 Comparaison des deux systèmes de nanoparticules

Nous souhaitons comparer les deux voies de synthèse présentées dans ce manuscrit suivant trois critères d'importance en vue de préparation de matériaux composites et d'intégration :

- **le rendement** : les nanoparticules obtenues avec HDAHCl possèdent un meilleur rendement (66%) que celles formées avec AP (23%). Une telle différence peut se révéler cruciale pour une potentielle industrialisation.

- **la stabilité en solution** : les nanoparticules obtenues avec HDAHCl commencent à précipiter après seulement 20 min, contrairement aux nanoparticules formées avec AP, qui elles sont stables dans le temps. Cette différence de stabilité s'explique par la faible quantité de ligands présents en surface des particules HDAHCl, révélée par la forte teneur métallique et la présence d'agrégats.

- **l'aimantation à saturation** : les nanoparticules obtenues avec HDAHCl possèdent une aimantation à saturation plus élevée que celles formée avec AP, 226 contre 204 $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$.

Chacun des deux systèmes étudiés possèdent donc des avantages et des inconvénients. Les solutions colloïdales stables obtenues en présence d'AP nous permettront d'effectuer l'imprégnation de silicium mésoporeux alors que la forte teneur métallique des nanoparticules HDAHCl permettra de préparer des matériaux composites {nanoparticules+epoxy} présentant des propriétés intéressantes.

5 Conclusion

Ainsi, nous avons démontré pour la première fois que la décomposition d'un amidure de fer et d'un amidure de cobalt, en présence d'un couple de ligands acide/amine, à 150 °C sous 3 bars de dihydrogène mène à la formation de nanoparticules de FeCo monodisperses en taille. Ces nanoparticules possèdent la structure cristalline de l'alliage FeCo, leur permettant ainsi d'avoir des propriétés magnétiques proches du massif, et ce sans aucun traitement thermique post-synthèse. De plus, cette réaction est très flexible. En effet, elle permet un contrôle de la taille et de la forme des NPs par le nombre d'équivalents et la nature du ligand acide. Ainsi, l'utilisation d'un rapport de ligand 3 AP/4 HDA permet d'obtenir des cubes monodisperses entre 7 et 8 nm tandis que pour un rapport de ligand 3 HDAHCl/4 HDA, des octaèdres tronqués monodisperses de 11 nm sont obtenus. Pour la suite de ce

manuscrit de thèse, nous avons travaillé avec les nanoparticules obtenues avec le rapport Fe/Co : 1/1, soit AP-50 et HDAHCl-50.

Références bibliographiques

Dumestre 2004 : F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud et P. Fejes, « Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ », *Science*, vol. 303, n° 5659, p. 821, 2004.

Lacroix 2008 thèse: Lise-Marie Lacroix, Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée. Nanophysique, INSA Toulouse, 2008

Lacroix 2009 : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, et B. Chaudret, « Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 2, p. 549-557, janv. 2009.

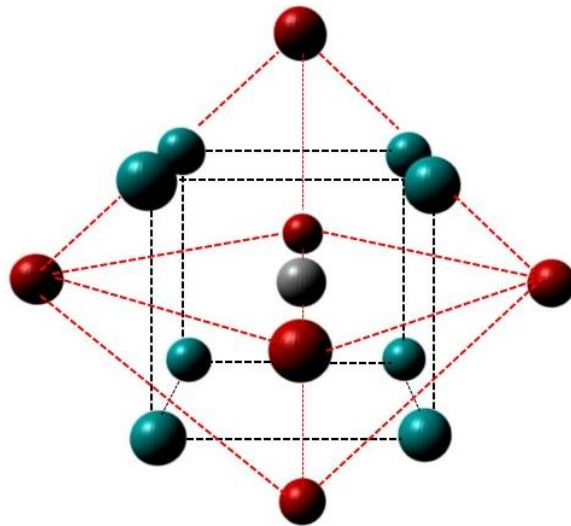
Lacroix 2012 : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, F. Hue, C. Gatel, T. Blon, R. P. Tan, J. Carrey, B. Warot-Fonrose, et B. Chaudret, « Stabilizing Vortices in Interacting Nano-Objects: A Chemical Approach », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 3245-3250, juin 2012.

Meffre 2011 : A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, et B. Chaudret, « Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 35, p. 13464, 2011.

Sundar 2005 : R. S. Sundar et S. C. Deevi, « Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties », *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no 3, p. 157-192, juin 2005.

Chapitre III.

Etude structurale des nanoparticules de FeCo



Dans le chapitre précédent, nous avons identifié deux types de nanoparticules de FeCo intéressantes : des cubes de 7 à 8 nm obtenus avec le couple de ligands AP/HDA (AP-50) et des octaèdres tronqués de 10 à 11 nm formés en présence d'HDAHCl/HDA (HDAHCl-50), dans les deux cas, avec un rapport Fe/Co : 1 /1.

Les premières caractérisations réalisées ont révélé que les nanoparticules ont une composition $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$ et possèdent la structure cubique centrée de l'alliage FeCo. De plus, elles ont des propriétés magnétiques proches de celles du massif. Dans ce chapitre, nous pousserons les caractérisations pour déterminer la distribution chimique du Fe et du Co au sein de ces nanoparticules. En effet, nous avons vu dans le chapitre I que le Fe et le Co peuvent être ségrégés dans les particules [Desvaux 2009]. Nous nous intéresserons également à l'ordre chimique de l'alliage FeCo au sein des nanoparticules. Comme présenté précédemment, l'alliage FeCo peut être désordonné (phase A2) ou ordonné (phase B2), la phase B2 étant la plus stable thermodynamiquement. Cependant, dans la synthèse de nanoparticules en solution, les conditions thermodynamiques ne sont pas nécessairement atteintes.

Dans un premier temps, nous présenterons une étude des nanoparticules par microscopie électronique à transmission, puis nous analyserons l'ordre chimique de ces nanoparticules, du point de vue des atomes de Fe par le biais de la spectroscopie Mössbauer et du point de vue des atomes de Co via la RMN du ^{59}Co en champ nul. Enfin, nous présenterons un suivi in-situ du recuit de ces nanoparticules par DRX en condition anormale.

1 Etude par microscopie électronique à transmission

Il est important de noter que lors de l'introduction dans le microscope, les grilles sont exposées à l'air, entraînant l'oxydation des nanoparticules. Cette oxydation se matérialise sur les images de microscopie par un halo périphérique de faible contraste, entourant les nanoparticules. Durant le processus d'oxydation, une démixtion du Fe et du Co peut se produire. Jones et al. [Jones 2010] ont ainsi démontré que, lors de l'oxydation de nanoparticules de FeCo, les atomes de Fe, très oxophiles, migrent vers l'extérieur et forment une couche d'oxyde de fer. Cette migration provoque de ce fait un enrichissement en Co du cœur de la particule. Nous devons donc être vigilants quant à l'interprétation des résultats de microscopie.

1.1 Microscopie électronique à haute résolution

Dans le chapitre précédent, la diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la structure cristalline, FeCo c.c., des nanoparticules d'un point de vue global. Afin de confirmer celle-ci au niveau local, nous avons observé ces nanoparticules en microscopie électronique à haute résolution.

1.1.1 Nanoparticules obtenues avec AP/HDA

La Figure III.1 présente une image HRTEM d'une nanoparticule. Les différents plans atomiques sont clairement visibles sur l'ensemble de celle-ci, prouvant sa bonne cristallinité. La Transformée de Fourier correspondante s'indexe parfaitement avec la structure FeCo cubique centrée selon l'axe de zone [001], confirmant ainsi la structure observée en DRX.

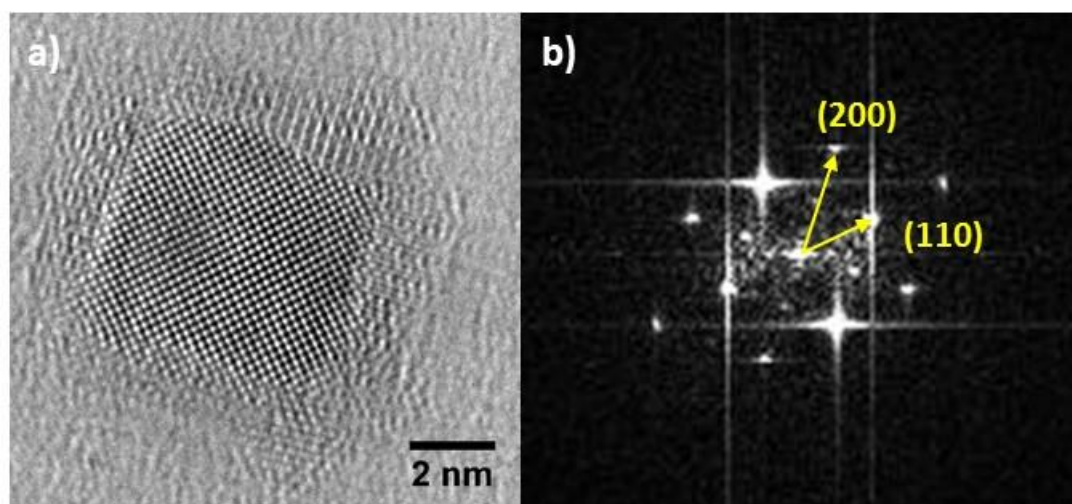


Figure III.1 : a) Image HRTEM filtrée d'une nanoparticule obtenue avec AP/HDA b) Transformée de Fourier associée, indexée sur l'axe de zone [001] du FeCo (analyse réalisée par Cécile Marcelot)

1.1.2 Nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA

La Figure III.2 présente les images STEM d'une nanoparticule. En STEM-HAADF, le contraste est déterminé par le numéro atomique des éléments traversés et l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, la différence de numéro atomique entre le fer et le cobalt étant faible, il n'est pas possible de distinguer une possible phase B2 (alternance de plans purs de Co et de Fe), même en se plaçant suivant l'axe de zone.

Sur l'image HAADF, nous remarquons de légères variations de contraste, autres que le halo périphérique, notamment au centre de la nanoparticule où l'on perd la résolution. Elles peuvent avoir pour origine une couche inhomogène de ligands organiques et d'oxydes. Sur l'image en champ clair, les plans atomiques, bien qu'ils ne soient pas tous visibles,

restent bien parallèles entre eux. La mauvaise résolution par endroits peut être due à une désorientation de surface. La Transformée de Fourier de la nanoparticule peut être indexée sur la structure c.c. du FeCo, confirmant ainsi la structure observée en DRX.

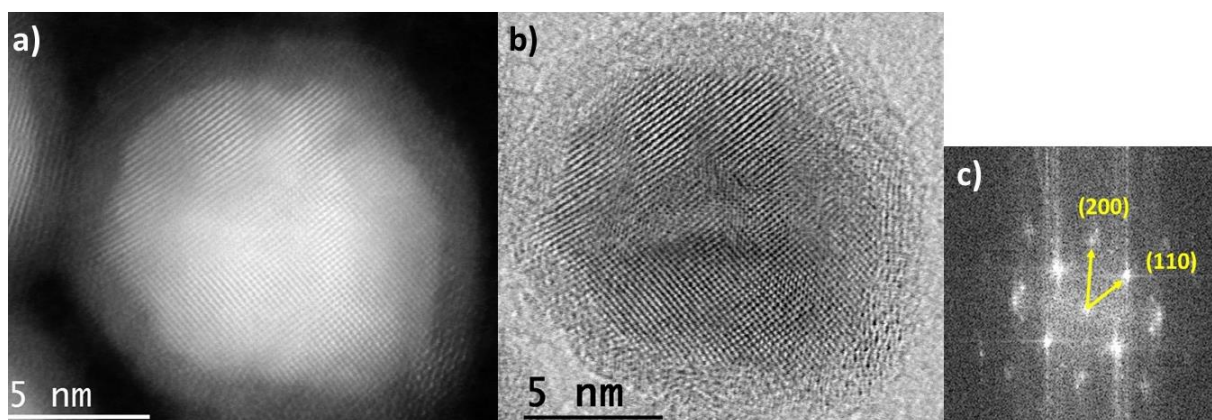


Figure III.2 : Image d'une nanoparticule obtenue avec HDAHCl/HDA en mode STEM a) HAADF, b) champ clair et c) Transformée de Fourier rapide, indexée sur l'axe de zone [001] du FeCo (images réalisées par Lucien Datas)

1.2 Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (EELS)

Nous nous intéressons maintenant à la répartition du fer et du cobalt au sein des nanoparticules par spectroscopie EELS. Lorsqu'un faisceau d'électrons, dont les énergies cinétiques sont connues, traverse un échantillon, il subit des interactions inélastiques avec celui-ci. Lors de ces interactions inélastiques, les électrons du faisceau perdent de l'énergie. En fonction de la gamme énergétique des pertes, il est possible d'accéder à plusieurs types d'informations. La zone des faibles énergies, qui s'étend approximativement de 0 à 40 eV, permet de sonder les électrons de la bande de valence, donnant accès aux gaps électroniques et aux plasmons. Quant à la zone de plus haute énergie, elle permet de sonder les électrons de cœur et donc d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation des atomes ou leur nature chimique.

1.2.1 Nanoparticules obtenues avec AP/HDA

Dans le cadre du laboratoire associé TALEM (Transpyrenean Associated Laboratory for Electron Microscopy), les nanoparticules AP-50 ont été observées par Raul Arenal, avec un microscope corrigé sonde (FEI TITAN low base), i.e. l'aberration sphérique de la sonde est corrigée. La résolution du microscope, inférieure au nanomètre, est parfaitement adaptée pour réaliser une cartographie précise des éléments au sein d'une nanoparticule, présentée Figure III.3.

La couronne d'oxygène se superpose au halo de faible contraste de la Figure III.3a, confirmant l'oxydation de la nanoparticule. Le Fe est présent sur l'ensemble de la nanoparticule, mais semble légèrement plus concentré en périphérie. En revanche, le Co est concentré au cœur du cube et se superpose parfaitement avec le cœur métallique observé Figure III.3a. Il semblerait donc qu'il y ait une tendance à la démixtion entre le fer et le cobalt. Cette tendance a pu être observée sur d'autres nanoparticules.

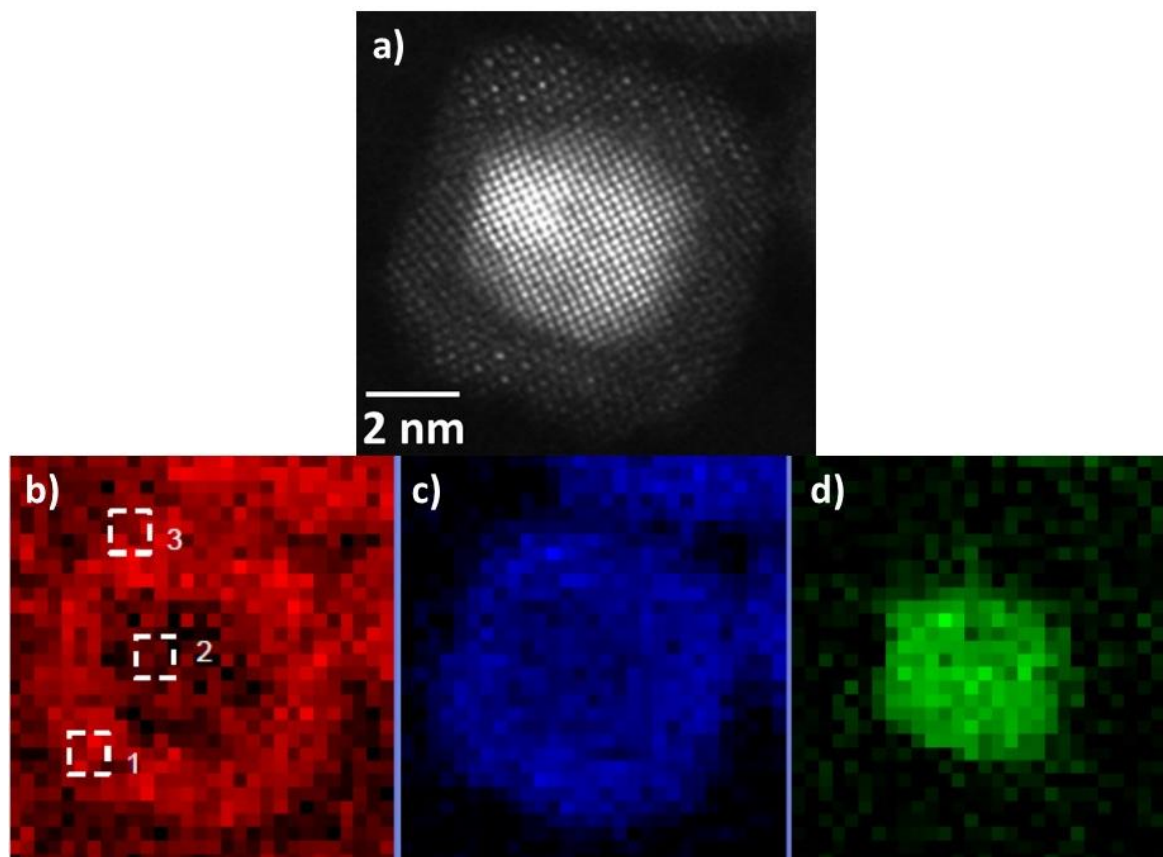


Figure III.3: a) Image STEM-HAADF d'une nanoparticule obtenue avec AP/HDA ; cartographie de b) l'oxygène (rouge), c) du fer (bleu) et d) du cobalt (vert)

Les quantités relatives sur les trois zones, représentées Figure III.3b et reportées dans le Tableau III.1, confirment la démixtion entre le Fe et le Co. En effet, il n'y a quasiment aucune trace de Co en dehors du cœur du cube, 0 et 7 % pour les zones 1 et 3 respectivement. Le signal du Fe, détecté au cœur de la nanoparticule, a pour origine la coquille d'oxyde et le cœur métallique traversés par le faisceau d'électron. La quantité de Fe au cœur de la nanoparticule est donc probablement faible. Cette démixtion rappelle la structure oignon des nanoparticules de FeCo obtenue par Desvaux et al. [Desvaux 2009], causée par des vitesses de décomposition différentes des précurseurs. Cependant, nous pensons que, dans notre cas, cette démixtion est principalement due à l'oxydation de la

nanoparticule [Jones 2010]. Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire de réaliser cette cartographie avant et après oxydation, en utilisant un porte-objet sous azote.

Elément/Zone	O seuil K (%)	Fe seuil L _{3,2} (%)	Co seuil L _{3,2} (%)
1	77	23	0
2	33	22	45
3	66	27	7

Tableau III.1 : Proportions relatives de fer, de cobalt et d'oxygène en différentes zones d'une nanoparticule obtenue avec AP/HDA

1.2.2 Nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA

Des analyses EELS ont également été réalisées par Bénédicte Warot-Fonrose et Lucien Datas sur les nanoparticules obtenues avec le couple HDAHCl/HDA. Le microscope utilisé est un JEM-ARM200F Cold FEG, corrigé sonde. Comme pour le FEI-TITAN, le JEM-ARM200F ne dispose pas d'un porte objet sous azote (les nanoparticules sont donc oxydées), mais possède une résolution atomique. La mesure consiste en un scan rectiligne transversal d'une nanoparticule (cf. Figure III.4).

D'après les profils EELS enregistrés, nous retrouvons bien du Fe et du Co au sein de ces nanoparticules. Cependant, les profils révèlent que la distribution du Fe et du Co n'est pas homogène. En effet, nous pouvons distinguer trois types de distributions distinctes :

- **Cœur Co** : ce type semble être riche en cobalt au centre et riche en fer en périphérie
- **Janus** : ce type présente apparemment un côté riche en fer et un côté riche en cobalt
- **Uniforme** : le signal du cobalt est plus élevé que pour le fer, mais la distribution des éléments semble homogène sur toute la nanoparticule

Sur un panel de 21 nanoparticules, 10 sont de type cœur Co, 5 de type Janus et 6 de type uniforme.

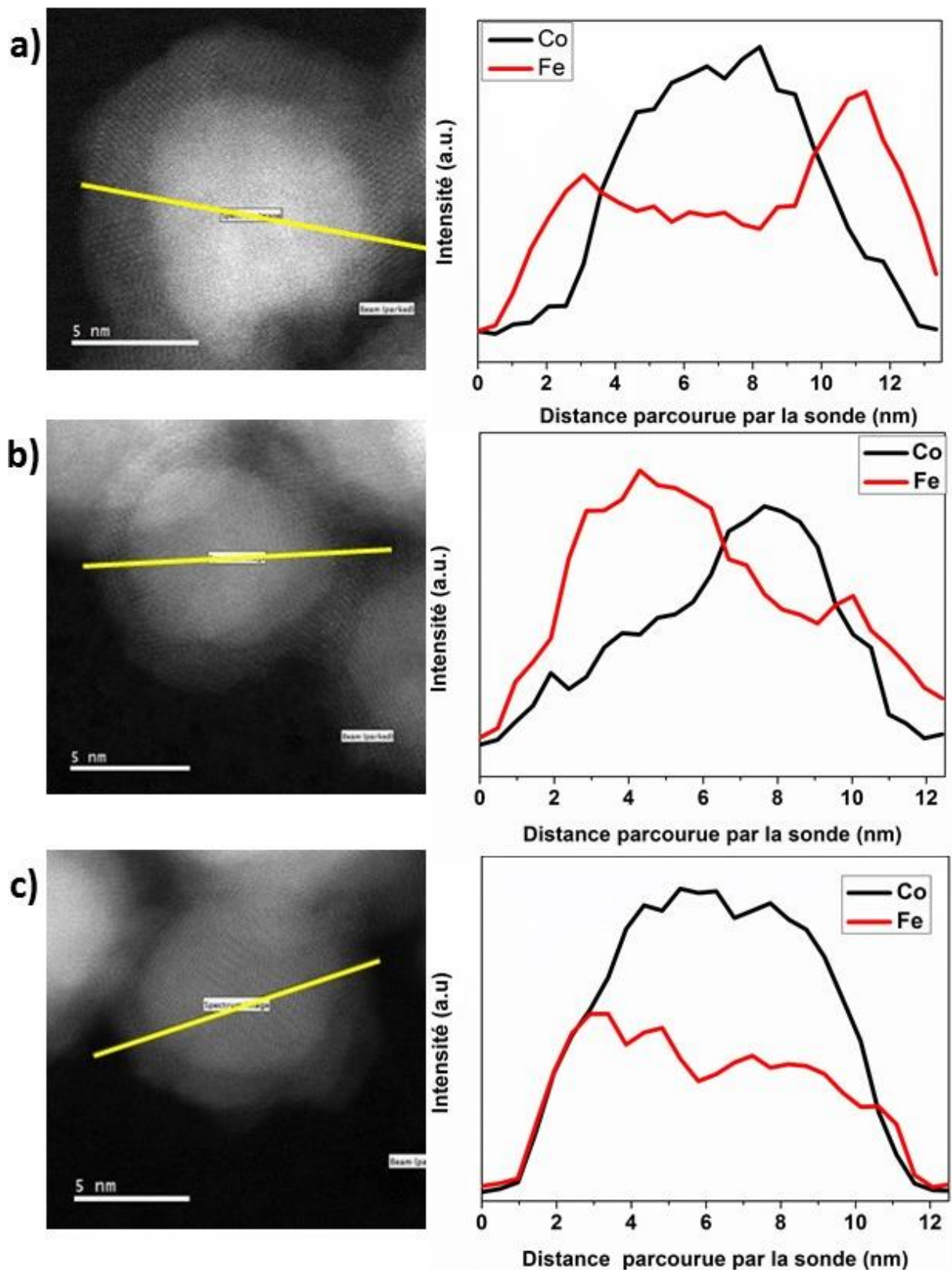


Figure III.4 : Images STEM-HAADF avant acquisition des nanoparticules et le profil mesuré pour les nanoparticules de type a) cœur Co, b) janus c) uniforme, la ligne jaune représente le trajet de la sonde. Le signal du cobalt est représenté par la courbe noire et celui du fer par la courbe rouge

A partir de ces profils, il est possible d'extraire l'évolution de la distribution des deux métaux (Fe, Co) au sein des nanoparticules. Afin de mieux comprendre sous quelles formes le Fe et le Co sont présents au sein des différents domaines qui composent chaque nanoparticule. Nous avons comparé ces profils de concentrations expérimentaux à des profils de concentrations simulés, à partir de l'élaboration de modèles simples (cf. Figure III.5). Pour les trois types de nanoparticules, les profils mesurés et simulés sont très bien corrélés, indiquant que les distributions du fer et du cobalt dans les nanoparticules sont probablement proches de celles des modèles proposés.

- **Cœur Co** : ces nanoparticules sont constituées d'un cœur de cobalt de 1 nm, entouré d'une couche de 4 nm de $\text{Fe}_{10}\text{Co}_{90}$ riche en cobalt, elle-même enveloppée par une couche de Fe_3O_4 de 2 nm.

- **Janus** : ces nanoparticules possèdent un hémisphère avec un rayon de 3 nm de $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ et un hémisphère opposé de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. La sphère résultante est entourée d'une couche de 1 nm de Fe_3O_4 . Certaines nanoparticules observées possèdent un hémisphère plus riche en fer, avec des compositions allant jusqu'à $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$.

- **Uniforme** : ces nanoparticules semblent plus homogènes. En effet, elles sont constituées d'un cœur de 8 nm de $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75}$ et d'une coquille de $\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$ de 1 nm. Des nanoparticules avec des compositions $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ au cœur, ont également été observées.

Un tableau résumant les caractéristiques des 21 nanoparticules analysées est disponible en annexe (cf. Annexe 5).

Ormis le cas de nanoparticules composées d'un cœur de Co et de la présence d'une coquille de Fe_3O_4 , il n'y a donc pas de ségrégation franche entre le Fe et le Co au sein des nanoparticules. En revanche, nous observons clairement des phases avec des concentrations distinctes au sein de celles-ci. De telles différences de concentrations sont également observées pour des nanoparticules d'autres alliages, tel que CuNi [Yamauchi 2010].

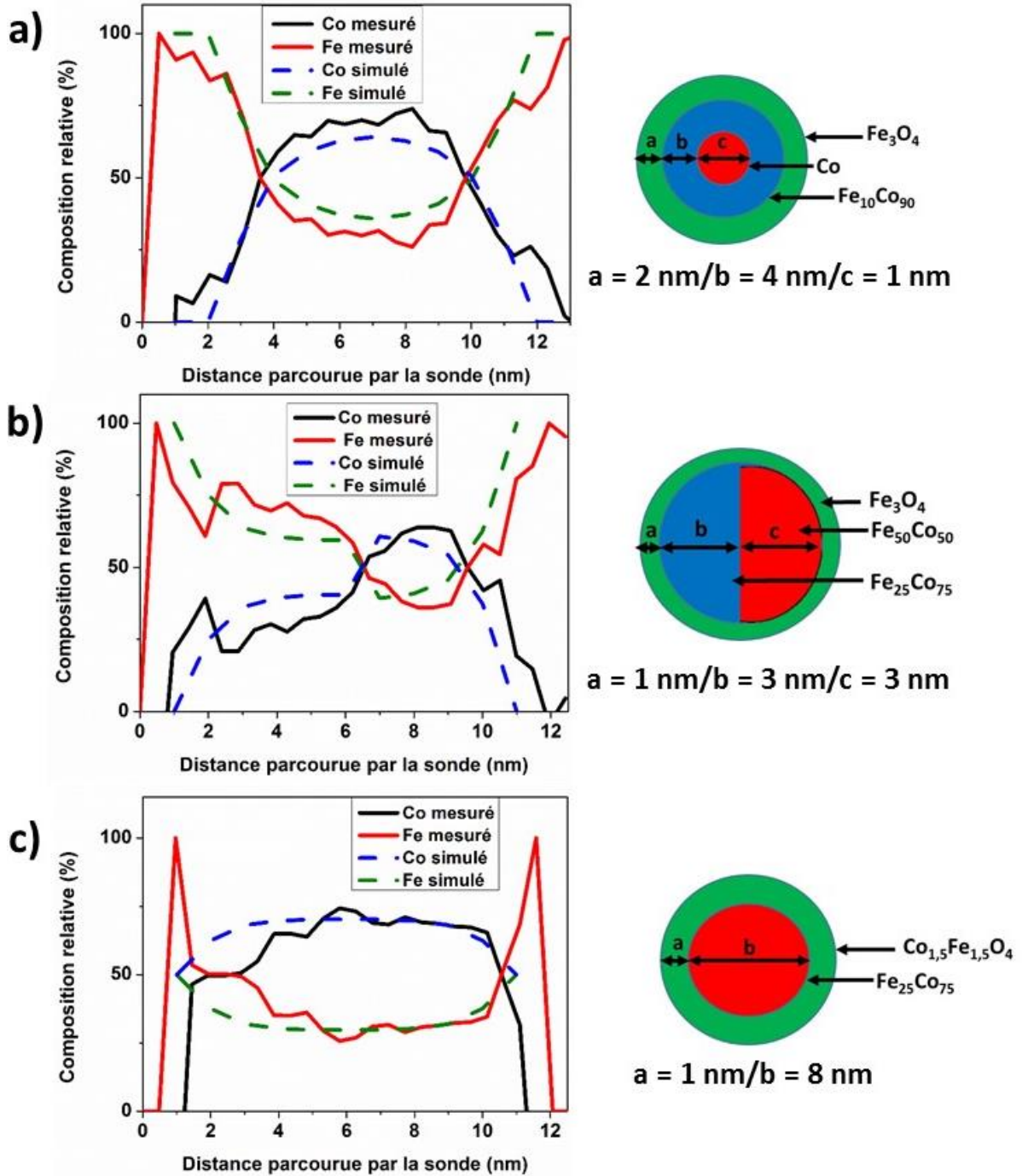


Figure III.5 : Comparaison entre les profils de concentration mesurés et simulés et la représentation schématique de la structure des nanoparticules de type a) cœur Co, b) janus et c) uniforme

2 Etude par spectroscopie Mössbauer

Nous nous intéressons à l'ordre chimique vu par les atomes de fer au sein des nanoparticules, au travers de la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe . En effet, la spectroscopie Mössbauer a permis de nombreuses études de l'alliage FeCo [Johnson 1963, Montano 1977]. Par exemple, au sein de notre groupe, le recuit de nanoparticules de FeCo amorphes a été en partie caractérisé par cette technique [Desvaux 2010].

2.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe consiste en l'absorption résonante d'un rayon gamma émis par une source de ^{57}Co radioactive. Cette absorption s'effectue entre les niveaux énergétiques des atomes de fer. Or, l'énergie émise par la source de ^{57}Co étant constante, ces niveaux d'énergie sont sondés en modifiant l'énergie de la source par effet Doppler, i.e. en déplaçant la source à une vitesse relative par rapport à l'échantillon. Les spectres sont donc exprimés en unités de vitesse (mm/s).

Le spectre Mössbauer traduit l'environnement des atomes de fer (cf. Figure III.6). En effet, dans le cas d'un atome isolé, i.e. sans interaction, une seule transition énergétique est possible, menant à un pic d'absorption. Cependant, dans un réseau cristallin ou dans une espèce moléculaire, les interactions hyperfines, traduisant les interactions électriques et magnétiques des atomes absorbant avec leur environnement, provoque une levée de dégénérescence. Ainsi, les interactions électriques entraînent l'apparition d'un doublet alors que les interactions magnétiques entraînent l'apparition d'un sextet. Chaque interaction hyperfine permet d'accéder à des informations différentes sur l'environnement des atomes de fer. Ces interactions hyperfines sont :

- **le déplacement isométrique δ** (mm/s), qui correspond à une variation d'énergie de transition, i.e. à la différence entre l'origine et la position du spectre observé. δ nous renseigne sur la nature des liaisons et le degré d'oxydation de l'atome absorbant.

- **l'éclatement quadripolaire Δ** (mm/s), qui renseigne sur la symétrie électrique du noyau, c'est-à-dire sur la présence d'un gradient de champ électrique autour de l'atome. Il est mesuré par l'éclatement du doublet.

- **le champ hyperfin H** (T), qui correspond au champ magnétique interne dans l'échantillon, il est directement mesuré par l'éclatement du sextet. H nous renseigne sur le couplage magnétique.

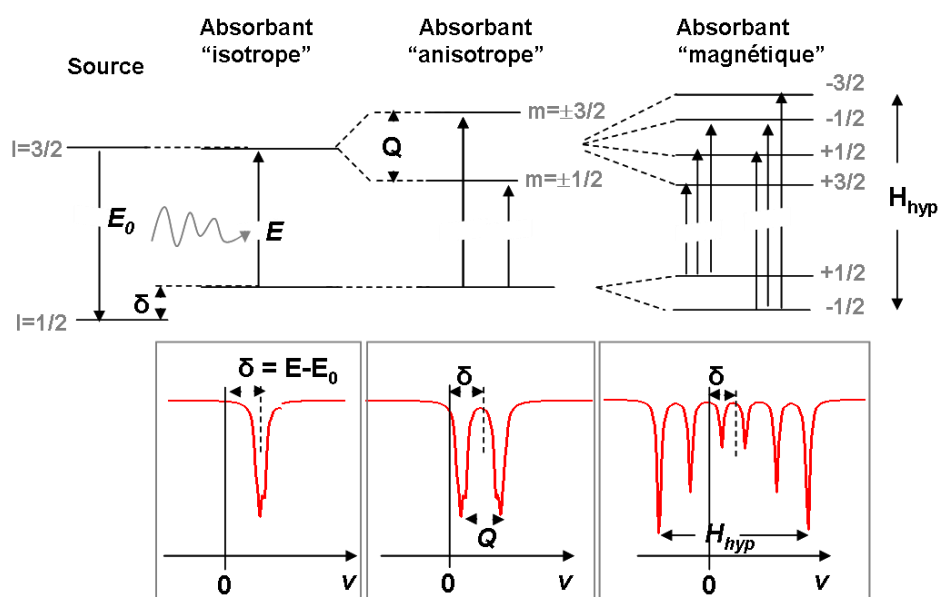


Figure III.6 : Evolution des spectres Mössbauer en fonction de l'environnement électrique et magnétique de l'atome sondé. Où δ est le déplacement isomérique, Q est l'éclatement quadripolaire, H_{hyp} est le champ hyperfin, E_0 et E les énergies de transition respectivement de la source et de l'absorbant.

Le traitement des spectres expérimentaux est réalisé par l'ajustement de contributions lorentziennes, en appliquant la méthode des moindres carrés. Chaque contribution est une combinaison d'interactions hyperfines (δ , Δ , H) et représente une phase à base de fer. L'analyse d'un spectre Mössbauer ^{57}Fe permet donc d'accéder à la nature des différentes phases de fer présentes, mais également à leur proportion relative. A titre d'exemple, le Tableau III.2 présente les phases de fer potentiellement présentes au sein de nanoparticules de FeCo.

Phase	T (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H (T)	Références
Fe	300	0	/	33,3	Concas 2003
Fe	4	0,1	/	33-34	Meffre 2015
FeCo	300	0,02-0,04	/	33-36,8	Kodama 2006 Vincze 1974
Fe ₃ O ₄ sites octaédrique	300	0,66	/	45,9	Yoshida 2013
Fe ₃ O ₄ sites tétraédrique	300	0,28	/	49	Yoshida 2013
CoFe ₂ O ₄ sites octaédrique	77	0,55	/	53,5	Baaziz 2014
CoFe ₂ O ₄ site tétraédrique	77	0,42	/	50,7	Baaziz 2014

Tableau III.2 : Paramètres hyperfins des phases de Fe possiblement présentes au sein des nanoparticules de FeCo, avec δ le déplacement isomérique, Δ l'éclatement quadripolaire et H le champ hyperfin

Nous remarquons que l'alliage FeCo couvre une large gamme du champ hyperfin, de 33 à 36,8 T. En effet, le champ hyperfin de l'alliage FeCo dépend de sa composition et de son ordre chimique [De mayo 1970, Vincze 1974 Concas 2003, Casulas 2005]. A 300 K, celui-ci augmente avec la concentration en fer, de 33 à 36,8 T. Il atteint ce maximum, de 36,8 T, pour la composition $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$, puis diminue jusqu'au fer pur, atteignant alors une valeur de 33,3 T. De plus, pour une composition donnée, le champ hyperfin de la phase B2 est plus faible que celui de la phase A2. Cette dépendance en fonction de la phase, associée à la disparité des valeurs de champs hyperfins dans la littérature, rend difficile l'attribution des contributions de l'alliage FeCo des spectres Mössbauer [Petrov 2012].

L'enregistrement des spectres a été réalisé à 300 et 4 K, sur les poudres récupérées en fin de réaction, après lavage. L'acquisition à 4 K permet de maximiser l'absorption des rayons gamma et d'observer les nanoparticules dans un état bloqué. L'acquisition du spectre à 300 K n'a été réalisée que sur les nanoparticules HDAHCl-50 et a permis une comparaison directe avec la littérature.

2.2 Nanoparticules issues du système HDAHCl/HDA

La Figure III.7 présente les spectres Mössbauer des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA. On voit clairement une signature de type sextet apparaître. Il peut sembler étrange que le spectre à 300 K présente aussi la signature d'un ordre ferromagnétique, contrairement au comportement superparamagnétique vu en VSM. Ceci est dû au fait que le temps caractéristique de mesure en spectroscopie Mössbauer ($\tau_m \approx 5.10^{-8}$ s) est plus faible que le temps de relaxation des nanoparticules ($\tau > \tau_m$). L'aimantation des nanoparticules n'a donc pas le temps de se retourner, contrairement aux mesures VSM quasistatiques. (cf. Annexe 2).

La signature sextet ne peut être ajustée qu'au travers de trois contributions ferromagnétiques différentes, dont les paramètres sont regroupés dans le Tableau III.3. A 300 K, les déplacements isomériques des trois contributions sont tous faibles (0,025 mm/s), confirmant le caractère métallique du fer. Les champs hyperfins varient, quant à eux, de 33,8 à 36,8 T, valeurs caractéristiques de l'alliage FeCo. Ces champs hyperfins sont par ailleurs similaires à la distribution discrète de champ hyperfin observée pour des nanoparticules de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ de 13 nm obtenues par aérosol [Petrov 2006]. Dans notre cas, ces champs hyperfins couvrent l'ensemble de la gamme du FeCo, nous supposons donc qu'il y a un gradient de concentration au sein des nanoparticules. Nous pouvons également supposer que la contribution I, qui présente un champ hyperfin faible ($H = 33,8$ T), est due à la phase B2.

L'absence de contribution, avec un éclatement quadripolaire non nul et une valeur de champ hyperfin supérieure à 45 T, indique que les nanoparticules ne sont pas oxydées, en accord avec les mesures VSM à basse température du chapitre II.

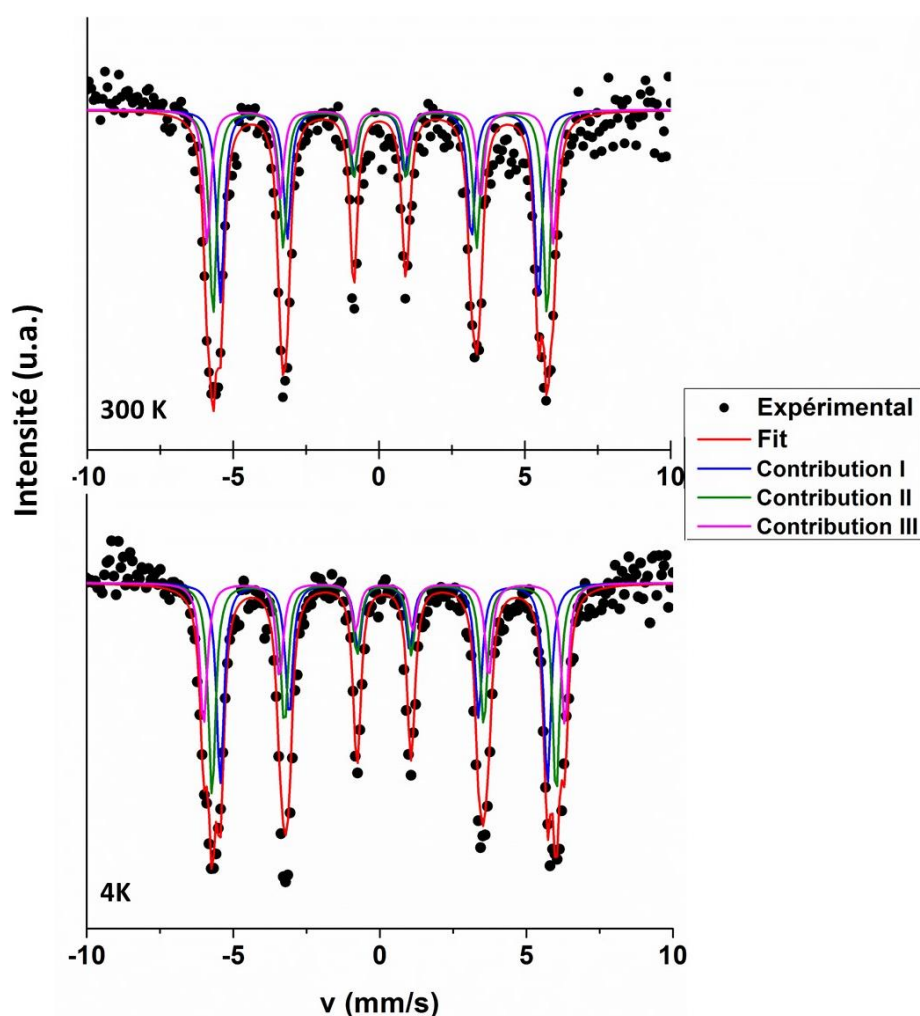


Figure III.7 : Spectres Mössbauer des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA à 300 et 4 K

Température (K)	Contribution	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H (T)	W	Aire (%)
300	I	0,025	/	33,8	0,15	36
300	II	0,02	/	35,5	0,15	39
300	III	0,02	/	36,8	0,15	25
4	I	0,13	/	34,6	0,15	36
4	II	0,13	/	36,4	0,15	39
4	III	0,13	/	38,2	0,15	25

Tableau III.3 : Paramètres des trois contributions utilisées pour ajuster les spectres expérimentaux des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA à 300 et 4 K, avec δ le déplacement isomérique, Δ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et w la largeur des pics.

2.3 Nanoparticules issues du système AP/HDA

La Figure III.8 présente le spectre Mössbauer à 4 K des nanoparticules obtenues avec AP/HDA. L'ajustement de celui-ci est plus complexe que pour les nanoparticules HDAHCl-50. En effet, nous remarquons la présence d'épaulements au niveau de la base des pics extérieurs, entre 7 et 10 mm/s. Six contributions ont été nécessaires à l'ajustement : 5 sextets et 1 doublet. Les paramètres utilisés pour l'ajustement du spectre sont présentés dans le Tableau III.4. Les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques des contributions I, II et III sont similaires aux contributions de l'alliage FeCo, observées précédemment. Toutefois, les largeurs des sextets sont plus grandes, indiquant une distribution de champ hyperfin plus large.

Aux trois sextet du FeCo s'ajoutent deux sextets ne pouvant être attribués à l'alliage métallique. En effet, le sextet de la contribution IV possède un déplacement isomérique de 0,486 mm/s, trop élevé pour des atomes de Fe à l'état d'oxydation zéro. Ceci est confirmé par un éclatement quadripolaire non nul, de -0,07 mm/s. De plus, ce sextet possède un champ hyperfin de 41,5 T, trop faible pour être attribué à CoFe_2O_4 ou à un oxyde de fer. Le sextet de la contribution V possède un déplacement isomérique de 1,19 mm/s, et un champ hyperfin de 23,47 T. Comme pour la contribution IV, l'éclatement quadripolaire, de -0,82 mm/s, n'est pas nul. Des contributions similaires ont déjà été observées sur des nanoparticules de fer stabilisées par AP/HDA dans l'équipe [Lacroix 2008-thèse]. Bien que l'identification précise de ces espèces nécessite de plus amples travaux, les contributions IV et V peuvent être attribuées à des espèces moléculaires de fer (II), couplées magnétiquement.

Enfin, la contribution VI est matérialisée par un doublet dont les caractéristiques sont similaires au carboxylate de fer(II), identifié précédemment par L.-M. Lacroix.

Les nanoparticules AP-50 présentent des contributions FeCo similaires aux nanoparticules HDAHCl-50. Cependant, la distribution plus large des champs hyperfins indique que le gradient de concentration est plus prononcé pour AP-50 que pour HDAHCl-50. A ce gradient de concentration s'ajoute également la présence d'espèces moléculaires de Fe.

L'absence de contribution avec un champ hyperfin élevé (50 T) indique que les nanoparticules ne sont pas oxydées, confirmant les mesures VSM à basse température (cf. Chapitre II).

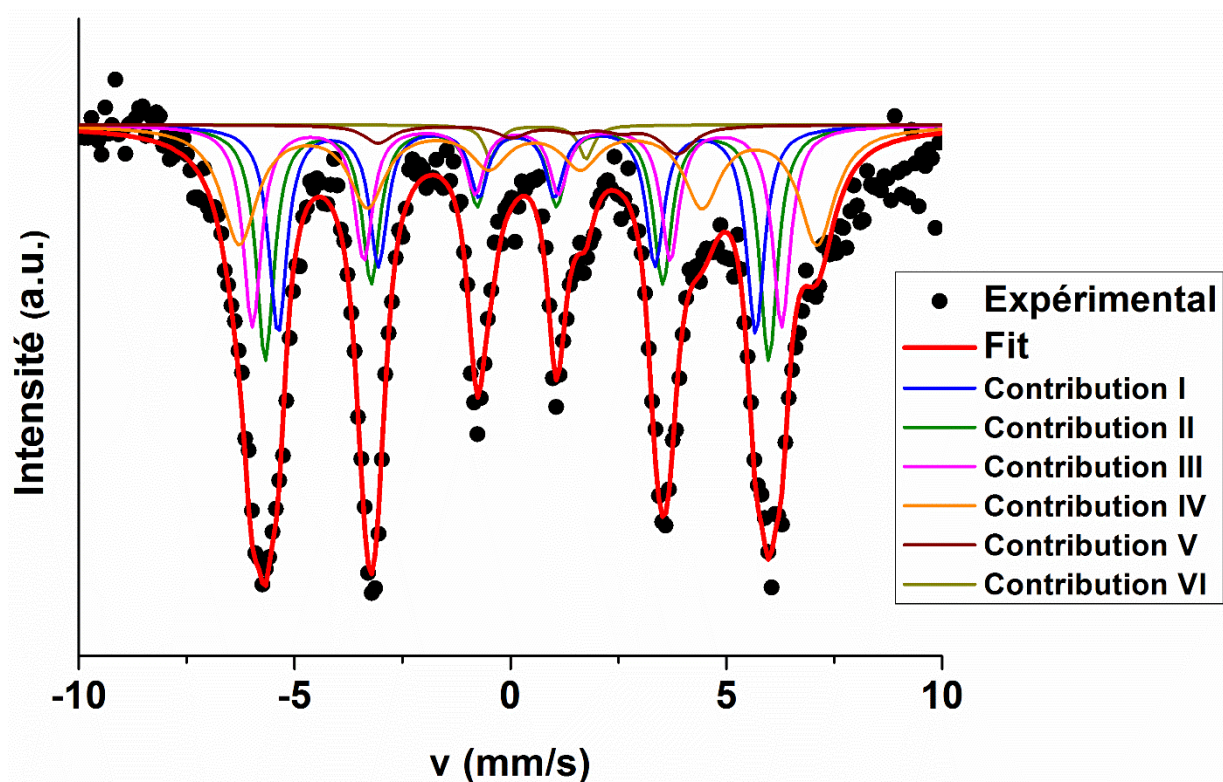


Figure III.8 : Spectre Mössbauer des nanoparticules obtenues avec AP/HDA (AP-50) à 4 K

Contribution	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H (T)	w	Aire (%)
I	0,145	/	34,29	0,25	22,6
II	0,15	/	36,15	0,25	25,4
III	0,15	/	38,01	0,25	21,8
IV	0,486	-0,07	41,5	0,5	25,5
V	1,19	-0,82	21,3	0,4	3,2
VI	0,65	2,2	/	0,2	1,5

Tableau III.4 : Paramètres des six contributions utilisées pour ajuster le spectre expérimental des nanoparticules obtenues avec AP/HDA (AP-50), avec δ le déplacement isomérique, Δ l'éclatement quadripolaire, H le champ hyperfin et w la largeur des pics.

Ainsi la détermination de l'ordre chimique au sein des nanoparticules de FeCo par spectroscopie Mössbauer n'est pas évidente et l'attribution des différentes phases est difficile. Bien que les nanoparticules HDAHCl-50 et AP-50 ne soient pas synthétisées dans les mêmes conditions, il semblerait qu'elles possèdent des phases de FeCo proches, reflétant un gradient de concentration.

3 Etude par RMN en champ nul

Nous nous intéressons à présent à l'ordre chimique des nanoparticules, en observant l'environnement du Co, grâce la RMN du ^{59}Co en champ nul. Cette étude a été réalisée par Christian Meny et Yooleemi Shin à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

3.1 Principe

La RMN pulsée est une technique très utilisée en chimie, en science des matériaux, en biologie et dans le domaine médical. Elle est employée sur de nombreux noyaux comme ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , etc. Dans son principe de fonctionnement, un champ magnétique statique est appliqué pour lever la dégénérescence des niveaux de spins par effet Zeeman. Ces derniers vont être perturbés par l'application d'un champ alternatif perpendiculaire au champ statique. Lors du balayage en fréquence, les noyaux absorbent les photons, dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux de spin. Cette énergie dépend de l'intensité du champ statique et de l'environnement dans lequel se trouve le noyau sondé. Après cette absorption résonnante, les noyaux se dés excitent par des phénomènes de relaxation qui permettent également de remonter à des informations sur leur environnement proche.

Dans le cas de la RMN en champ nul, aucun champ statique extérieur n'est appliqué. Les noyaux perçoivent un champ magnétique interne : le champ hyperfin, qui est dû à l'aimantation spontanée du matériau ferromagnétique dans lequel se trouve le noyau RMN. (cf. Figure III.9). Le champ hyperfin détermine ainsi la fréquence de résonance des noyaux de Co étudiés dans ce travail. La mesure de cette fréquence de résonance permet alors de connaître l'environnement des atomes résonnants. Le champ hyperfin, ayant pour origine l'aimantation spontanée des atomes de Co, les nanoparticules doivent être dans un état magnétique bloqué. Les mesures sont donc réalisées à basse température, de l'ordre de 2 K.

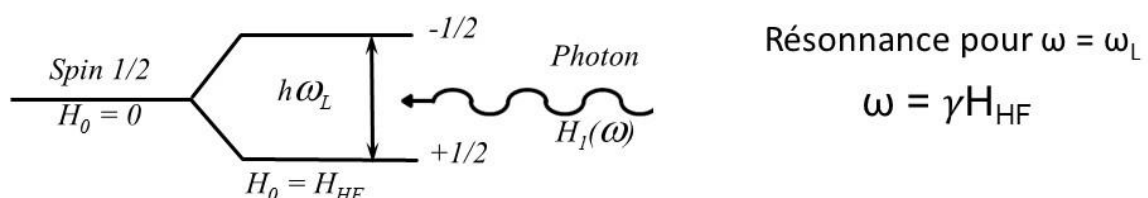


Figure III.9 : Principe de la RMN en champ nul, absorption résonnante d'un photon avec H_{HF} le champ hyperfin, ω_L la pulsation de Larmor, $H_1(\omega)$ le champ magnétique alternatif de pulsation ω et γ le rapport gyromagnétique

Lorsque le champ magnétique alternatif est appliqué, l'induction perçue par les atomes de Co, noté H_1^* , est en réalité plus grande que l'induction du champ RF H_1 (cf. Figure III.10). Cette augmentation est due à l'action des moments électroniques locaux, c'est-à-dire à la susceptibilité locale. Elle est caractérisée par un coefficient d'augmentation η , tel que :

$$H_1^* = \eta H_1 \quad (Eq\ III.1)$$

Afin que l'intensité des pics des spectres RMN soit proportionnelle aux nombres d'atomes de Co résonnants, il est alors nécessaire de corriger les spectres en prenant en compte la susceptibilité locale (autrement dit le coefficient d'augmentation du champ RF). Dans la pratique, il est nécessaire de déterminer un champ RF H_1 optimal pour chaque fréquence, i.e. le champ H_1 pour lequel le signal RMN est maximal. Ce champ permet ainsi d'accéder à la variation de susceptibilité locale en fonction de la fréquence. Cependant, pour un noyau localement très dur, il peut être difficile d'accéder au champ RF optimal. En effet, ce champ et le coefficient d'augmentation dépendent du champ d'anisotropie locale de l'échantillon. Si le champ optimal est situé au-delà des limites du dispositif expérimental, la correction n'est alors pas possible.

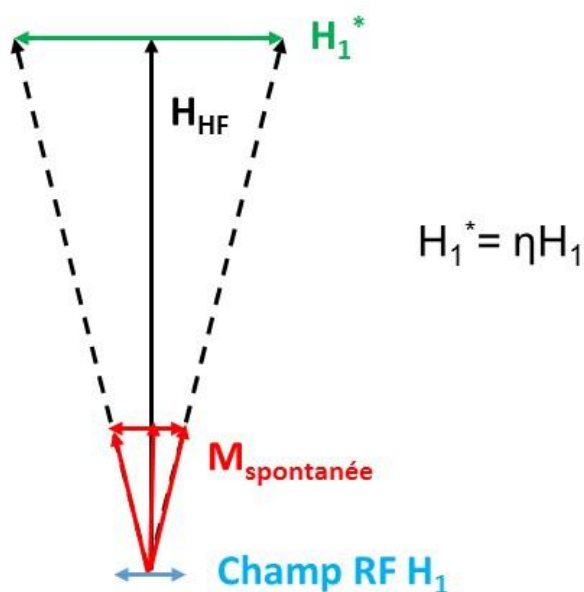


Figure III.10: Représentation schématique de l'induction H_1^* , perçue par les atomes de Co, avec H_{HF} le champ hyperfin, H_1 le champ RF appliqué et η le coefficient d'augmentation.

La RMN du ^{59}Co en champ nul permet de sonder l'environnement proche de l'atome de Co, c'est-à-dire les premiers et seconds proches voisins. Si nous considérons un atome de Co au centre d'une maille cubique centrée (position : $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), les premiers proches voisins sont les atomes de la maille cubique primitive associée et les seconds proches voisins sont les atomes centrés des mailles adjacentes. Par exemple, dans un alliage FeCo

équiatomique idéalement ordonné (phase B2), tous les atomes de Co ont huit atomes de Fe comme premiers voisins et six atomes de Co comme seconds voisins (cf. Figure III.11). En réalité, il existe des défauts, comme les parois d'antiphases où deux plans atomiques successifs sont de même nature. C'est le cas au niveau de la « jointure » entre deux grains de phase ordonnée, qui n'ont pas le même empilement atomique. Un autre type de défaut est lié aux atomes en position anti-site, c'est le cas d'un atome de fer se trouvant sur le sous-réseau du cobalt et réciproquement. Plus la composition diverge de l'alliage équiatomique, plus nous retrouverons des atomes de l'élément majoritaire sur des positions anti-sites.

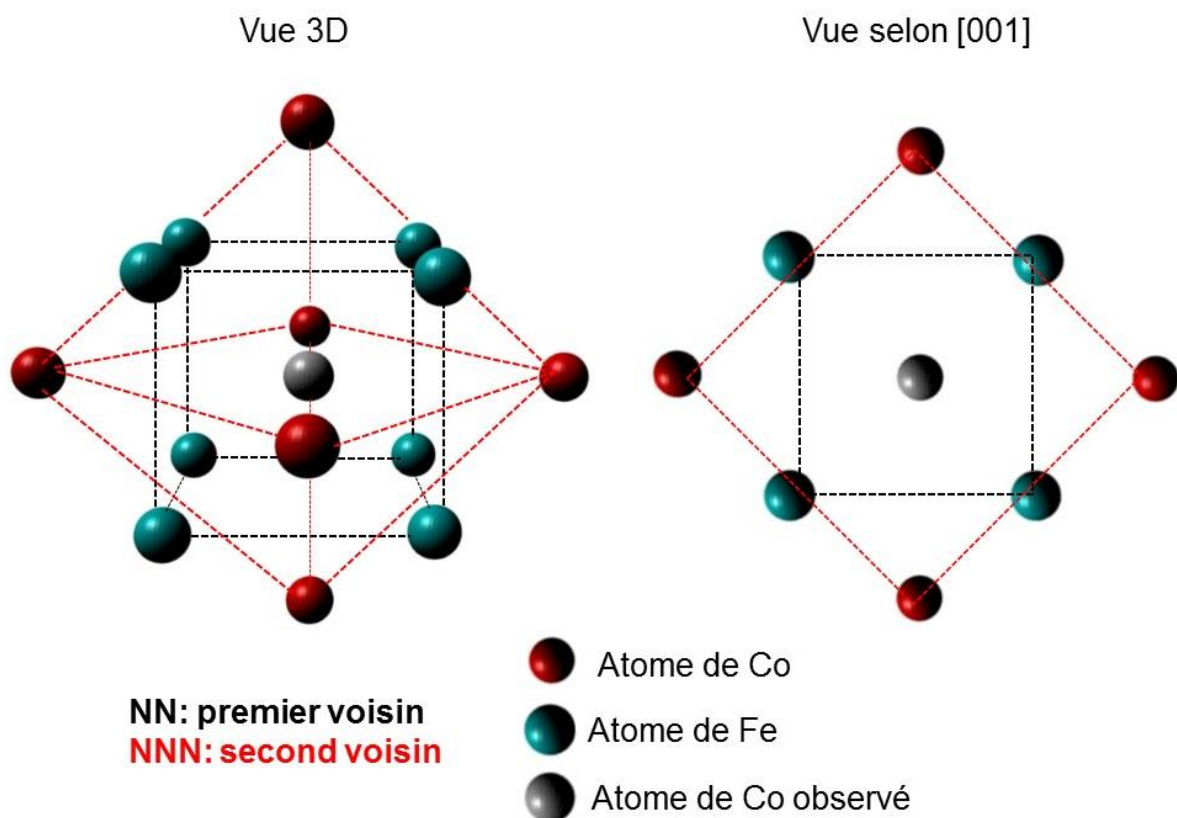


Figure III.11 : Représentation schématique des premiers et seconds voisins de l'atome de Co observé dans l'alliage FeCo de phase B2

Il est donc possible de corréler la position des pics RMN à la modification de l'environnement proche de l'atome de cobalt. Pour l'alliage FeCo, le champ hyperfin est de l'ordre de 20 à 30 T et les fréquences de résonance sont comprises entre 200 et 300 MHz. Dans une étude RMN sur l'alliage FeCo massif, Jay et al. [Jay 1996] ont ainsi montré que l'alliage équiatomique désordonné (phase A2) est caractérisé par un pic large, centré sur 250 MHz. Au contraire, l'alliage équiatomique ordonné (phase B2) est caractérisé par un pic fin à 290 MHz. (cf. Figure III.12). Dans une autre étude, cette technique a permis de détecter

la présence d'un ordre chimique inédit dans des couches minces épitaxiées de FeCo [Wojick 1997], qui ne correspond ni à la phase A2, ni à la phase B2 de l'alliage FeCo.

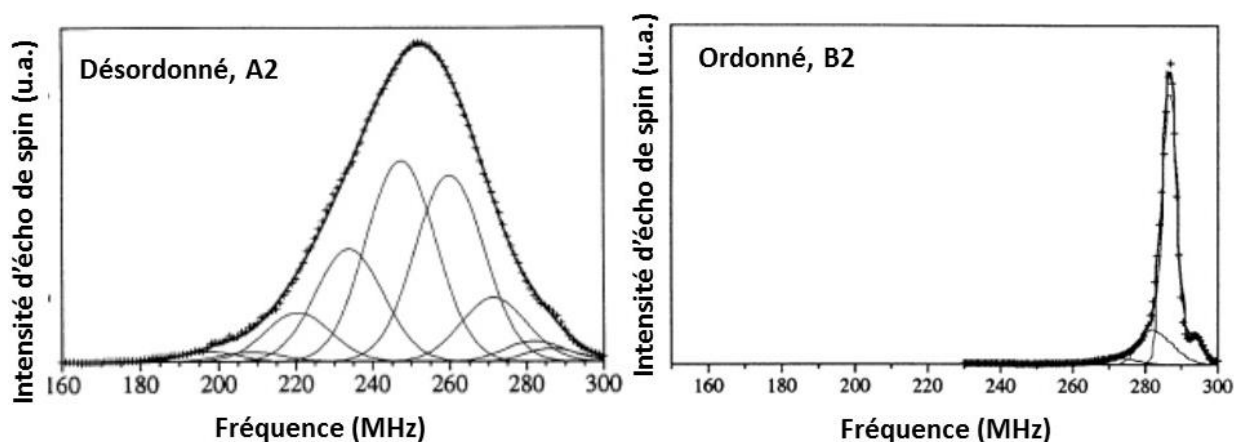


Figure III.12 : Spectres RMN du ^{59}Co de l'alliage massif $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, ordonné et désordonné (figure adaptée de [Jay 1996])

Récemment, Liu et al. [Liu 2016] ont étudié la structure de catalyseurs Fisher-Tropsch à base de nanoparticules de Co et de FeCo par cette technique. Ils ont utilisé une méthodologie permettant d'accéder à un tri en taille des nanoparticules de Co, tout en déterminant leur configuration magnétique (monodomaine ou multidomaine) et leur structure. Dans le cas des nanoparticules de FeCo, la RMN du ^{59}Co en champ nul a révélé la présence de la phase B2. Notons que ces nanoparticules sont dispersées à l'intérieur de fibres de carbone préparées par electro-spinning et sont obtenues après réduction thermique.

3.2 Nanoparticules obtenues avec AP/HDA

La Figure III.13a présente le spectre RMN ^{59}Co des nanoparticules AP-50. Celui-ci présente un pic très large, non symétrique, centré entre 200 et 225 MHz. La grande largeur du spectre RMN est caractéristique d'un alliage FeCo désordonné, où l'atome de Co possède de nombreuses configurations. Cependant, ce désordre ne correspond pas au désordre homogène présenté par la phase A2, qui se traduit par un pic centré sur 250 MHz [Jay 1996]. Les nanoparticules AP-50 présentent un désordre inhomogène pouvant être interprété comme provenant d'un gradient de concentration à l'intérieur de la nanoparticule.

Il est possible de simuler ce gradient de concentration et d'établir un profil de répartition du Fe à l'intérieur de la particule (cf. Figure III.13b). Le profil de concentration est ajusté pour reproduire le spectre expérimental et varie d'une phase FeCo très riche (quasi pure) en Co jusqu'au Fe pur. Ce gradient est continu sur le nombre de couches atomiques et ne fait pas apparaître de ségrégation chimique, la grande majorité du fer et du cobalt se

retrouvant sous forme d'alliage. Ce large gradient de concentration est en accord avec les analyses Mössbauer.

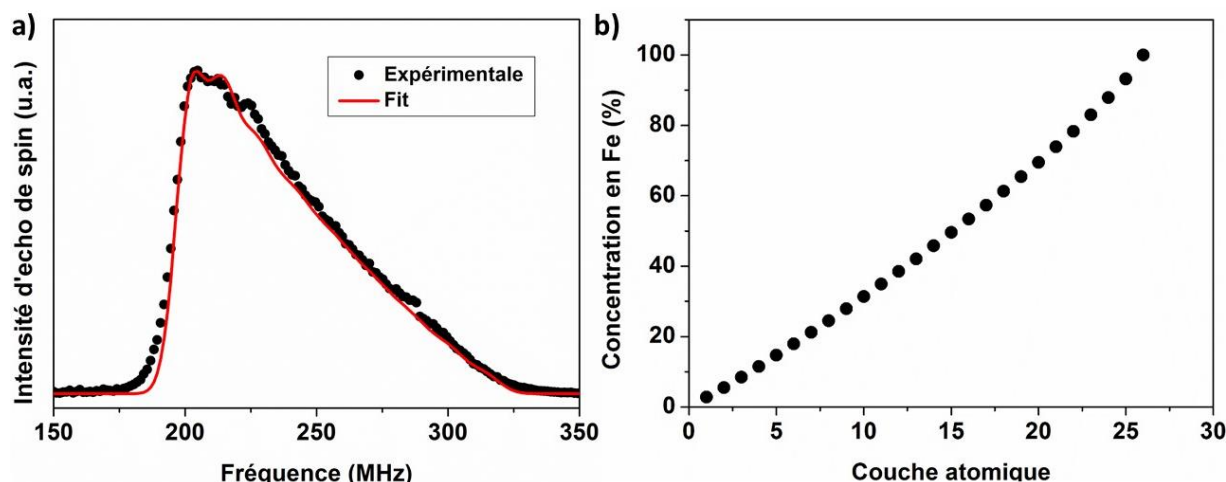


Figure III.13 : a) Spectre RMN ^{59}Co des nanoparticules AP-50 et b) simulation de la concentration en fer selon la couche atomique

3.3 Nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA

Contrairement au spectre des nanoparticules AP-50, des pics distincts sont observables pour les trois types de nanoparticules observées en EELS (Figure III.14). Nous distinguons 5 contributions : des pics à 200, 211, 222 et 290 MHz et un épaulement vers les hautes fréquences. Cette première observation révèle que les nanoparticules ne sont pas désordonnées et qu'il existe plusieurs configurations spécifiques au sein de celles-ci. Notons que la RMN ne pourra pas différencier si les différentes configurations chimiques coexistent dans la même particule ou s'il s'agit de particules différentes.

Le pic à 200 MHz est attribué à un environnement pur de Co avec une structure cubique centrée. Il n'y a aucun atome de fer dans les premiers et seconds voisins. Une telle structure de cobalt métastable c.c. a déjà été observée dans des multicouches Fe/Co épitaxiées [Dekoster 1993]. En effet, le dépôt de Co sur une couche de Fe entraîne une stabilisation de la structure c.c. du Co sur les cinq premières couches atomiques. De même, le dépôt de Fe sur une couche de Co entraîne la stabilisation de la structure Co c.c. sur les cinq premières couches atomiques de Co.

Le pic de faible intensité à 211 MHz, masqué par ceux à 200 et 220 MHz, est dû à des atomes de Co possédant comme premiers proches voisins, sept atomes de Co et un atome de Fe. De configuration similaire, le pic à 222 MHz a pour origine des atomes de Co ayant six atomes de Co et deux atomes de Fe comme premiers voisins. Nous considérerons ces environnements comme des phases riches en Co.

Le dernier pic, à 290 MHz, est attribué à l'alliage FeCo équiatomique ordonné, où les atomes de Co possèdent huit atomes de Fe en premiers voisins et six atomes de Co en seconds voisins. L'épaule du pic à 290 MHz est dû à la présence d'atomes de Fe en anti-site de la structure équiatomique B2. C'est-à-dire que des atomes de Co parmi les seconds voisins sont substitués par des atomes de Fe. Nous pouvons donc considérer cette phase comme une phase B2 avec un excès de fer.

D'après l'intensité des pics RMN, la majorité des atomes de Co adopte la structure équiatomique B2. Les atomes de Co restants sont répartis selon les phases riches en Co et en Fe, représentant des défauts anti-sites. Notons que nous ne pouvons pas estimer directement la proportion d'atomes de fer en position anti-site.

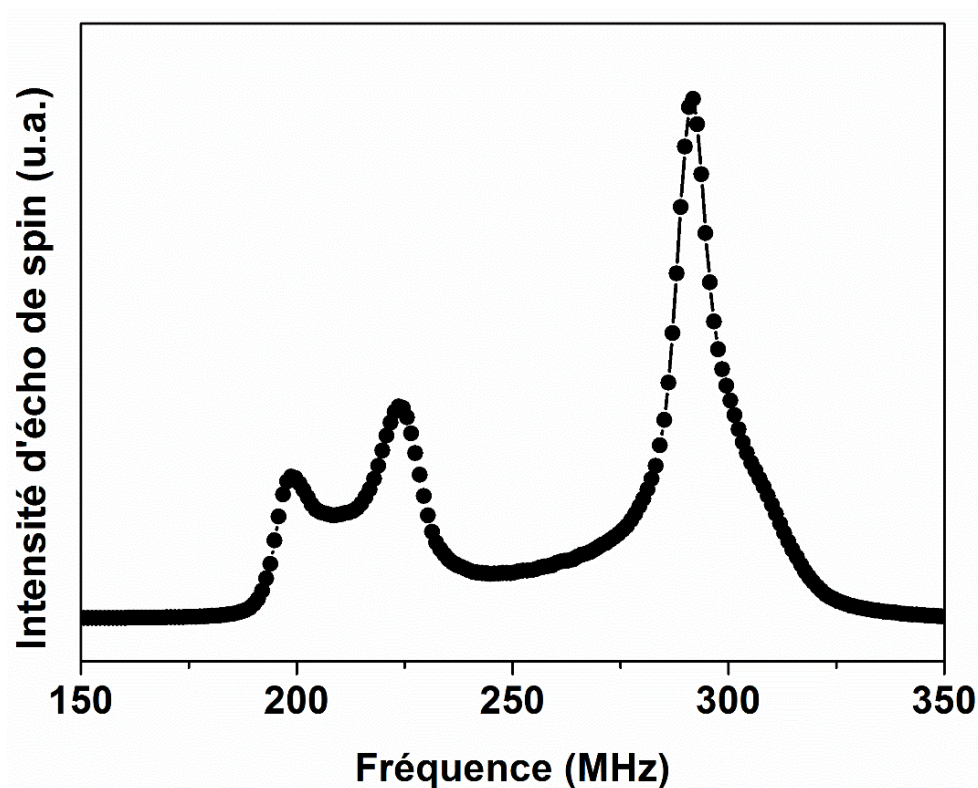


Figure III.14 : Spectre RMN ^{59}Co des nanoparticules HDAHCl-50

D'après ces observations RMN, il semblerait que la nature du ligand acide influence la structure de l'alliage FeCo au sein des nanoparticules. L'utilisation du ligand AP mène à une phase désordonnée sous forme de gradient de concentration, alors que le ligand HDAHCl permet la stabilisation partielle de la phase B2. La stabilisation de cette phase ordonnée B2 est une première au sein de nanoparticules obtenues par voie chimique. Seules des nanoparticules de FeCo présentant une phase désordonnée ont été pour l'instant reportées [Tang 2004, Kodama 2006, Chon 2010].

4 Suivi in situ par diffraction des rayons X de la mise en ordre de l'alliage FeCo

Dans les conditions de diffusion des rayons X anormaux, il est possible de détecter le pic d'ordre, ou pic de sur-structure (100), à $36,5^\circ$ pour une source de cobalt; qui témoigne de la présence de la phase B2 équiatomique (cf. Annexe 6). Nous rappelons que ce pic d'ordre n'est pas initialement présent sur les diagrammes de diffraction des nanoparticules AP-50 et HDAHCl-50.

L'absence du pic d'ordre pour les nanoparticules HDAHCl-50 peut être attribuée, au moins en partie, à la grande quantité d'atomes de fer en position anti-site, ce qui a pour effet d'altérer la périodicité de l'alternance des plans purs en Co et Fe.

L'objectif ici est donc d'identifier les températures auxquelles les pics d'ordre apparaissent pour les deux types de nanoparticules. Cependant, nous ne pouvons pas les comparer directement, car de nombreux paramètres interviennent lors du recuit, tels que la taille des nanoparticules et la teneur métallique. Une étude similaire a déjà été réalisée par Chon et al. [Chon 2010] sur des nanoparticules de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ de 30 nm obtenues par la voie polyols. Ils observent une mise en ordre des nanoparticules désordonnées lors du recuit à 500°C (10 % H_2 et 90 % Ar).

Nous avons réalisé cette étude sur un diffractomètre de laboratoire et non au synchrotron. Le suivi consiste à recuire les nanoparticules dans une chambre étanche jusqu'à 800°C , sous une atmosphère réductrice (1 bar, 5 % H_2 et 95 % N_2). Le recuit se déroule par palier d'1 h pour chaque température, suivi d'une acquisition du diagramme de diffraction. Cette acquisition est divisée en quatre temps, une acquisition sur une large plage angulaire avec un comptage court de 100 s par pas, suivie de trois acquisitions centrées sur les pics d'ordre de la structure B2 avec un comptage plus long, 1500 s par pas. Notons que les pics se décalent vers les petits angles lorsque la température augmente. Ce phénomène est associé à la dilatation de la maille cristalline sous l'effet de la température. Après retour à température ambiante, les pics de diffraction retrouvent leur position normale.

4.1 Mise en ordre des nanoparticules obtenues avec AP/HDA

La Figure III.15a présente les diagrammes de diffraction des nanoparticules à différentes températures, lors de leur recuit. Nous remarquons qu'aucun des pics d'ordre de la phase B2 n'est visible tout au long de ce recuit. Même en étant dans les conditions anormales, l'intensité de ces pics étant faible, le temps de comptage est probablement trop court pour les observer.

Si nous regardons les diagrammes de diffraction avec un temps de comptage plus long (cf. Figure III.15b), le pic (100) est bien présent. Celui-ci commence à apparaître à 500 °C et est clairement visible à 600 °C. C'est la mise en ordre de l'alliage FeCo, i.e. la transition d'une phase désordonnée vers la phase B2. Cette température de mise en ordre est similaire à celle observée par Chon et al. [Chon 2010]. Elle est également en accord avec la température minimale pour la mise en ordre de l'alliage massif désordonné [Sundar 2005]. Le pic (100) disparaît entre 700 et 800 °C, correspondant à la transition ordre-désordre, i.e. la transition de la phase B2 à la phase A2. Ce comportement est en accord avec le diagramme de phases de l'alliage FeCo massif (cf. Chapitre I). En effet, pour l'alliage équiatomique, cette transition a lieu à 730 °C. Lors du refroidissement de l'échantillon, ce dernier voit sa structure se réordonner, comme l'atteste la présence du pic (100) à 30 °C. Notons que les autres pics de la phase B2, (111) et (210), restent indétectables tout au long du recuit.

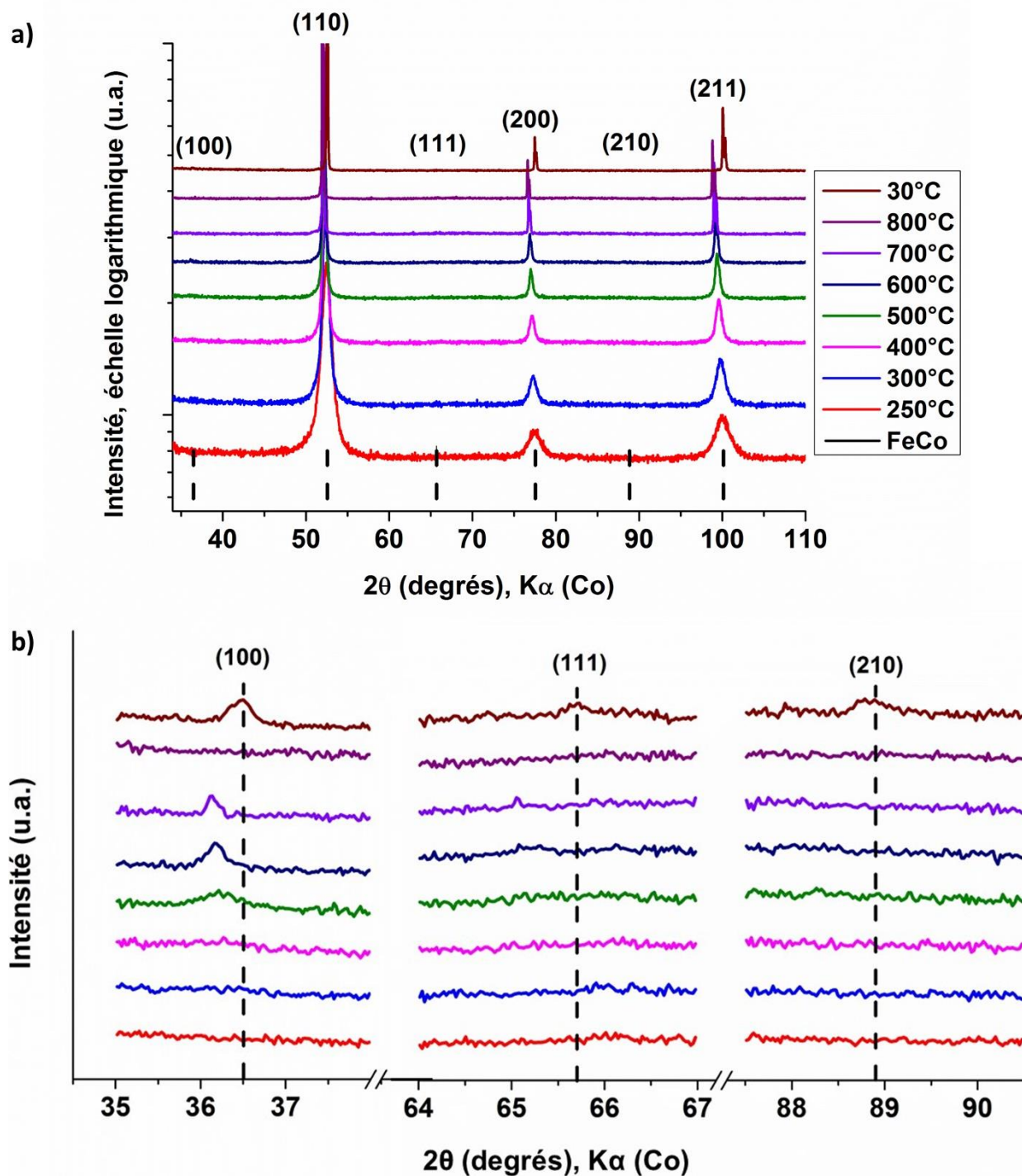


Figure III.15 : Diagrammes de diffraction des nanoparticules AP-50 à différentes températures de recuit a) plage angulaire complète du FeCo c.c. et b) centré sur les pics caractéristiques (100), (111) et (210) de la structure B2

4.2 Mise en ordre des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA

La Figure III.16a présente les diagrammes de diffraction des nanoparticules à différentes températures lors de leur recuit. Contrairement aux nanoparticules AP-50, nous observons le pic (100) sur les diagrammes avec un temps de comptage court. Celui-ci commence à apparaître dès 400 °C et disparaît à 800 °C. Après refroidissement de l'échantillon, le pic (100) est de nouveau présent. Ceci est en accord avec le diagramme de phase de l'alliage FeCo. Nous remarquons également, la présence de deux autres pics de la structure B2, (111) et (210), qui semblent présenter les mêmes transitions que le pic (100).

L'observation des diagrammes de diffraction avec un temps de comptage plus long (cf. Figure III.16b) confirme l'apparition du pic (100) entre 300 et 400 °C. Nous remarquons que celui-ci diminue à 700 °C, indiquant que la température de transition ordre-désordre est proche. Après refroidissement à 30 °C, ce dernier est moins intense qu'à 600 °C, indiquant une diminution de l'ordre. Les pics (111) et (210) sont également observables à 400 °C et suivent la même évolution que le pic (100). Nous déduisons de leur présence que l'échantillon est fortement ordonné.

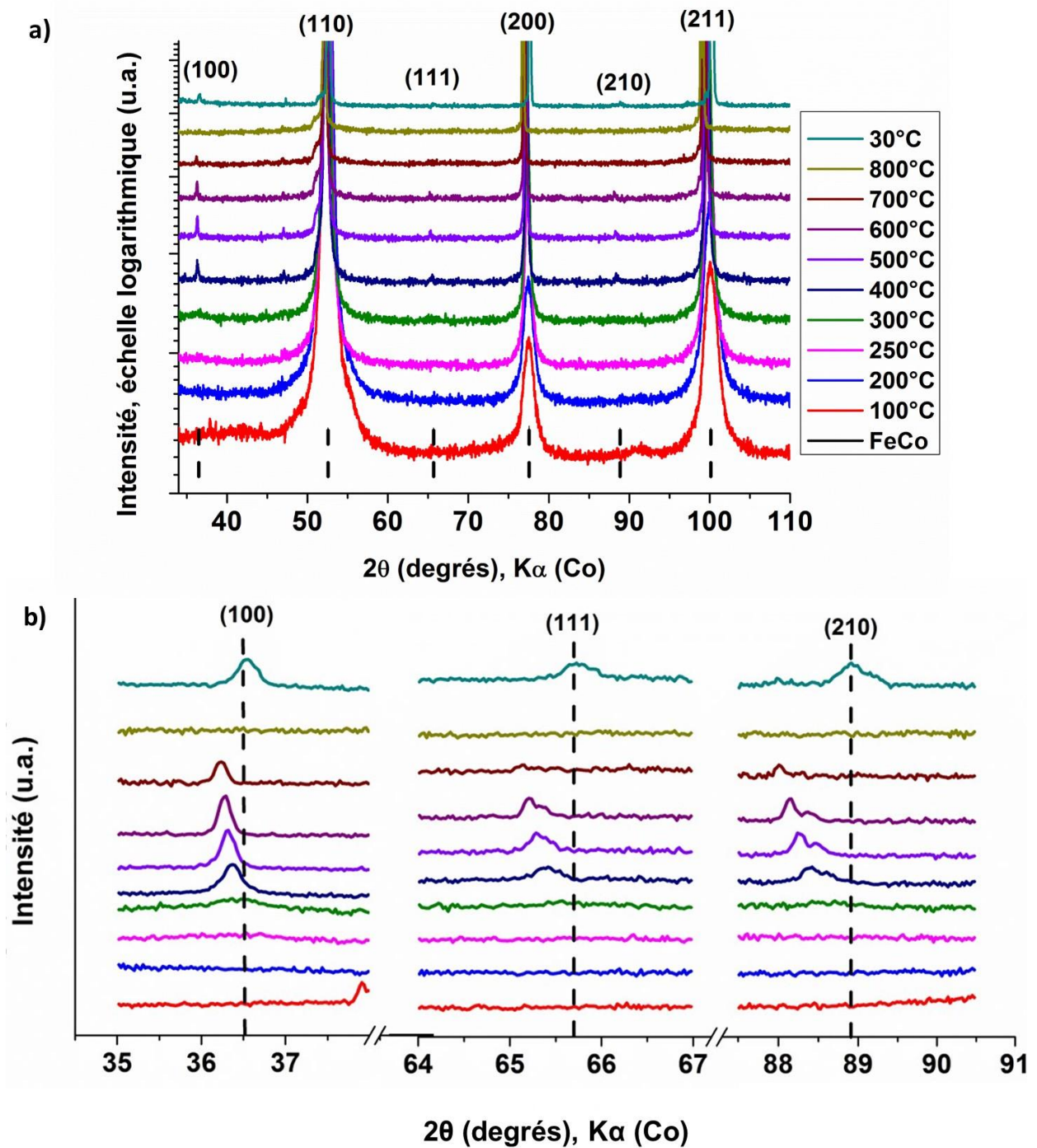


Figure III.16 Diagrammes de diffraction des nanoparticules HDAHCl-50 à différentes températures de recuit a) plage angulaire complète du FeCo c.c. et b) centré sur les pics caractéristiques (100), (111) et (210) de la structure B2

En utilisant un diffractomètre de laboratoire, nous avons réussi à observer la mise en ordre de l'alliage FeCo. Celle-ci commence à partir de 500 °C pour les nanoparticules AP-50, alors qu'elle a lieu à 400 °C pour les nanoparticules HDAHCl-50. Les nanoparticules HDAHCl-50 s'ordonne donc plus facilement que les AP-50, mais nous ne pouvons pas

conclure sur l'influence de la phase B2 au sein des nanoparticules HDAHCl-50. De plus, nous remarquons que pour HDAHCl-50, tous les pics de la structure B2 sont présents, indiquant que l'ordre chimique semble plus prononcé après recuit que pour AP-50. Afin de valider ce constat, des mesures RMN du ^{59}Co en champ nul seraient nécessaires sur les échantillons recuits.

5 Discussion

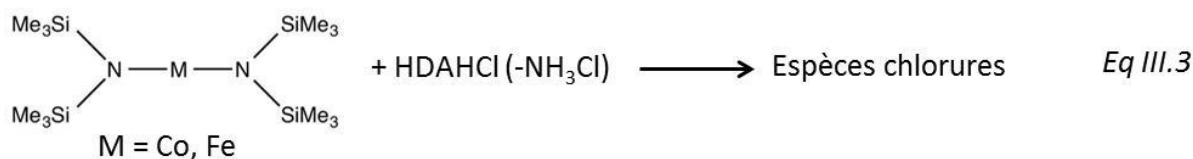
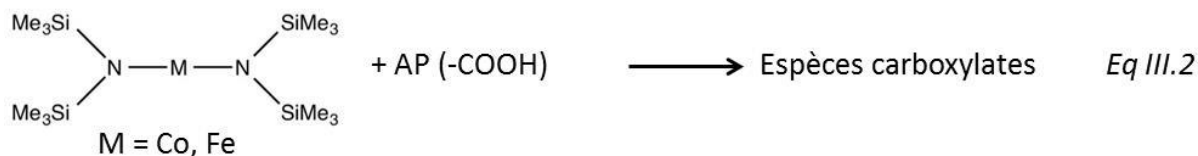
La spectroscopie Mössbauer et la RMN en champ nul du ^{59}Co ont révélé un large gradient de concentration au sein des nanoparticules AP-50. En effet, la spectroscopie Mössbauer fait apparaître des contributions larges possédant des champs hyperfins couvrant l'ensemble de la gamme de composition FeCo, tandis que la RMN en champ nul fait apparaître un gradient de concentration continu allant du Co quasiment pur jusqu'au fer pur. Nous déduisons de la démixtion entre le Fe et le Co, observée en EELS, que les nanoparticules possèdent un cœur riche en Co et s'enrichissent en Fe jusqu'à leur surface. L'oxydation des nanoparticules avant l'observation EELS aura donc exacerbé ce gradient de concentration.

La spectroscopie Mössbauer et la RMN en champ nul du ^{59}Co ont révélé que les nanoparticules HDAHCl-50 présentaient plusieurs phases de FeCo possédant des compositions différentes. Nous pouvons corréler les phases observées en EELS dans les trois types de nanoparticules avec celles observées en RMN. Nous recensons la présence d'une phase pure de Co, de deux phases FeCo riches en Co, et d'une phase FeCo B2 dont une partie possède un excès de fer en position anti-sites. Etant donné les conditions de stabilisations de la phase métastable Co c.c., présence d'une phase de Fe ou de FeCo (structure c.c.), nous considérons que cette phase de Co est au cœur des nanoparticules. Cette hypothèse est en accord avec les observations EELS faisant apparaître un cœur de Co.

5.1 L'influence de la fonction acide du ligand

Il apparaît donc qu'en fonction du ligand acide utilisé lors de la co-décomposition des précurseurs, différents types de nanoparticules sont formés. Une telle divergence peut provenir de la réactivité des espèces en solution. En effet, dans le milieu réactionnel, les précurseurs réagissent avec les ligands pour former des espèces intermédiaires, plus stables que les précurseurs. La formation de telles espèces a déjà été observée lors de la synthèse de nanoparticules de fer utilisant le FeNSi, en présence d'AP [Lacroix 2009] et d'HDAHCl [Meffre 2011]. Dans le cas du système AP/HDA, les espèces formées sont de

type carboxylate (ex : $[M(-COO)_2]$) (cf. eq III.2) alors que dans le cas du système HDAHCl/HDA, les espèces formées sont de type chlorure (ex : « MCl_2 ») (cf. eq III.3). Les espèces de types chlorures ne sont pas clairement identifiées mais font intervenir la coordination d'HDA sous forme de complexe dichlorodiamino-métal.



Etant donné la quantité de ligands acide, trois équivalents, par rapport à la quantité de Fe et de Co, deux équivalents, la conversion des précurseurs en espèces intermédiaires ne sera pas totale. Il y aura donc potentiellement dans le milieu réactionnel, des précurseurs et des espèces intermédiaires de Fe et de Co. De plus, il est fortement probable que la proportion de précurseurs de Fe et de Co convertis ne soit pas la même.

D'après les analyses structurales, les nanoparticules présentent un cœur riche en Co, indépendamment du ligand acide utilisé. Nous pouvons alors supposer que pour les deux systèmes, la nucléation se fait via la décomposition du CoNSi tandis que le FeNSi est totalement transformé en espèce intermédiaire. L'étape de croissance se fait donc via la co-décomposition des espèces intermédiaires (Fe et Co), de types carboxylates et de types chlorures pour le système AP/HDA et le système HDAHCl/HDA respectivement.

Pour le système AP/HDA, les nanoparticules présentent un gradient de concentration, avec un enrichissement en Fe du cœur vers la surface. Cette observation, associé au fait que des carboxylates de fer mises en évidence par spectroscopie Mössbauer après 48 h de réaction indique que la vitesse de décomposition des carboxylates de Fe est plus faible que la vitesse de décomposition des carboxylates de Co. En revanche, pour le système HDAHCl/HDA, nous déduisons de la stabilisation de la phase B2, que la vitesse de décomposition des chlorures de Fe et de Co est similaire.

Dans le cas du système HDAHCl/HDA, il existe trois types de nanoparticules distincts. Ce phénomène peut être attribué à la faible solubilité du ligand HDAHCl dans le mésitylène, et ce malgré l'introduction d'une période d'homogénéisation (cf. Chapitre II). Ceci a pour effet de créer des inhomogénéités dans le milieu réactionnel et donc différents milieux de nucléation/croissance.

5.2 L'influence de l'agent réducteur

Nous pouvons également nous intéresser à l'influence de l'agent réducteur. En effet, dans le Chapitre II, nous avons vu que l'HDA pouvait jouer le rôle de réducteur faible et mener à la formation de nanoparticules de FeCo (HDAHCl-Ar) sans atmosphère de dihydrogène. Les nanoparticules ainsi obtenues présentaient une composition $\text{Fe}_{76}\text{Co}_{24}$, plus riche en fer que la composition visée $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, et un rendement de seulement 23 %. Afin de détecter une éventuelle différence de structure, nous avons comparé les spectres RMN en champ nul du ^{59}Co des nanoparticules HDAHCl-50 et HDAHCl-Ar (Figure III.17).

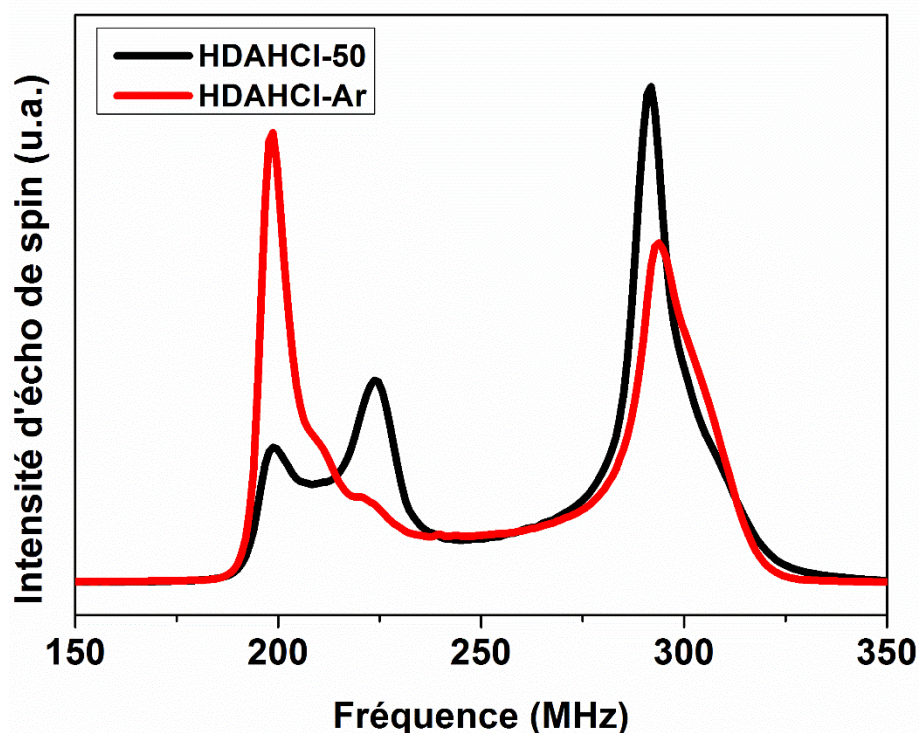


Figure III.17 : Comparaison des spectres de RMN en champ nul du ^{59}Co des nanoparticules HDAHCl-50 et HDAHCl-Ar

Il apparaît que la proportion relative de la phase Co c.c. a augmenté alors que la proportion relative de la phase équiatomique B2 a diminué. Il semblerait donc que la nucléation des nanoparticules HDAHCl-Ar se fasse via la décomposition du CoSi comme pour les nanoparticules HDAHCl-50. En revanche, du fait de la composition riche en Fer et de la diminution de la proportion relative de la phase B2, nous supposons que la croissance des nanoparticules se fait principalement via la décomposition des chlorures de Fe. Quant aux chlorures de Co, ils ne sont que partiellement décomposés. Nous en déduisons que l'absence de réducteur fort, ici l'atmosphère de dihydrogène, a exacerbé la différence de vitesses de décomposition des espèces intermédiaires.

Conclusion

Ainsi, les nanoparticules obtenues avec AP/HDA (AP-50) et HDAHCl/HDA (HDAHCl-50) ont été caractérisées de manière approfondie. En effet, nous avons démontré à l'échelle de la nanoparticule que ces dernières sont cristallines et présentent la structure FeCo c.c.. De plus, nous avons prouvé que les nanoparticules sont bien constituées de l'alliage FeCo et qu'il n'y a pas de ségrégation entre le Fe et le Co. Cependant, elles présentent des phases possédant des concentrations en FeCo différentes. Au travers d'une étude structurale, couplant la spectroscopie Mössbauer et la RMN du ^{59}Co en champ nul, nous avons confirmé la présence de ces phases. Au travers de l'analyse RMN, nous avons mis en évidence la stabilisation de la phase ordonnée B2 au sein des nanoparticules HDAHCl-50, alors que les nanoparticules AP-50 présentent une phase désordonnée sous forme de gradient de concentration. La stabilisation de la phase B2, au sein de nanoparticules obtenues par voie chimique et sans traitement thermique, n'a à priori jamais été décrite dans la littérature. Une première expérience de recuit des nanoparticules AP-50 et HDAHCl-50 a révélé que la mise en ordre de ces dernières s'effectuait à des températures différentes. Au final, il semblerait que le contrôle de la réactivité des espèces en solution, via le choix du ligand acide et de l'agent réducteur, a un impact significatif sur l'ordre chimique des nanoparticules.

Références bibliographiques

Baaziz 2014 : W. Baaziz, B. P. Pichon, Y. Liu, J.-M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, E. Terrier, N. Bergeard, V. Halté, C. Boeglin, F. Choueikani, M. Toumi, T. Mhiri, et S. Begin-Colin, « Tuning of Synthesis Conditions by Thermal Decomposition toward Core–Shell $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}@\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ and CoFe_2O_4 Nanoparticles with Spherical and Cubic Shapes », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 17, p. 5063–5073, sept. 2014.

Casulas 2005 : M. F. Casula, G. Concas, F. Congiu, A. Corrias, A. Falqui, et G. Spano, « Near Equiatomic FeCo Nanocrystalline Alloy Embedded in an Alumina Aerogel Matrix: Microstructural Features and Related Magnetic Properties », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 50, p. 23888–23895, déc. 2005.

Chon 2010 : G. B. Chon, K. Shinoda, S. Suzuki, et B. Jeyadevan, « Order-Disorder Transformation in Fe50Co50 Particles Synthesized by Polyol Process », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 4, p. 707–711, 2010.

Concas 2003 : G. Concas, F. Congiu, G. Ennas, G. Piccaluga, et G. Spano, « Investigation of cobalt–iron alloy nanoparticles in silica matrix by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 330, n° 1–3, p. 234–241, nov. 2003.

Dekoster 1993 : J. Dekoster, E. Jedryka, C. Meny, et G. Langouche, « Epilayer-induced structural transition to bcc Co during epitaxial growth of Co/Fe superlattices », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 22, n° 6, p. 433, 1993.

De mayo 1970 : B. deMayo, « Effects of Atomic Configurational Changes on Hyperfine Interactions in Concentrated Iron-Cobalt Alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 3, p. 1319, 1970.

Desvaux 2009 : C. Desvaux, F. Dumestre, C. Amiens, M. Respaud, P. Lecante, E. Snoeck, P. Fejes, P. Renaud, et B. Chaudret, « FeCo nanoparticles from an organometallic approach: synthesis, organisation and physical properties », *J. Mater. Chem.*, vol. 19, n° 20, p. 3268, 2009.

Desvaux 2010 : C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, et B. Chaudret, « Structural and magnetic study of the annealing of Fe–Co nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 1, p. 103, 2010.

Jay 1996 : J. P. Jay, M. Wójcik, et P. Panissod, « Hyperfine field and ordering in bcc CoFe bulk alloys studied by ^{59}Co NMR and Monte-Carlo simulation », *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 101, n° 4, p. 471–486, 1996.

Johnson 1963 : C. E. Johnson, M. S. Ridout, et T. E. Cranshaw, « The Mössbauer effect in iron alloys », *Proc. Phys. Soc.*, vol. 81, n° 6, p. 1079, 1963.

Jones 2010 : N. J. Jones, K. L. McNerny, A. T. Wise, M. Sorescu, M. E. McHenry, et D. E. Laughlin, « Observations of oxidation mechanisms and kinetics in faceted FeCo magnetic nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, n° 9, p. 09A304, 2010.

Kodama 2006 : D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, et B. Jeyadevan, « Chemical Synthesis of Submicrometer- to Nanometer-Sized Magnetic FeCo Dice », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 23, p. 3154-3159, déc. 2006.

Lacroix 2008 thèse: Lise-Marie Lacroix, Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée. Nanophysique, INSA Toulouse, 2008.

Lacroix 2009 : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, et B. Chaudret, « Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 2, p. 549-557, janv. 2009.

Liu 2016 : Y. Liu, J. Luo, Y. Shin, S. Moldovan, O. Ersen, A. Hébraud, G. Schlatter, C. Pham-Huu, et C. Meny, « Sampling the structure and chemical order in assemblies of ferromagnetic nanoparticles by nuclear magnetic resonance », *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 11532, mai 2016.

Meffre 2011 : A. Meffre, S. Lachaize, C. Gatel, M. Respaud, et B. Chaudret, « Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 35, p. 13464, 2011.

Montano 1977 : P. A. Montano et M. S. Seehra, « Mössbauer study of the order-disorder and α - γ transitions in FeCo », *Phys. Rev. B*, vol. 15, n° 5, p. 2437, 1977.

Petrov 2006 : Yu. V. Petrov, E. A. Shavranovskii, «Discrete Distribution of Hyperfine Fields at the Fe Nuclei in Fe–Co Nanoparticles », *D. Phys. Chem.*, vol. 411, n°5, p.646-651, 2006

Petrov 2012 : Y. I. Petrov et E. A. Shafranovsky, « Structure and Magnetic Properties of Aerosol Nanoparticles of Fe and Its Alloys », *Int. J. Inorg. Chem.*, vol. 2012, p. 1-43, 2012.

Sundar 2005 : R. S. Sundar et S. C. Deevi, « Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties », *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, n° 3, p. 157-192, juin 2005

Vincze 1974 : I. Vincze, I. A. Campbell, et A. J. Meyer, « Hyperfine field and magnetic moments in bcc Fe-Co and Fe-Ni », *Solid State Commun.*, vol. 15, n° 9, p. 1495–1499, 1974.

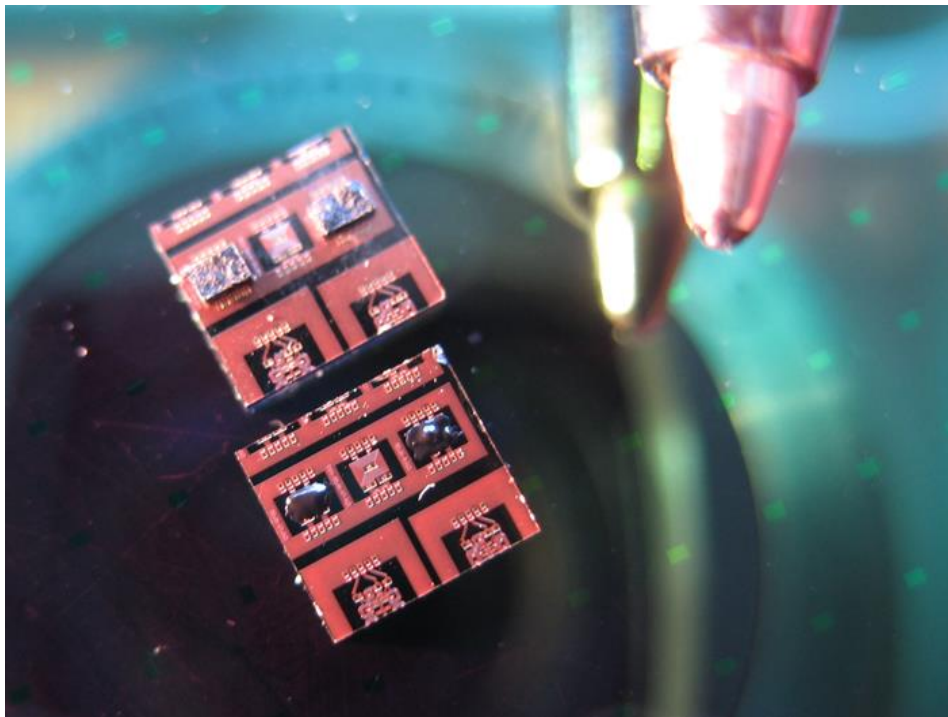
Wojcik 1997 : M. Wojcik, J. P. Jay, P. Panissod, E. Jedryka, J. Dekoster, et G. Langouche, « New phases and chemical short range order in co-deposited CoFe thin films with bcc structure: an NMR study », *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 103, n° 1, p. 5–12, 1997.

Yamauchi 2010 : T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Yanagida, T. Kawai, et Y. Wada, « Magnetic Cu–Ni (core–shell) nanoparticles in a one-pot reaction under microwave irradiation », *Nanoscale*, vol. 2, n° 4, p. 515, 2010.

Yoshida 2013 : Y. Yoshida, G. Langouche, «Mossbauer Spectroscopy», *Springer*, 2013

Chapitre IV.

Préparation de matériaux composites isolants



Sommaire du chapitre IV :

1	Objectif et stratégie.....	IV.2
2	Le remplissage de silicium mésoporeux	IV.3
2.1	Les substrats de silicium mésoporeux	IV.3
2.2	Etude préliminaire	IV.4
2.2.1	Synthèse <i>in-situ</i> des nanoparticules de FeCo	IV.4
2.2.2	Imprégnation par une solution colloïdale de nanoparticules	IV.7
2.3	Sélection d'une méthode d'imprégnation des pores.....	IV.9
2.4	Optimisation des paramètres d'imprégnation.....	IV.13
2.4.1	Influence du solvant	IV.13
2.4.2	Influence du temps d'imprégnation.....	IV.14
2.4.3	L'imprégnation triple	IV.15
3	Immersion de nanoparticules dans une résine époxy	IV.17
3.1	Réalisation du composite.....	IV.17
3.1.1	Etude préliminaire	IV.17
3.1.2	Formation de pastilles de résine chargée en nanoparticules	IV.18
3.1.3	Etude de la fraction massique des nanoparticules dans les pastilles....	IV.19
3.2	Dispersion et protection des nanoparticules au sein des pastilles.....	IV.20
3.2.1	Protection contre l'oxydation	IV.20
3.2.2	Homogénéité de la dispersion des nanoparticules	IV.21
3.3	Mesures RF des pastilles de résine chargée et intégration sur les filtres	IV.25
3.3.1	Mesures RF des pastilles chargée	IV.25
3.3.2	Intégration.....	IV.26
3.3.3	Influence de la résine chargée sur les inductances	IV.27
3.3.4	Mesures des propriétés RF des filtres CMF-1	IV.28
3.3.5	Mesures des propriétés RF des filtres CMF-2	IV.30
4	Conclusion.....	IV.32
	Références bibliographiques	IV.34

Nous disposons désormais de solutions de nanoparticules de FeCo possédant des propriétés magnétiques proches de celles de l'alliage massif. Dans le cadre du projet TOURS 2015, des matériaux composites isolants doivent être préparés à partir de ces briques élémentaires, pour permettre une intégration sur des filtres à mode commun (CMF). La préparation de ces matériaux composites et les premiers résultats d'intégration feront l'objet de ce chapitre. Une partie des travaux présentés ici a été réalisée en collaboration avec Mathieu Lepesant, post-doctorant en charge de l'intégration.

1 Objectif et stratégie

L'objectif fixé par STMicroelectronics est de pouvoir transmettre le mode différentiel à haute fréquence, idéalement jusqu'à 4 GHz, tout en rejetant le signal commun, avec un taux de réjection de l'ordre -50 dB. Le matériau composite intégré sur les CMF devra donc présenter une fréquence de résonnance ferromagnétique (f_{FRM}) supérieure à 4 GHz et une perméabilité magnétique (μ') élevée, afin de conduire à une augmentation des valeurs d'inductance de 50 %. D'après l'étude présentée dans le chapitre I, les nanoparticules de FeCo sont des briques de choix pour le matériau composite car elles présentent :

- une aimantation à saturation (M_s) très élevée (220 - 230 $\text{Am}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{FeCo}}$), permettant ainsi d'obtenir une forte perméabilité magnétique
- une anisotropie K théoriquement faible
- une taille inférieure au diamètre critique conduisant à une configuration magnétique monodomaine, permettant de s'affranchir des pertes dues à la résonnance de parois de domaines.

La matrice devra présenter une forte résistivité (ρ), afin d'éviter l'apparition de courants de Foucault, et une protection efficace contre l'oxydation et l'humidité, préservant ainsi durablement les propriétés magnétiques des particules métalliques de FeCo.

Comme présenté dans le chapitre I, les performances d'inductance sont nettement améliorées, lorsque cette dernière est plongée dans le matériau magnétique. Cependant, il n'est pas envisageable technologiquement de suspendre les inductances de filtres CMF. C'est pourquoi une architecture sandwich a été imaginée. Le filtre CMF sera entouré de deux matériaux composites (cf. Figure IV.1) : du silicium mésoporeux chargé en nanoparticules, sur lequel reposeront les inductances, et un composite {résine + nanoparticules} déposé en surface.

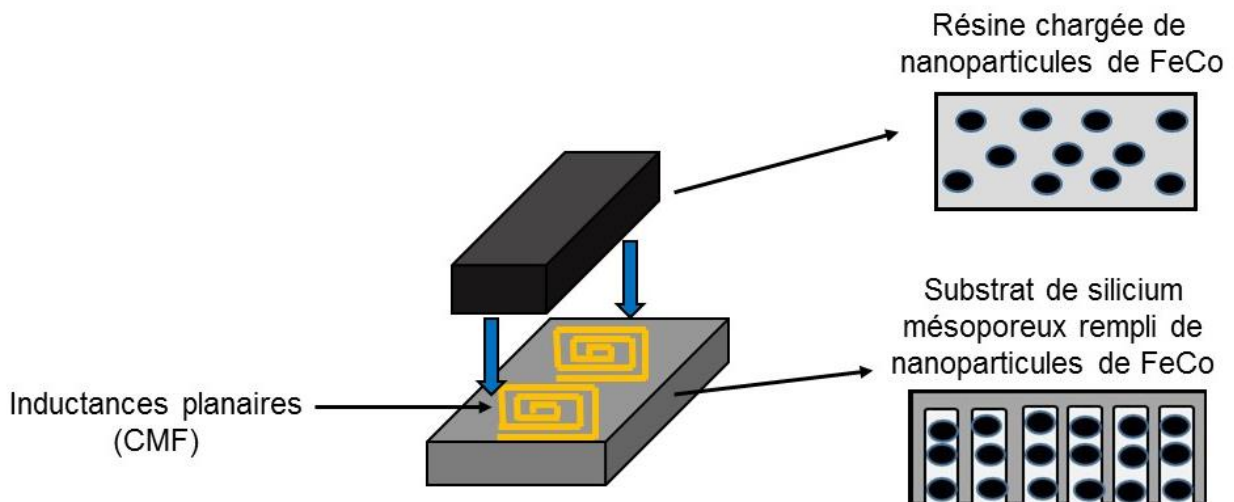


Figure IV.1 : Stratégie d'intégration des nanoparticules de FeCo

Afin de réaliser une telle architecture, les deux matériaux composites doivent être préalablement optimisés et leurs propriétés testées séparément sur les CMF.

2 Le remplissage de silicium mésoporeux

L'utilisation d'un substrat mixte Si/Si poreux, permet la préparation monolithique de composants passifs avec de bonnes performances [Capelle 2012]. Nous allons étudier le remplissage des pores de tels substrats par des nanoparticules de FeCo. Les travaux présentés sont réalisés en collaboration avec Benjamin Bardet, Jérôme Billoué et Gaël Gautier du laboratoire GREMAN.

Dans un premier temps, nous réaliserons une étude préliminaire sur le choix de la méthode de remplissage des substrats de Si mésoporeux. Puis, nous optimiserons les paramètres d'imprégnation afin de remplir efficacement les pores sur les 18 μm de profondeur.

2.1 Les substrats de silicium mésoporeux

Les substrats de silicium mésoporeux sont préparés au GREMAN, par gravure électrochimique dans un bain contenant de l'acide fluorhydrique. Des substrats de 2 x 1 cm^2 présentant des tailles de pores comprises entre 10 et 15 nm et entre 25 et 30 nm ont été utilisées (Figure IV.2). Deux épaisseurs de couches poreuses ont été étudiées, 1,8 μm , pour les tests préliminaires, puis 18 μm pour l'optimisation de l'imprégnation. Des clichés SEM d'une vue en coupe, préparée par Focused Ion Beam (FIB), révèlent que la paroi intérieure des pores présente une structure branchée, couverte d'une multitude d'aspérités.

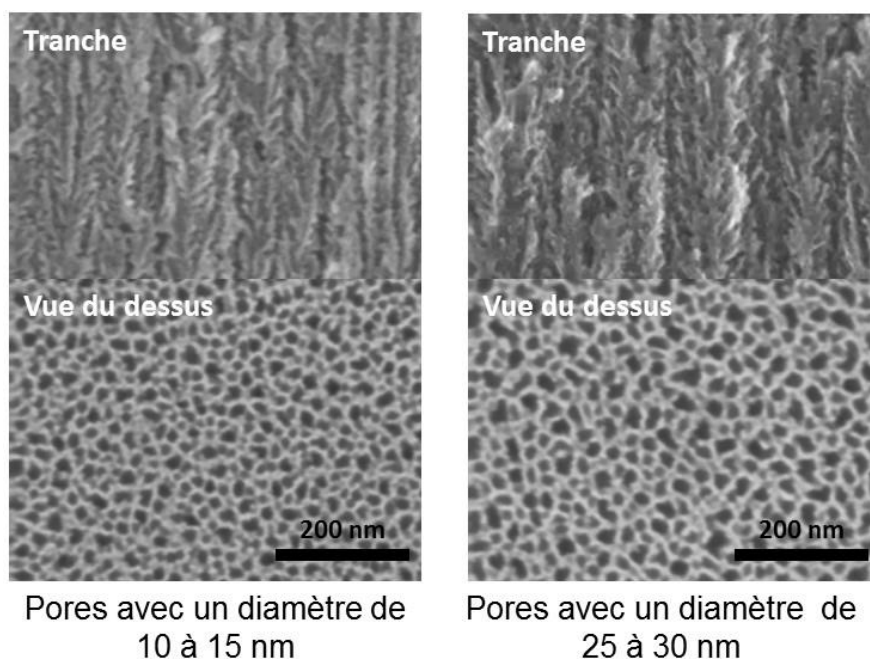


Figure IV.2 : Images SEM, vue en tranche et vue du dessus, des pores de Si poreux

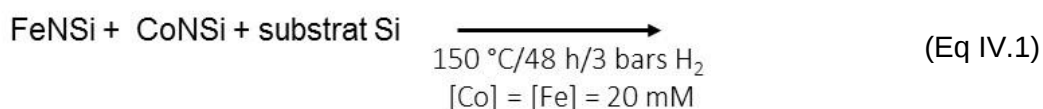
2.2 Etude préliminaire

Deux approches ont été employées durant cette thèse pour le remplissage du Si mésoporeux : 1) la synthèse de nanoparticules *in-situ* et 2) l'imprégnation par une solution colloïdale de nanoparticules. A l'aide d'une comparaison du taux de remplissage des pores, basée sur des mesures magnétiques, nous sélectionnerons la meilleure approche.

2.2.1 Synthèse *in-situ* des nanoparticules de FeCo

L'addition d'un substrat dans un milieu de croissance complexe, comme celui des nanoparticules de FeCo, peut ne pas être anodin. En effet, des études préliminaires, menées au laboratoire sur la croissance de bâtonnets de cobalt sur des substrats de silicium, ont révélé que les ligands pouvaient réagir avec la surface. Cette réaction entraîne une perte de contrôle de la croissance. Par ailleurs, la présence d'une quantité importante de ligands, à savoir 3 équivalents d'acide et 4 équivalents d'amine dans notre cas, peut éventuellement conduire à l'obturation partielle des pores du silicium mésoporeux et donc gêner leur remplissage par les nanoparticules.

Afin de s'affranchir de ces problèmes, la synthèse *in situ* de nanoparticules est réalisée en l'absence de ligands suivant le schéma réactionnel :



Les décompositions de FeNSi et CoNSi dans de telles conditions ont déjà été étudiées de manière indépendante et conduisent à des particules de Fe d'environ 1,5 nm [Lacroix 2008] et des particules de Co de 2,4 nm [Liakakos 2013-thèse]. Nous supposons donc que la co-décomposition de ces deux précurseurs conduira à des nanoparticules de petite taille. Nous n'avons cependant pas pu confirmer cette hypothèse expérimentalement car aucune nanoparticule n'est observée dans le surnageant en TEM.

Nous utilisons pour cette étude, les substrats présentant des pores de 10 à 15 nm de diamètre, et ce, afin de privilégier une forte densité de pores et une profondeur de 1,8 μm . Le substrat de 2 x 1 cm^2 est simplement immergé, face poreuse vers le haut, dans le milieu réactionnel. Le reste du protocole est quasiment inchangé. Une pression de 3 bars de dihydrogène est introduite et la solution est placée dans un bain d'huile à 150°C pendant 48 h. Trois conditions d'agitation du mélange réactionnel ont été testées et comparées :

- **Sans agitation** : seule l'agitation thermique et les phénomènes de diffusion permettent le remplissage des pores.

- **30 min d'ultrasons avant la mise sous dihydrogène**: une telle agitation a été utilisée avec succès pour le remplissage de pores macroporeux de circuits microélectroniques par une couche de cuivre [Cure 2015-thèse]

- **Avec agitation magnétique** : une Fisher-Porter double-fond permet l'utilisation de barreau magnétique sans risque de collision avec le substrat. (Figure IV.3b).

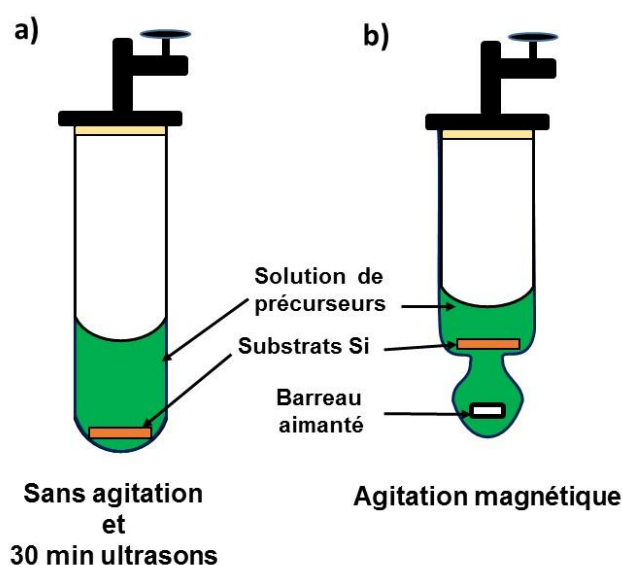


Figure IV.3 : Représentation schématique de la synthèse *in situ* des nanoparticules avec une bouteille Fisher-Porter a) classique (utilisée sans agitation et avec 30 min d'ultrason) et b) double fond (utilisée pour l'expérience sous agitation magnétique)

Après 48 h de réaction, les substrats sont récupérés et rincés abondamment au THF, afin d'éliminer les dépôts en surface. Malgré ces rinçages, quelques amas restent présents à la surface des substrats, comme le montrent les images SEM (cf. Figure IV.4). De tels agrégats peuvent fausser les analyses quantitatives visant à déterminer le taux de remplissage en nanoparticules. En effet, ils contribuent au signal magnétique total de l'échantillon, sans que le matériau magnétique ne soit localisé au sein du silicium poreux.

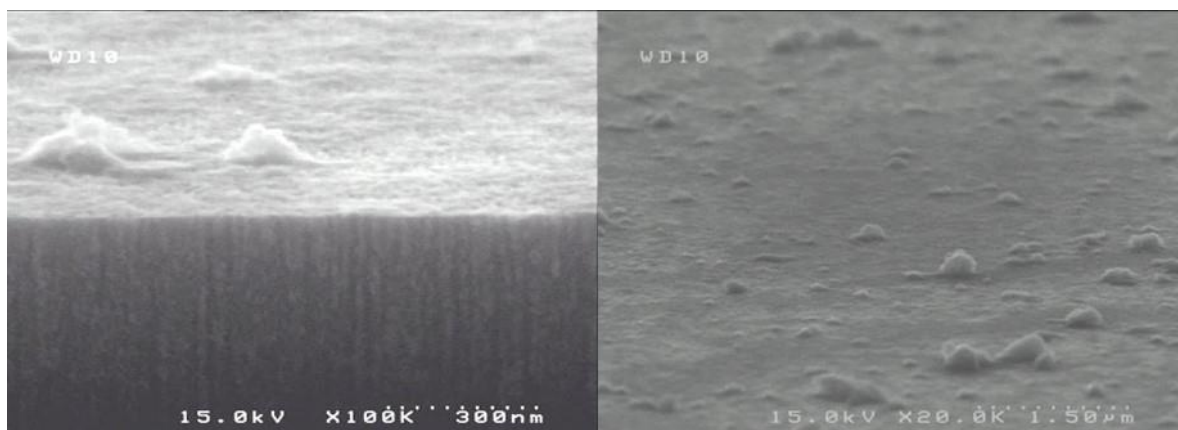


Figure IV.4: Images SEM de la surface d'un substrat de silicium poreux après synthèse *in-situ*

Des mesures SEM-EDX ont été effectuées sur des coupes transverses réalisées par Focused Ion Beam (FIB). Des teneurs relatives en FeCo de 10,0, de 7,0 et de 5,5 % ont été déterminées respectivement pour les protocoles sans agitation, avec 30 min d'ultrasons et sous agitation magnétique. Compte tenu de l'incertitude de la mesure SEM-EDX ($\pm 2\%$) et de la très faible intensité du signal EDX du FeCo par rapport à celui du silicium (cf. Figure IV.5), les pourcentages atomiques déduits sont approximatifs et doivent être considérés comme qualitatifs. Nous limiterons donc notre interprétation à une simple comparaison.

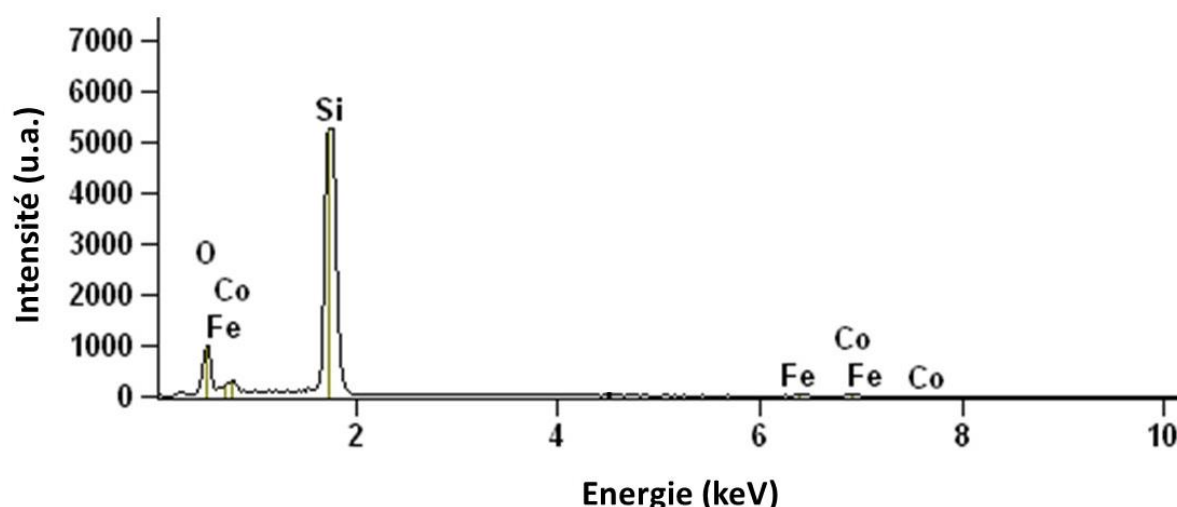


Figure IV.5: Spectre EDX des pores de silicium mésoporeux

Des échantillons de $4 \times 4 \text{ mm}^2$, correspondant à la surface maximale mesurable dans notre VSM, ont été découpés manuellement dans les substrats pour permettre les mesures magnétiques. Une variabilité dans la taille des échantillons VSM en a découlé. Nous avons donc fait le choix de ne pas corriger les courbes d'aimantation de la contribution diamagnétique du substrat. Seules des comparaisons qualitatives entre les méthodes de remplissage utilisées seront proposées.

Les cycles d'aimantation mesurés à température ambiante présentent pour la première fois, une diminution de l'aimantation pour des champs supérieurs à 0,5 T (cf. Figure IV.6). Le remplissage des pores par les nanoparticules est faible, ne permettant pas de surpasser la contribution diamagnétique du substrat. La nette différence entre les courbes montre cependant qu'un meilleur remplissage est obtenu en l'absence d'agitation, en accord avec les résultats SEM-EDX.

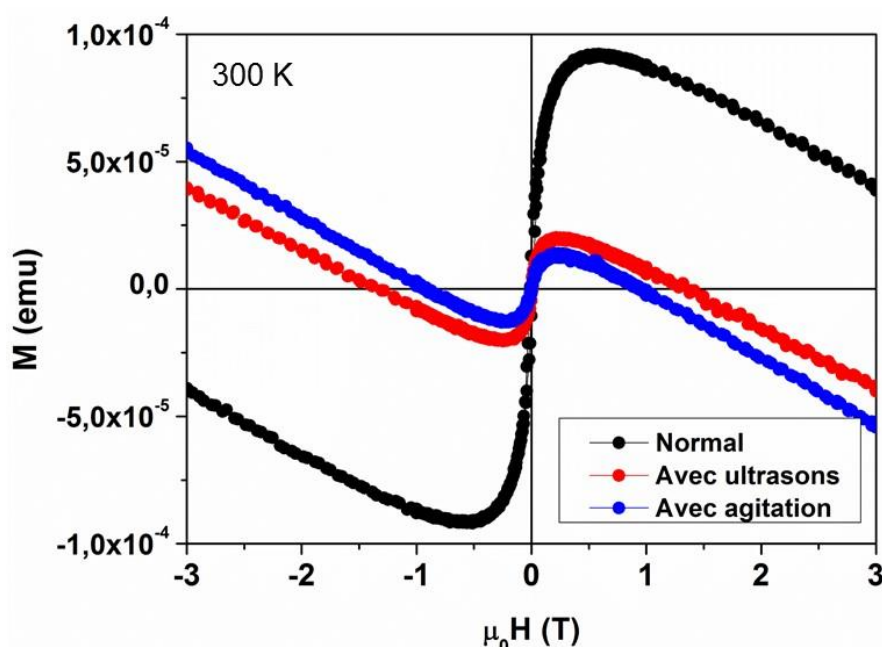


Figure IV.6 : Courbes d'aimantation à 300 K des substrats remplis par synthèse *in situ*

2.2.2 Imprégnation par une solution colloïdale de nanoparticules

Nous nous intéressons maintenant à la deuxième approche envisagée : l'imprégnation de substrats de Si mésoporeux par une solution colloïdale de nanoparticules. Pour ce faire, nous avons privilégié les substrats présentant des tailles plus grandes de pores (25 à 30 nm), au détriment d'une densité surfacique de pores plus faible et parce que le remplissage de pores de 10-15 nm peut d'avérer complexe. En effet, le diamètre hydrodynamique des nanoparticules, c'est-à-dire le diamètre des nanoparticules, plus la couche de ligands organiques les encapsulant (cf. Figure IV.7), doit être considéré. Ici, nous

avons utilisé les nanoparticules obtenues avec le système AP/HDA, menant à des solutions colloïdales stables et dont le diamètre hydrodynamique est estimé à 12 nm.

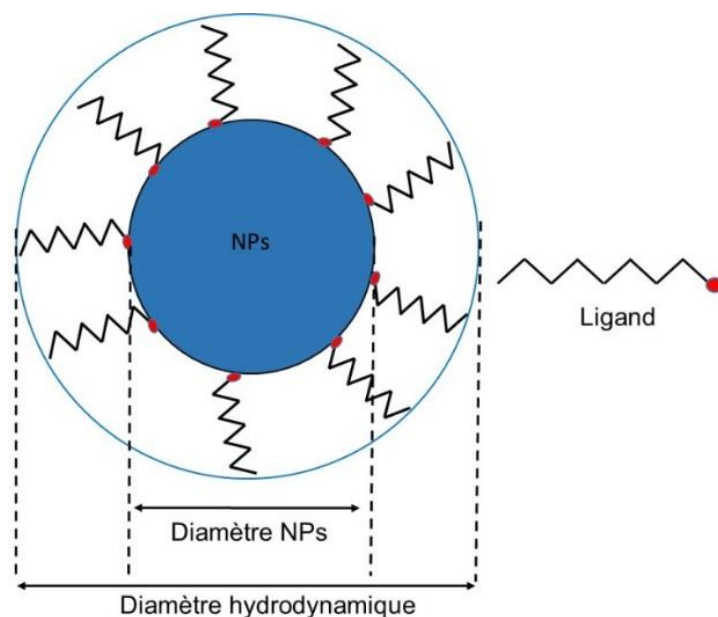


Figure IV.7 : Représentation schématique du diamètre hydrodynamique

L'étape d'imprégnation consiste à introduire le substrat dans une solution colloïdale de nanoparticules à une concentration de 1,5 g/L (dans le toluène). Le substrat est placé face poreuse vers le haut pour faciliter la pénétration des nanoparticules. La solution est ensuite introduite dans un bain à ultrasons pendant 30 min à température ambiante.

Contrairement à la synthèse de particules *in-situ*, aucun amas de nanoparticules n'est observé par SEM à la surface du substrat imprégné. Cette fois, le rinçage a été efficace.

Des mesures SEM-EDX sur une coupe transverse ont révélé un pourcentage atomique FeCo nettement supérieur pour l'imprégnation (16,5%), en comparaison de la synthèse *in-situ* sans agitation (10%). Ceci est confirmé par les mesures magnétiques. Les cycles d'aimantation mesurés à température ambiante montre une exaltation du signal ferromagnétique, masquant quasiment la contribution diamagnétique du substrat imprégné. (cf. Figure IV.8a),

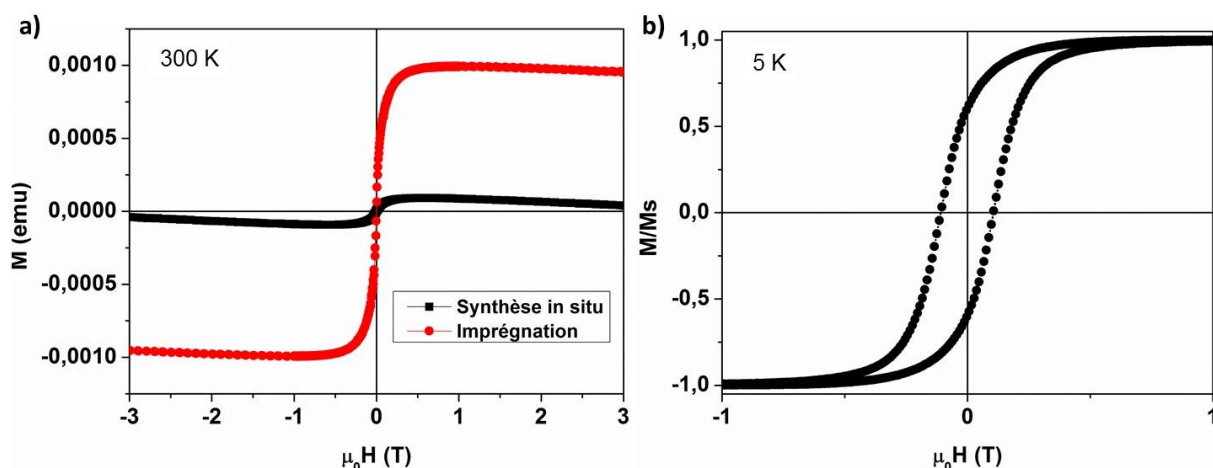


Figure IV.8 : a) Comparaison des courbes d'aimantation à 300 K entre un substrat rempli par synthèse *in-situ* et par imprégnation et b) courbe d'aimantation d'un substrat imprégné de nanoparticules à 5 K après refroidissement sous champ

Une mesure d'aimantation, à basse température (5 K) et après refroidissement sous champ (3 T), montre un cycle d'hystérésis symétrique et centré pour le substrat imprégné (cf. Figure IV.8b). Aucune oxydation des nanoparticules de FeCo, au contact des parois des pores, n'a donc été observée.

2.3 Sélection d'une méthode d'imprégnation des pores

Nous venons de montrer que l'imprégnation de substrats de Si poreux par une solution de nanoparticules, permettait un meilleur remplissage des pores, par rapport à la synthèse *in-situ*. L'objectif est maintenant d'optimiser cette méthode afin d'augmenter la quantité de nanoparticules imprégnées. Dans cette optique, nous avons abordé simultanément deux points : l'utilisation de substrats possédant des pores plus profonds, 18 μm au lieu de 1,8 μm , et le remplissage des pores par trois méthodes d'imprégnation :

- **Avec ultrasons** : l'imprégnation est effectuée dans un bain ultrasons pendant 30 min à température ambiante. Le solvant utilisé est le toluène et la concentration en nanoparticules de la solution est de 1,5 g/L.

- **Dépôt par goutte** : l'imprégnation est réalisée par dépôt de gouttes successives sur le substrat. Le solvant utilisé est le THF, s'évaporant plus vite que le toluène, et la concentration en nanoparticules de la solution est de 0,6 g/L. Cette concentration plus faible a été privilégiée pour éviter la formation d'agréats, pouvant boucher les pores.

- **Toluène à 100 °C** : l'imprégnation est réalisée dans une solution de nanoparticules chauffée à 100 °C pendant 24 h. Le solvant utilisé est le toluène et la concentration en nanoparticules de la solution est de 1,3 g/L.

Les courbes d'aimantation à 300 K des substrats ainsi imprégnés sont présentées Figure IV.9 et comparées au substrat présentant une couche poreuse de 1,8 μm imprégnée par ultrasons (représentée en rouge). Afin de comparer facilement les imprégnations, nous introduisons la notion de taux d'imprégnation (ou taux de remplissage), comme étant la quantité de nanoparticules imprégnée par surface de silicium mésoporeux (g.m^{-2}). Ce taux est calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux d'imprégnation } (\text{g/m}^2) = \frac{M_S}{M_{S_{\text{bulk}}} \times S} \quad (\text{Eq IV.2})$$

où M_S (emu) est l'aimantation à saturation mesurée, $M_{S_{\text{bulk}}}$ (240 emu/g_{FeCo}) l'aimantation à saturation de l'alliage FeCo massif et S est la surface du substrat mesuré (4x4 mm²). Ce taux d'imprégnation implique les hypothèses suivantes : les nanoparticules ne sont pas oxydées, elles se trouvent uniquement dans les pores et non dans les amas en surface, et elles possèdent une aimantation à saturation proche de celle de l'alliage massif.

L'utilisation de couches poreuses plus épaisses a permis d'augmenter significativement le taux de remplissage, de 0,2 à 1,4 g.m^{-2} . D'autre part, l'imprégnation dans le toluène à 100 °C semble être la meilleure méthode. En effet, un taux de remplissage de 4,9 g.m^{-2} est obtenu, contre respectivement 1,5 et 1,4 g.m^{-2} pour l'imprégnation par dépôt de gouttes et par ultrasons.

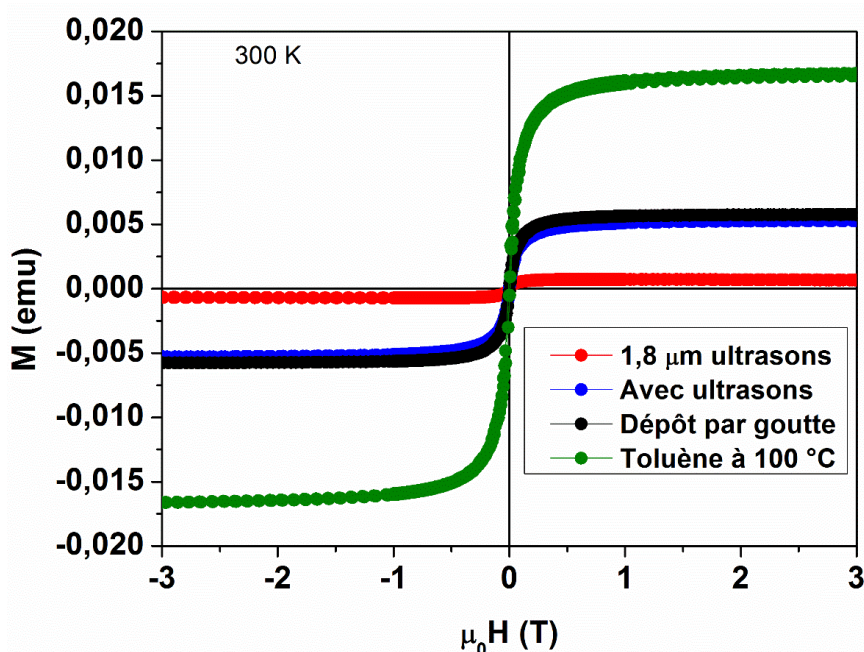


Figure IV.9 : Courbes d'aimantation à 300 K des substrats de 18 μm imprégnés par ultrasons en bleu, par dépôt de gouttes en noir et dans le toluène à 100 °C en vert. A titre de comparaison, en rouge, la courbe d'aimantation d'un substrat de 1,8 μm imprégné par ultrasons

Afin de confirmer que l'aimantation mesurée provient des nanoparticules dans les pores et non d'amas sur la surface, nous avons effectué des observations SEM (Figure IV.10). Nous observons que, dans le cas de l'imprégnation par ultrasons, la couche poreuse est fortement endommagée. En effet, des pans entiers de la couche poreuse sont manquants. Dans le cas de l'imprégnation par dépôt de gouttes, la couche poreuse est intacte, mais de nombreux amas de nanoparticules sont visibles. En revanche, la surface du substrat imprégné dans le toluène à 100 °C ne présente aucun amas de nanoparticules, indiquant que l'augmentation de l'aimantation à saturation par rapport aux autres méthodes d'imprégnation, provient bien d'une plus forte teneur en nanoparticules dans les pores du substrat.

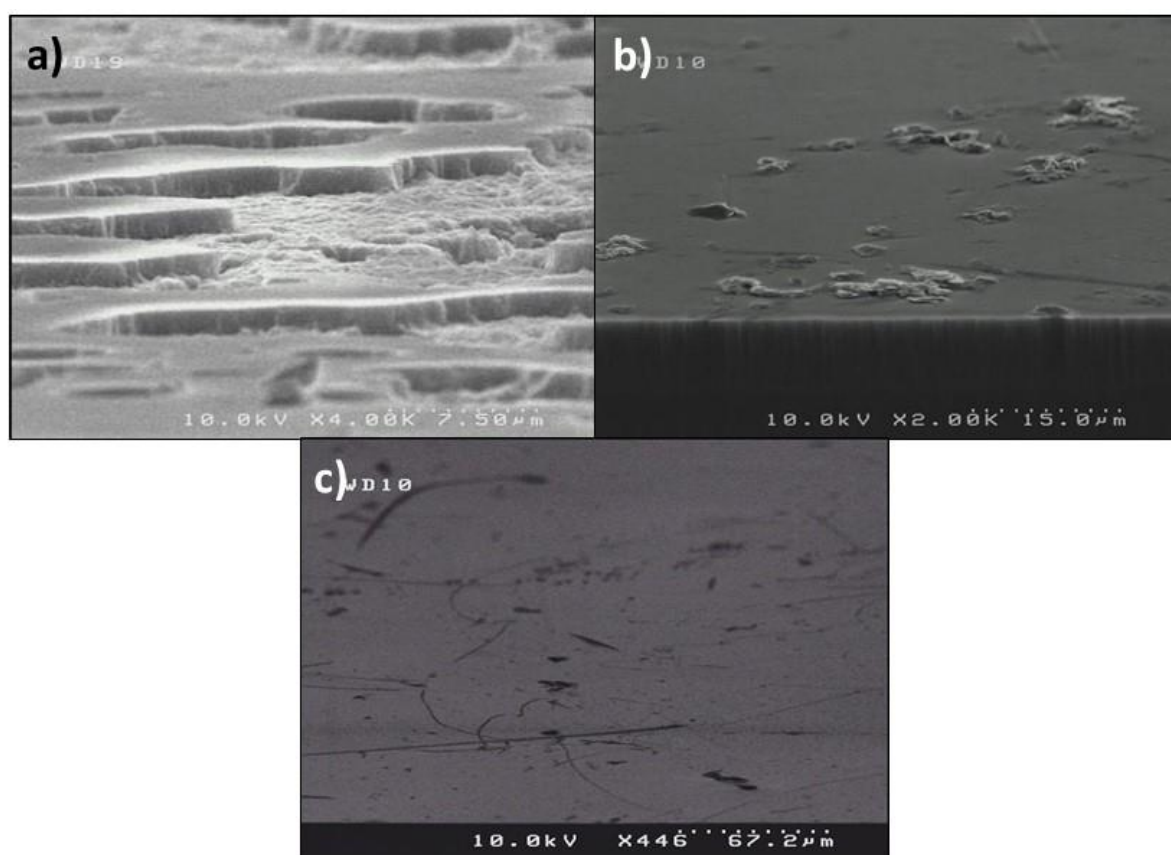
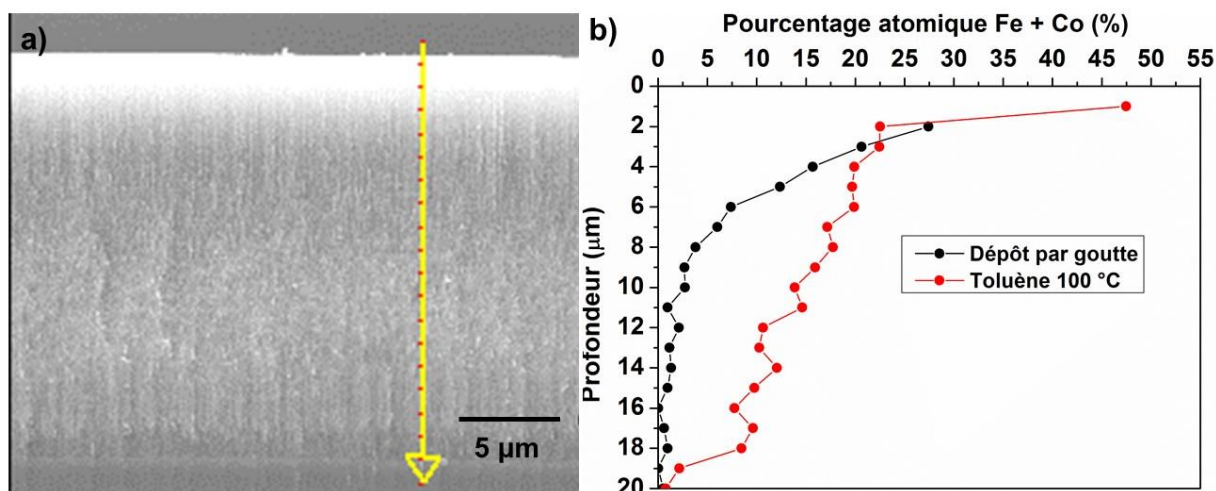


Figure IV.10 : Images SEM de la surface des substrats imprégnés par les méthodes a) avec ultrasons, b) dépôt par goutte et c) avec le toluène à 100 °C

L'homogénéité du remplissage des pores a été évaluée en effectuant des pointés EDX espacés de 1 µm entre la surface et le fond des pores (cf. Figure IV.11a). La Figure IV.11b présente les profils EDX mesurés. Notons que le substrat imprégné à l'aide d'ultrasons n'a pas pu être caractérisé, car la couche poreuse était trop endommagée. Nous remarquons que l'imprégnation par dépôt de gouttes ne permet pas un remplissage jusqu'au fond des pores. En effet, le pourcentage Fe + Co diminue très rapidement, passant de 27 %

à 2 μm de profondeur, à moins de 1 % à 18 μm (cf. Tableau IV.1). Pour l'imprégnation dans le toluène à chaud, même si un gradient est observé, les nanoparticules sont détectées jusqu'au fond des pores. La teneur en FeCo s'élève ainsi à 8 % à 18 μm (cf. Tableau IV.1).



Profondeur (μm)	Toluène 100 °C (% Fe + Co)	Dépôt par goutte (% Fe + Co)
2	23	27
9	16	3
18	8	< 1

Tableau IV.1 : Comparaison des pourcentages Fe + Co à différentes profondeurs, selon la méthode d'imprégnation

La répartition des nanoparticules dans les pores du substrat imprégné à 100 °C a été caractérisée sur des coupes par SEM et TEM (Figure IV.12). Au niveau de la surface, le branchage des pores est recouvert de nanoparticules réparties de manière homogène. Au milieu des pores, les nanoparticules sont toujours présentes, mais en plus faible quantité. Leur distribution reste homogène. En revanche, au fond des pores, la quantité de nanoparticules a significativement diminué, tout en conservant une bonne répartition. Ces observations confirment le gradient de concentration observé par les profils EDX et la présence de particules jusqu'à 18 μm de profondeur.

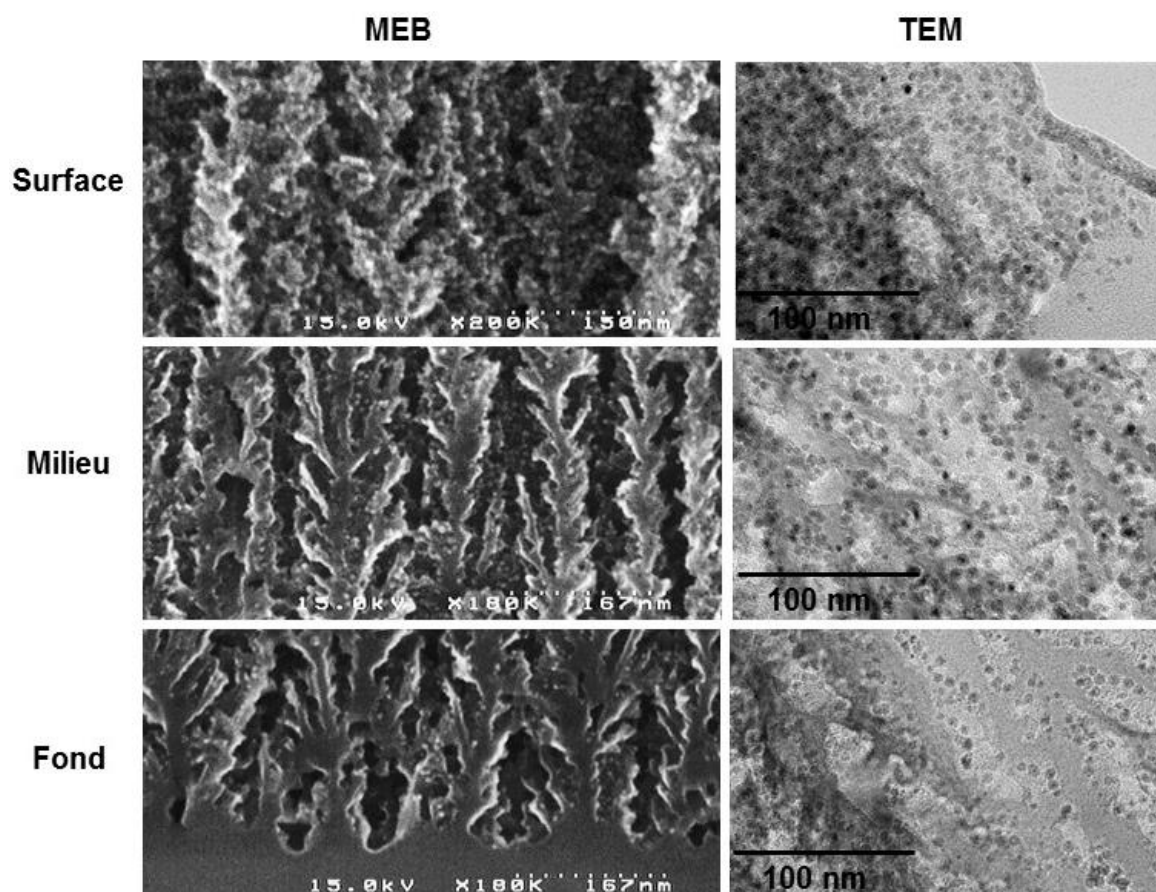


Figure IV.12 : Images SEM (coupe FIB) et TEM (ultramicrotomie) d'un substrat imprégné de nanoparticules par la méthode thermique dans le toluène, à différentes profondeurs des pores

2.4 Optimisation des paramètres d'imprégnation

L'imprégnation des pores de Si poreux, par une solution colloïdale à 100 °C pendant 24 h, est l'approche la plus prometteuse. Afin d'augmenter la quantité de nanoparticules imprégnée et de diminuer le gradient de concentration entre la surface et le fond de pores, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres, comme le solvant, le temps et le nombre d'imprégnation. Les mesures EDX n'ayant pas pu être réalisées sur l'ensemble des échantillons, nous nous limiterons à la comparaison des aimantations à saturation des substrats imprégnés.

2.4.1 Influence du solvant

Nous avons comparé le remplissage des pores avec deux solvants apolaires, le toluène et le mésitylène, et un solvant polaire, le THF. Le temps d'imprégnation est fixé à 24 h et la concentration en nanoparticules à 1,3 g/L. La température d'imprégnation est de 100 °C pour le mésitylène et le toluène. En revanche, la température d'ébullition du THF étant de

66 °C, sa température d'imprégnation est fixée à 56 °C. La température d'imprégnation pouvant avoir une influence, la comparaison du rôle du THF ne sera effective qu'après contrôle en réalisant une imprégnation dans le toluène à 56°C.

D'après les courbes d'aimantation (Figure IV.13), le toluène est le solvant de choix, conduisant à un taux de remplissage de 4,9 g.m⁻². Les taux d'imprégnation avec le THF et le mésitylène sont respectivement de 2,9 et 2,6 g.m⁻².

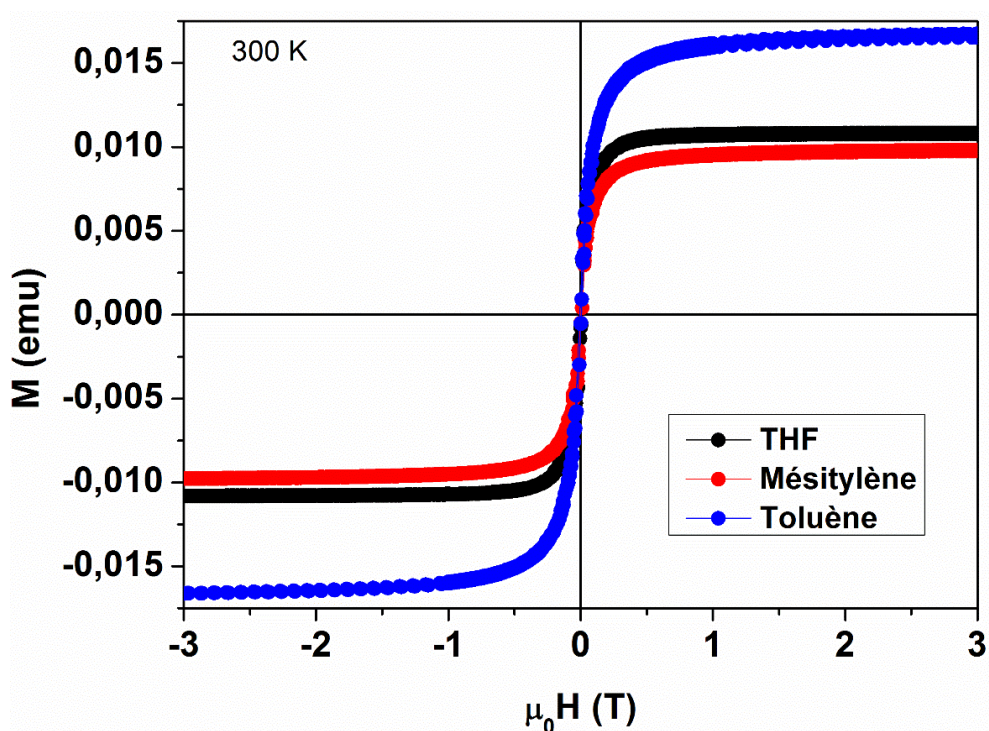


Figure IV.13 : Courbes d'aimantation à 300 K montrant l'influence du solvant d'imprégnation sur le remplissage des pores

2.4.2 Influence du temps d'imprégnation

Nous nous intéressons maintenant au temps d'imprégnation, en fixant la concentration en nanoparticules à 1,3 g/L dans le toluène. Les courbes d'aimantation sont présentées sur la Figure IV.14. Après 8 h d'imprégnation, le taux de remplissage est de 1,8 g.m⁻² et augmente jusqu'à 4,9 g.m⁻² après 24 h d'imprégnation. Cependant, lorsque l'imprégnation dure 72 h, le taux d'imprégnation diminue à 1,2 g.m⁻². Si on étend le temps d'imprégnation à 7 jours, le taux d'imprégnation augmente à nouveau pour une valeur de 3,3 g.m⁻². Au vu de ces résultats, il n'y a pas de tendance claire et il est difficile de conclure sur l'influence du temps d'imprégnation. Toutefois, le meilleur taux d'imprégnation est obtenu après 24 h d'imprégnation.

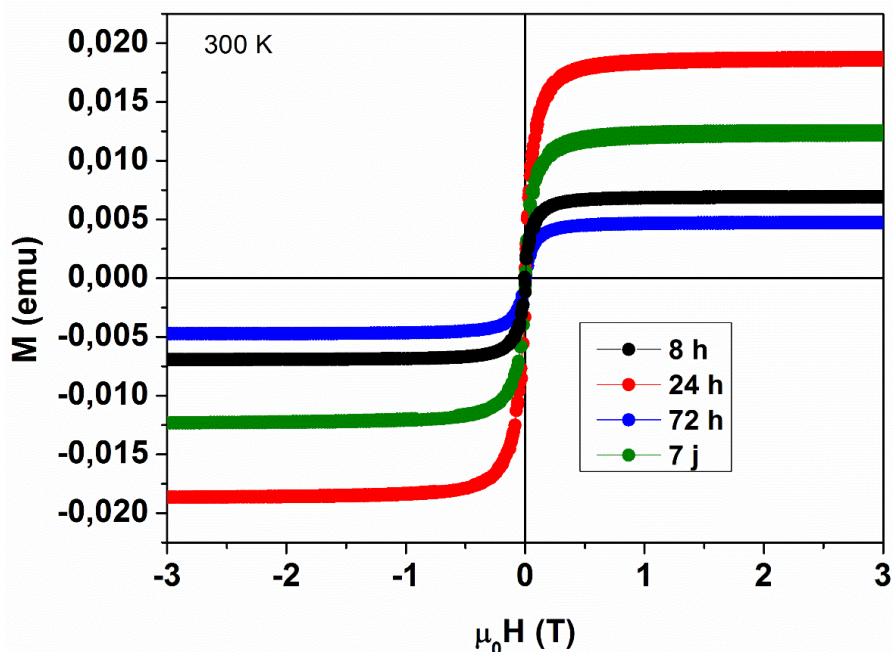


Figure IV.14 : Courbes d'aimantation à 300 K, montrant l'influence du temps d'imprégnation sur le remplissage des pores

2.4.3 L'imprégnation triple

Un temps d'imprégnation plus long ne permet pas un meilleur remplissage des pores. Nous avons donc essayé d'augmenter le taux de remplissage des pores, en répétant trois fois l'étape d'imprégnation de 24 h. Après chaque étape d'imprégnation, le substrat est lavé et nous utilisons une nouvelle solution de nanoparticules. Chaque solution est réalisée dans le toluène avec une concentration de 1,3 g/L.

D'après les courbes d'aimantations (cf. Figure IV.15a), le taux de remplissage de l'imprégnation triple est de 10,1 g.m⁻² contre 4,9 g.m⁻² pour l'imprégnation simple. L'imprégnation triple a donc permis d'augmenter significativement la quantité de nanoparticules dans les pores. Cependant, nous remarquons que le taux de remplissage a doublé et non triplé, comme nous aurions pu le supposer. Un phénomène de saturation est peut-être rencontré.

L'augmentation de la quantité de nanoparticules dans les pores est confirmée par les mesures EDX (cf. Figure IV.15b et cf. Tableau IV.2). Le profil EDX de l'imprégnation triple conserve la même tendance que pour l'imprégnation simple, faisant apparaître un gradient de concentration. Le remplissage au fond des pores est cette fois bien meilleur. En effet, le pourcentage Fe + Co atteint 14 % à 18 μm.

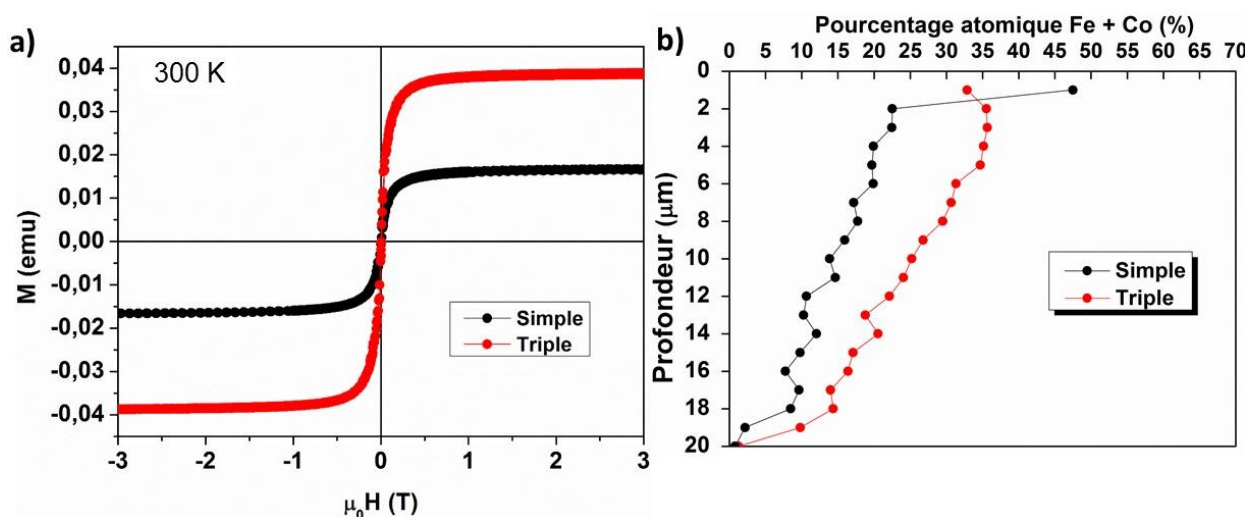


Figure IV.15 : Comparaison entre l'imprégnation simple et l'imprégnation triple : a) courbes d'aimantation à 300 K et b) profils EDX sur la profondeur des pores

Profondeur (μm)	Simple (% Fe+ Co)	Triple (% Fe + Co)
2	23	35
9	16	27
18	8	14

Tableau IV.2: Comparaison des pourcentages Fe + Co à différentes profondeurs selon le nombre d'imprégnation

En conclusion, nous avons démontré qu'il était possible de décorer les pores de substrats de Si mésoporeux par des nanoparticules de FeCo. En effet, l'imprégnation des substrats par une solution colloïdale permet l'introduction de nanoparticules sur une profondeur de pores de 18 μm. Nous avons déterminé qu'une imprégnation de nanoparticules obtenues avec le couple AP/HDA, pendant 24 h dans le toluène à 100 °C donnait le meilleur résultat. Même si la concentration en nanoparticules présente un gradient, les particules parviennent effectivement jusqu'au fond des pores. La réalisation de trois imprégnations successives permet de doubler la quantité de nanoparticules insérées dans le matériau. L'optimisation des paramètres d'imprégnation, tels que la concentration de la solution colloïdale et la température, est actuellement poursuivie par Mathieu Lepasant.

3 Immersion de nanoparticules dans une résine époxy

Dans cette partie, nous allons aborder la formation d'un matériau composite constitué de nanoparticules de FeCo dispersées dans une résine époxy. L'objectif étant de venir déposer la résine chargée sur les inductances des filtres CMF. Nous avons travaillé, d'une part, à la formation de pastilles autosupportées, qui seront ensuite reportées sur le filtre, et d'autre part, à déposer la résine chargée, avant durcissement, directement sur le filtre. L'inconvénient de cette dernière approche est la difficulté rencontrée pour contrôler le dépôt de $700 \times 700 \mu\text{m}^2$ (zone en bleue sur la Figure IV.16) sans recouvrir les zones de prise de contact (en rouge).

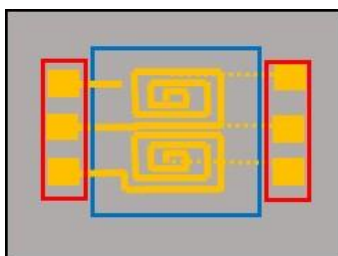


Figure IV.16: Représentation schématique de la zone à recouvrir de résine chargée en bleue ($700 \times 700 \mu\text{m}^2$) et le zone à ne pas recouvrir en rouge

3.1 Réalisation du composite

3.1.1 Etude préliminaire

Comme mentionné au chapitre I, un problème inhérent à la formation de matériaux composites est d'atteindre un taux de charge élevé, tout en évitant les phénomènes de percolation électrique. Dans cette optique, nous avons choisi de travailler avec les nanoparticules obtenues avec le couple HDAHCl/HDA. Elles possèdent une forte teneur métallique (environ 80 %, contre seulement 20 % pour les particules issues des synthèses AP/HDA), ce qui permet ainsi d'accéder à des résines chargées présentant des fractions massiques élevées.

La formation de composites magnétiques nécessite une grande quantité de nanoparticules. Nous avons donc adapté la synthèse de ces nanoparticules, pour passer d'un volume réactionnel de 20 à 40 mL. Les nanoparticules ainsi obtenues possèdent les mêmes propriétés structurales et magnétiques. Durant cette adaptation, le rendement a également été augmenté. Il est désormais de 73 %, contre 66 % précédemment. Ainsi, une synthèse sur un volume réactionnel de 40 mL permet de récupérer 67 mg de FeCo, sous forme de nanoparticules de 11 nm de diamètre.

Concernant le choix de la matrice isolante nous avons opté pour des résines époxy, déjà largement utilisée en microélectronique. Ces résines sont en effet facilement exploitées à l'échelle industrielle et possèdent des propriétés intéressantes : une résistance thermique, une stabilité chimique et des propriétés barrière vis-à-vis de l'humidité et du dioxygène. Parmi les résines époxy, nous avons privilégié des résines thermodurcissables, qui durcissent à température ambiante, en un à deux jours. Nous pouvons ainsi manipuler la résine pendant plusieurs heures, puis la laisser durcir en boîte à gant, à l'abri de l'air. Lors des premiers tests, nous avons travaillé avec, comme résine, le bisphénol A diglycidyl éther et comme durcisseur, la diéthylène triamine. La résine étant très visqueuse, la dispersion des nanoparticules pour des fractions massiques moyennes (30 %) n'est pas homogène. Nous avons donc choisi de travailler avec une résine époxy moins visqueuse, la LY5052, avec le durcisseur Aradur 5052.

3.1.2 Formation de pastilles de résine chargée en nanoparticules

Afin de réaliser des pastilles autosupportées de résine chargée, nous avons choisi d'utiliser des moules en PDMS constitués de quatre ouvertures de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ avec une profondeur de $500 \text{ }\mu\text{m}$, dans lesquelles une solution contenant les nanoparticules et la résine est déposée (cf. Partie expérimentale). Le PDMS étant souple, il permet de démouler les pastilles facilement après réticulation de la résine époxy. Néanmoins, l'inconvénient est la déformation du PDMS au contact de solvants organiques. Actuellement, nous n'avons pas pu trouver de solvant permettant de disperser les nanoparticules et la résine, tout en étant compatible avec le PDMS.

Dans la pratique, la préparation de pastilles chargées se déroule de la façon suivante (cf. Figure IV.17). Une solution de nanoparticules avec une concentration de 27 g/L dans le THF est dispersée pendant 30 min aux ultrasons. Celle-ci est ensuite ajoutée à la résine (monomère + durcisseur). La solution résultante est de nouveau dispersée 30 min aux ultrasons. Finalement, $65 \text{ }\mu\text{L}$ de solution sont déposés lentement dans chaque ouverture de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ par gouttes successives de $5 \text{ }\mu\text{L}$. La vitesse de dépôt doit être lente pour éviter que le moule en PDMS n'absorbe trop le THF et ne se déforme complètement. 12 pastilles sont ainsi préparées par formulation. Après 24 h de prise en boîte à gants, les pastilles de résine sont démoulées. L'épaisseur de ces pastilles n'est pas constante, à cause de la présence d'un ménisque lors de l'évaporation du solvant. Cependant, nous estimons celle-ci à environ $250 \text{ }\mu\text{m}$ au centre de la pastille, d'après nos observations SEM.

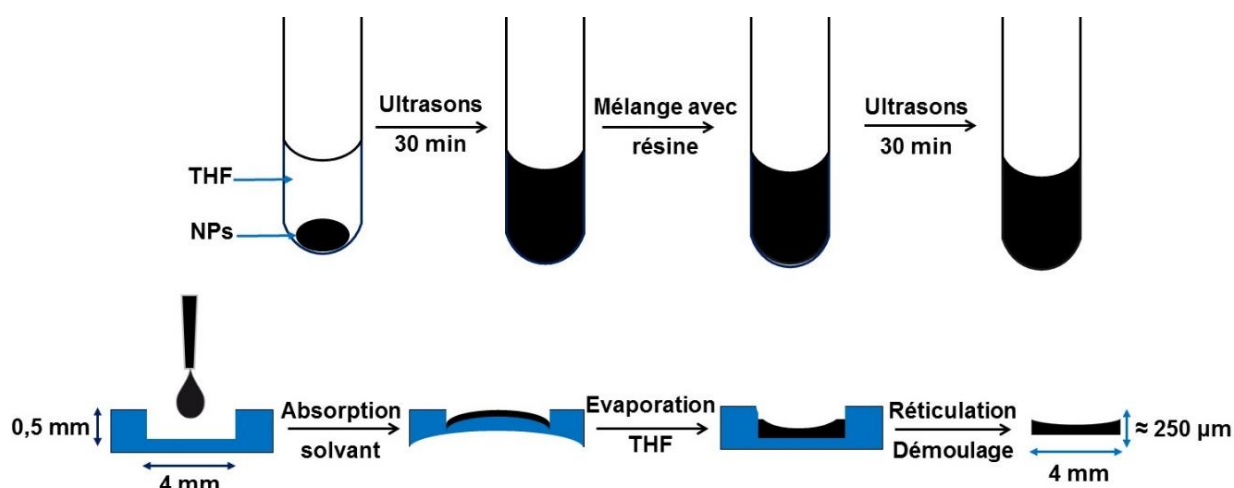


Figure IV.17 : Représentation schématique des étapes de préparation de pastilles de résine époxy chargée en nanoparticules de FeCo

3.1.3 Etude de la fraction massique des nanoparticules dans les pastilles

Comme nous l'avons spécifié précédemment, la fraction massique des nanoparticules dans le matériau est un paramètre très important. Nous avons donc réalisé des pastilles chargées avec des fractions massiques en nanoparticules visées de 10, 30, 40, 47 et 60 %. Les fractions massiques réellement obtenues ont été déduites des mesures d'aimantation et de la masse des pastilles.

$$\text{Fraction massique mesurée (\%)} = \frac{M_S}{M_{S_{\text{bulk}}} \times m_P} \quad (\text{Eq IV. 3})$$

où M_S est l'aimantation à saturation de la pastille chargée mesurée en emu, $M_{S_{\text{bulk}}}$ est l'aimantation à saturation de l'alliage FeCo massif (240 emu/g_{FeCo}) et m_P la masse de la pastille exprimée en gramme.

Le Tableau IV.3 permet de comparer la fraction massique visée à celle mesurée. Nous remarquons que les fractions massiques mesurées sont très proches des fractions visées, indiquant qu'il est possible d'ajuster la fraction massique des nanoparticules dans les pastilles. Notons que les pastilles avec une fraction massique supérieure à 40 % présentent une faible tenue mécanique et s'effritent facilement lors des manipulations.

En parallèle, nous avons vérifié à l'aide d'un multimètre que les pastilles obtenues n'étaient pas conductrices. Ceci indique que les fractions massiques testées n'entraînent pas de phénomènes de percolation électrique.

Fraction massique visée (%)	10	30	40	47	60
Fraction massique mesurée (%)	11	34	41	52	62

Tableau IV.3 : Comparaison entre fraction massique visée et fraction massique mesurée des pastilles de résine chargée

Il est donc possible de former des pastilles autosupportées de résine époxy chargée de nanoparticules jusqu'à 40 % massique. Dans le cas de l'approche consistant à déposer directement la résine chargée sur l'inductance avant durcissement, la fraction massique des nanoparticules peut être augmentée jusqu'à 60 %. La contrainte de tenue mécanique n'est alors plus un critère de sélection.

3.2 Dispersion et protection des nanoparticules au sein des pastilles

Les premières mesures RF ayant été réalisées sur des pastilles avec une teneur de 30 %, nous avons caractérisé la dispersion des nanoparticules et leur protection contre l'oxydation au sein de ces pastilles.

3.2.1 Protection contre l'oxydation

L'une des propriétés requises du matériau composite est la conservation de ses propriétés magnétiques dans le temps. La résine doit donc assurer sa protection contre l'oxydation. L'évolution des propriétés magnétiques a été suivie par des mesures d'aimantation à 300 et 5 K, après exposition à l'air (Figure IV.18). Après 65 jours d'exposition, nous remarquons que les nanoparticules dans la résine ont perdu seulement 12 % de leur aimantation à saturation initiale et que le champ d'échange n'est que de 5 mT. En revanche, après 7 jours d'exposition à l'air, les nanoparticules seules, ont perdu 50 % de leur aimantation initiale et présentent un champ d'échange de 65 mT.

La résine permet donc une protection efficace contre l'oxydation des nanoparticules, conduisant à une très faible évolution des propriétés magnétiques dans le temps.

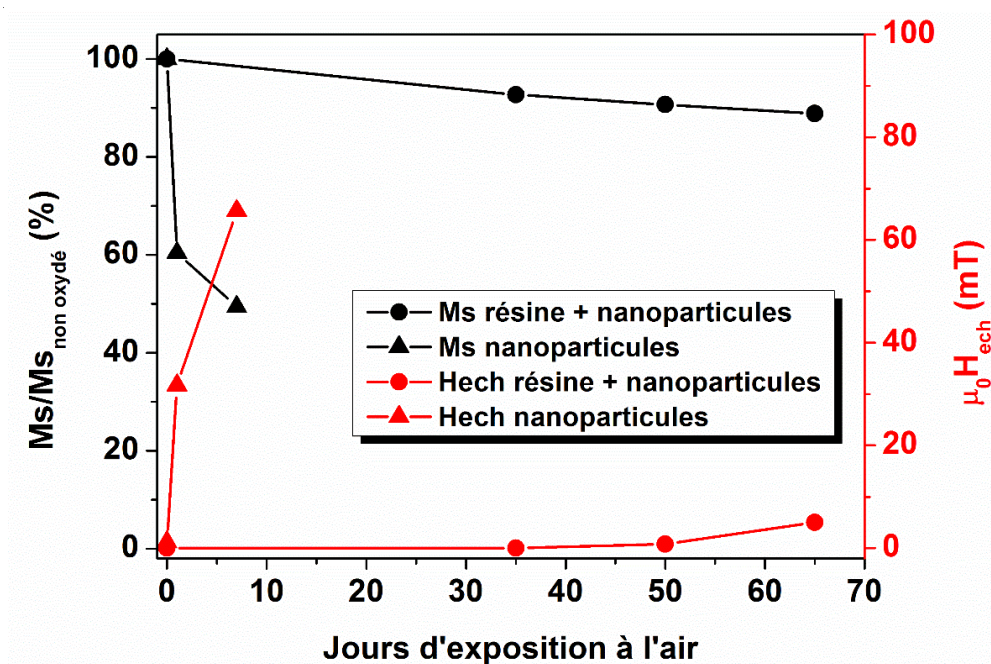


Figure IV.18 : Comparaison de l'évolution des propriétés magnétiques après exposition à l'air, entre une pastille de résine chargée et de nanoparticules seules

3.2.2 Homogénéité de la dispersion des nanoparticules

3.2.2.1 Homogénéité entre les pastilles

Nous cherchons ici à vérifier la bonne dispersion des nanoparticules, entre les différentes pastilles réalisées avec la même solution comprenant les nanoparticules et la résine. Nous avons donc contrôlé la fraction massique par des mesures VSM sur trois pastilles parmi les 12 obtenues (cf. Tableau IV.4). Toutes présentent des fractions massiques de 33-34 %. La dispersion des nanoparticules dans le mélange initial est donc homogène.

Pastille	1	2	3
Fraction massique (%)	33	34	33

Tableau IV.4 : Comparaison de la fraction massique de nanoparticules pour différentes pastilles issues du même lot de formulation

3.2.2.2 Homogénéité au sein d'une pastille

a) Observations SEM

Les pastilles de résine chargée ont été métallisées et observées en SEM en mode électrons rétrodiffusés. Ces derniers dépendent du numéro atomique des éléments présents,

ce qui permet ainsi d'obtenir une image présentant un contraste chimique. Cependant, la résolution est moins bonne que pour le mode d'observation reposant sur les électrons secondaires.

Dans un premier temps, des observations ont été réalisées sur la face lisse d'une pastille (cf. Figure IV.19a). Nous observons sur l'ensemble des images, la présence d'agrégats clairs correspondant aux nanoparticules. Nous remarquons également la présence de trous, probablement dus à des bulles d'argon piégées dans la résine (cf. Figure IV.19b). Des cartographies EDX ont été réalisées sur ces deux types de zones (cf. Figure IV.19c). La présence de FeCo ($\text{Fe}_{54}\text{Co}_{46}$) a été confirmée au sein des agrégats clairs, alors qu'aucune trace métallique n'est détectée dans la zone sombre.

A fort grandissement, il est possible d'observer des zones présentant une distribution homogène de nanoparticules sous la résine, conjointement à la présence des agglomérats identifiés précédemment (cf. Figure IV.19d).

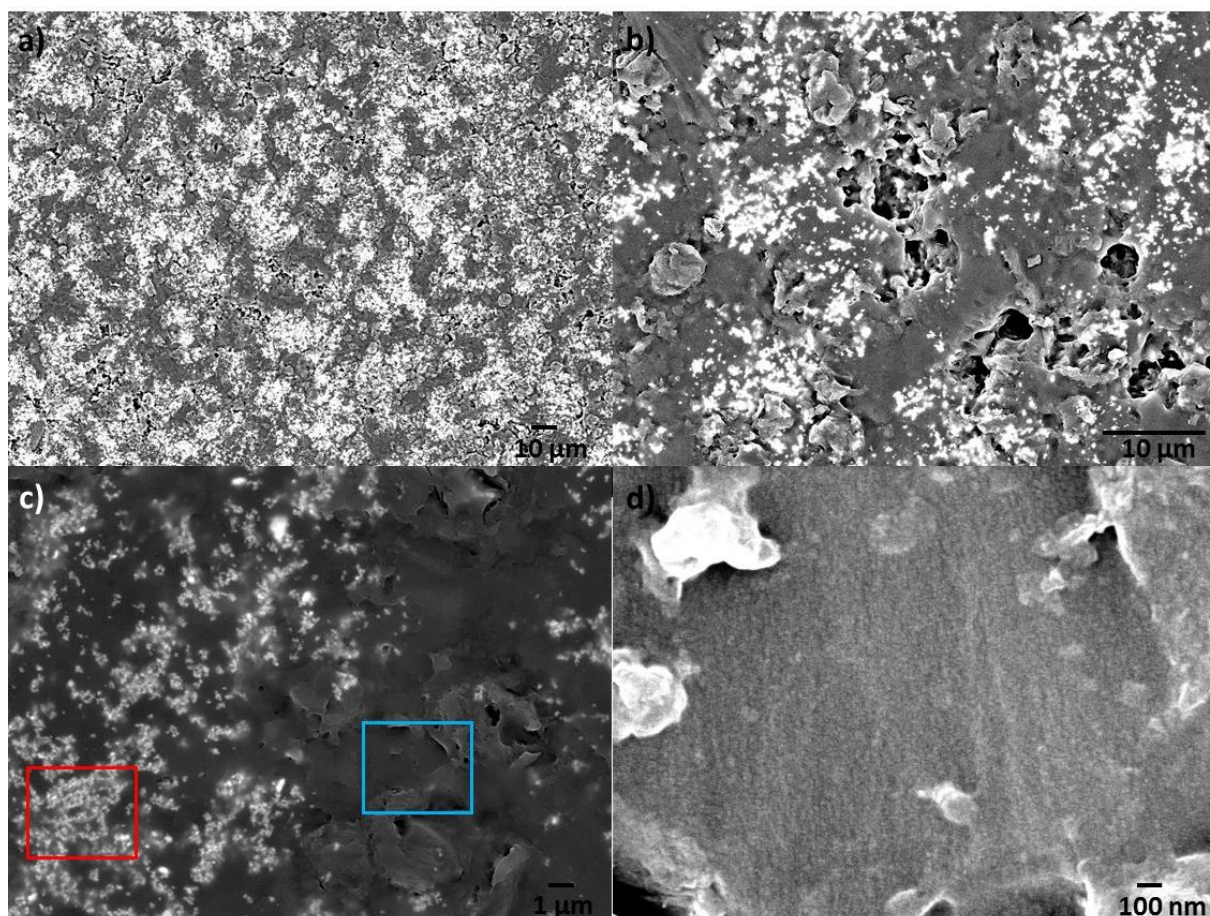


Figure IV.19 : Images SEM d'une pastille vue de face, électrons rétrodiffusés (images réalisées par Vincent Collière)

Des observations en coupe ont été effectuées après préparation FIB (cf. Figure IV.20). Si quelques agrégats de taille micrométrique sont observés, les nanoparticules apparaissent principalement dispersées au sein de toute la pastille.

Cependant, nous remarquons qu'il existe une zone de 10-15 μm d'épaisseur sans nanoparticules (encadré rouge sur la Figure IV.20a). Cette zone correspond au côté lisse de la pastille. Elle peut être due à un artefact de préparation de la pastille avant observation. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse de la pastille après préparation par crosspolisher est prévue.

Nous observons que les nanoparticules sont présentes jusqu'à l'extrémité de la partie concave, indiquant l'absence de phénomène de sédimentation des nanoparticules durant la formation des pastilles.

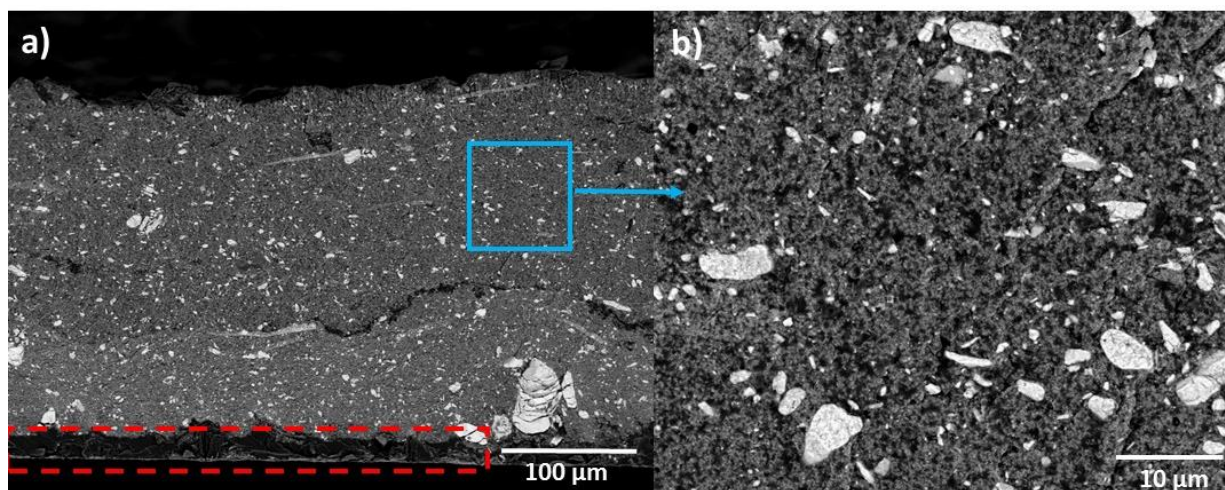


Figure IV.20 : Images SEM d'une coupe de pastille réalisées par électrons rétrodiffusés (images réalisées par Vincent Collière)

b) Observations TEM

Nous avons également vérifié l'homogénéité des pastilles à l'échelle locale sur des coupes d'ultramicrotomie. Trois coupes ont été réalisées à différents endroits d'une pastille (cf. Figure IV.21).



Figure IV.21: Représentation schématisée des trois coupes d'ultramicrotomie de la pastille

Les images TEM obtenues étant similaires pour ces trois coupes (cf. Annexe 7), nous ne présenterons ici que les images issues de la coupe numéro 2 (cf. Figure IV.22). Nous remarquons que les nanoparticules sont regroupées en petits agrégats de l'ordre de la

centaine de nanomètres et dispersés sur la grille. Toutefois, quelques nanoparticules conservent leur individualité. Nous retrouvons également la présence d'agrégats de taille micrométrique, similaires à ceux observés en SEM. Bien que ces derniers apparaissent comme massif, ils sont constitués de nanoparticules agglomérées. On peut donc penser qu'ils ne seront pas sensibles aux courants de Foucault, car les nanoparticules sont entourées de ligands qui peuvent jouer le rôle d'isolant électrique [Ramprasad 2004].

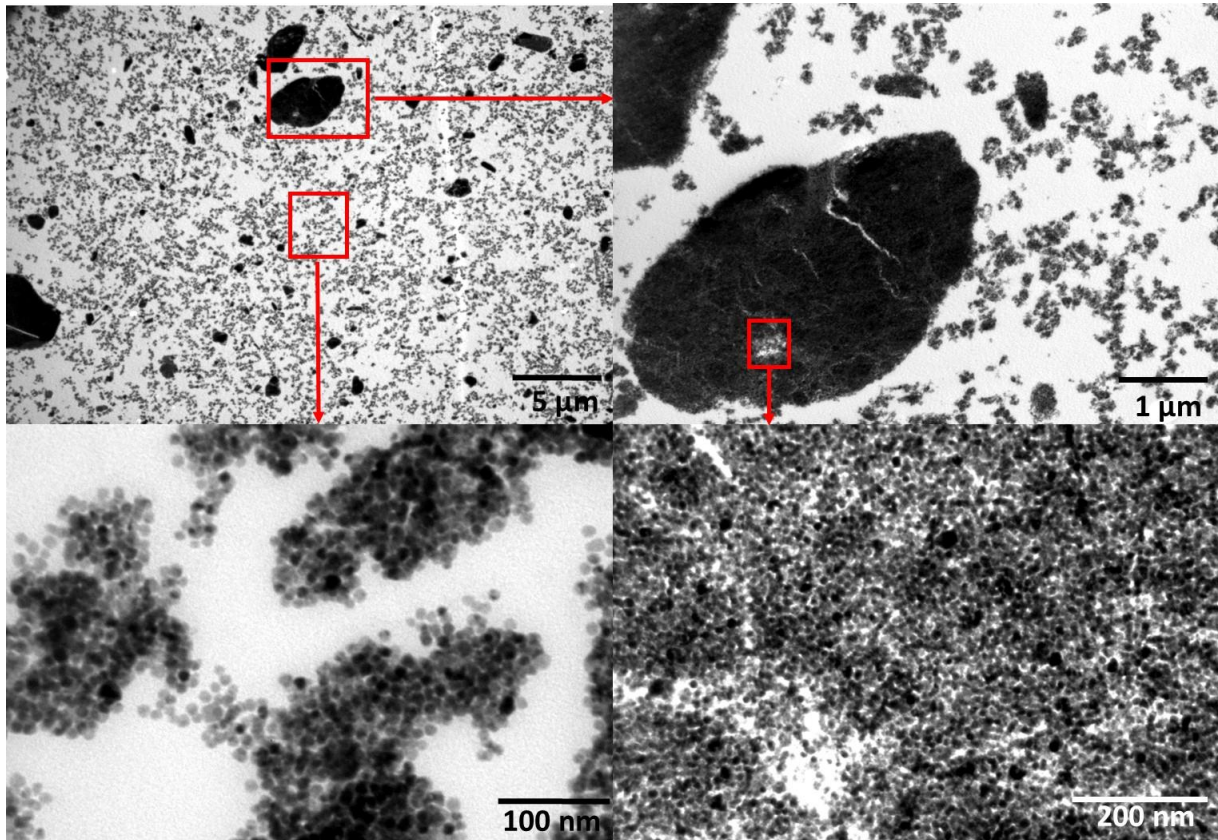


Figure IV.22: Images TEM d'une coupe de pastille de résine réalisée par ultramicrotomie

Nous avons également observé les zones situées aux deux extrémités de la pastille de résine chargée (cf. Figure IV.23). Ces observations confirment la présence de nanoparticules dans la partie supérieure de la pastille (extrémité concave). Il semble que les nanoparticules soient plus concentrées dans la partie inférieure que dans la partie supérieure. Nous retrouvons la présence de la zone de déplétion observée en SEM au niveau de la face lisse. Des analyses sont prévues pour déterminer l'origine de cette zone de déplétion. Dans le cas où elle ne serait pas un artéfact de préparation de la pastille pour l'observation en SEM et TEM, un polissage mécanique permettrait son élimination.

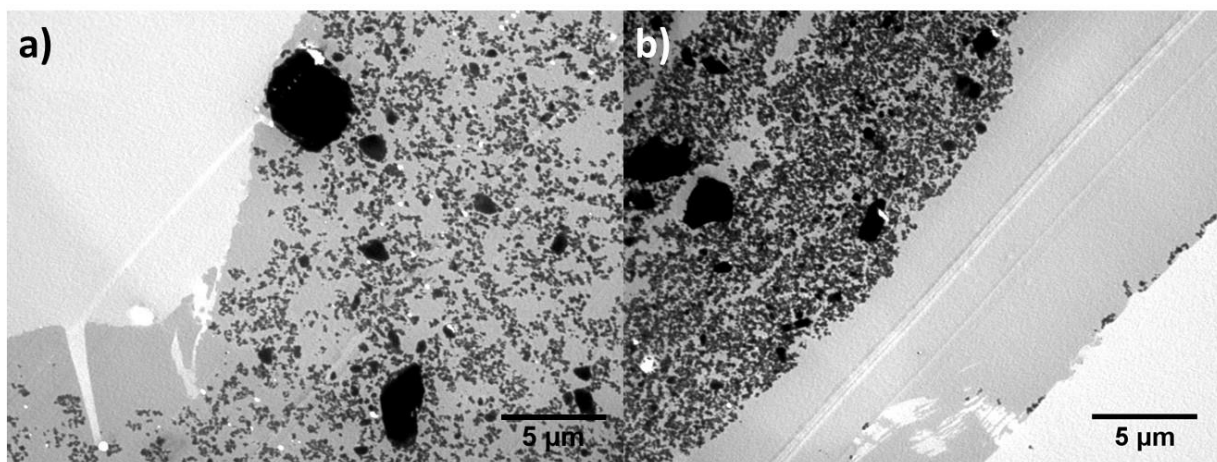


Figure IV.23: Images TEM de l'extrémité a) concave et b) lisse d'une pastille de résine chargée

En conclusion, nous avons développé un protocole permettant de former des pastilles de résine époxy chargées en nanoparticules de FeCo. Nous contrôlons ainsi la fraction massique des nanoparticules dans la pastille, tout en maintenant une bonne tenue mécanique jusqu'à des taux de charge de 40 %. Malgré la formation de quelques agrégats, les nanoparticules sont relativement bien dispersées dans toute la résine. La résine époxy choisie permet de protéger efficacement les particules contre l'oxydation. Le matériau composite ainsi obtenu conserve ses propriétés magnétiques, et ce, même après 65 jours d'exposition à l'air.

3.3 Mesures RF des pastilles de résine chargée et intégration sur les filtres

Dans un premier temps, nous avons effectués des mesures RF sur des pastilles de résine chargée à 30 % en nanoparticules. Ensuite, elles ont été intégrées sur deux types de filtres à mode commun (CMF-1 et CMF-2) préalablement déposés sur des puces. L'intégration a été réalisée au sein du LCC et les mesures RF ont été effectuées par STMicroelectronics au sein du service Application & System Engineering, à Tours.

3.3.1 Mesures RF des pastilles chargée

En collaboration avec Nicolas Bizière (CEMES), des pastilles de résine chargée ont été analysées sur une ligne microstrip. La particularité de cette configuration de mesure est l'accès à la dérivée de μ'' en fonction de la fréquence. Nous pourrions en déduire la fréquence de résonnance ferromagnétique du matériau, sans cependant remonter à μ' . Dans son principe, l'échantillon est placé sur la ligne de mesure entre deux électro-aimants permettant de fournir un champ magnétique statique (cf. Annexe 8). Un signal RF est transmis dans la ligne de mesure à une fréquence fixe. La mesure consiste alors à évaluer

l'absorption du signal RF lors d'un balayage en champ statique. La mesure est répétée pour différentes fréquences du signal RF et permet d'accéder à l'évolution de la fréquence de résonnance en fonction du champ statique.

Les mesures effectuées sur les pastilles n'ont pas été concluantes. En effet, les échantillons n'ont pas pu être saturés magnétiquement dans la direction du champ appliqué. Ceci a entraîné l'apparition de bandes d'absorptions très larges, qui ne sont pas dues à la résonnance ferromagnétique. Une deuxième difficulté a été le retournement physique des échantillons lors de l'application du champ magnétique, provoquant des torsions sur la ligne de mesure. Nous n'avons donc pu extraire la fréquence de résonnance ferromagnétique des pastilles de résine chargée à 30 %. Cependant, des mesures préliminaires réalisées sur des dépôts de nanoparticules ont révélé que ces dernières suivaient une loi de Kittel. Malgré la présence d'oxydation, les nanoparticules ont montré une fréquence de résonnance ferromagnétiques de 4 GHz à champ nul, en accord avec les prérequis de l'application (cf. Annexe 9).

3.3.2 Intégration

Nous avons envisagé deux méthodes d'intégration de la résine chargée sur les puces (cf. Figure IV.24).

- **Intégration avec pastille** : elle consiste à découper une lamelle de pastille de résine chargée aux dimensions du filtre ($700 \times 700 \mu\text{m}^2$), à l'aide d'un scalpel et sous binoculaire. Le morceau est ensuite collé sur la puce par l'intermédiaire d'un point de résine chargée et non durcie. Nous avons préféré cette option de collage à l'utilisation d'une colle classique, afin de maximiser la proximité des nanoparticules avec les inductances des filtres. La fraction massique des nanoparticules dans la pastille et dans la résine servant de colle, est de 30 %.

- **Intégration avec dépôt** : elle consiste à déposer directement la résine chargée de nanoparticules sur la puce, sous forme de goutte. La fraction massique des nanoparticules dans la résine est de 30 %.

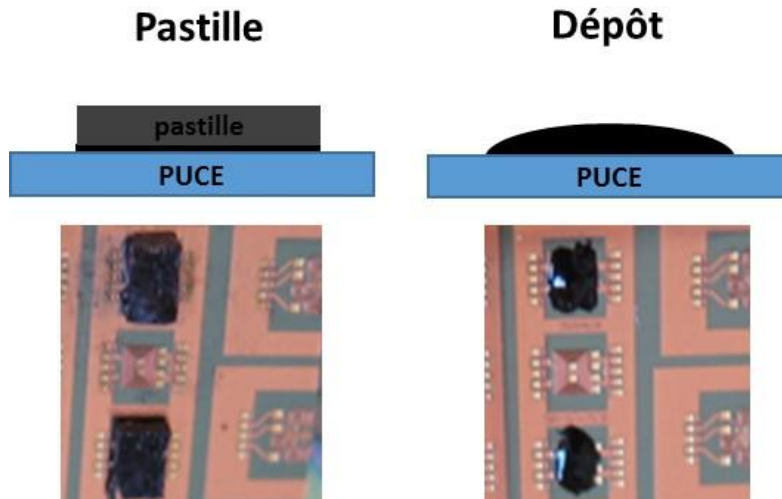


Figure IV.24: Représentation schématisée des méthodes d'intégration et photos des puces après intégration

3.3.3 Influence de la résine chargée sur les inductances

L'influence du matériau composite sur les deux inductances constituantes est déterminée en fonction de la fréquence pour les deux CMF (cf. Tableau IV.5). La Figure IV.25 présente l'influence de la résine chargée sur les valeurs des inductances du CMF-1. A 100 MHz, les valeurs d'inductances L1 et L2 augmentent de 10 à 20 % après le dépôt direct de résine et l'intégration de la pastille permettant de passer de 47 à 56 nH.

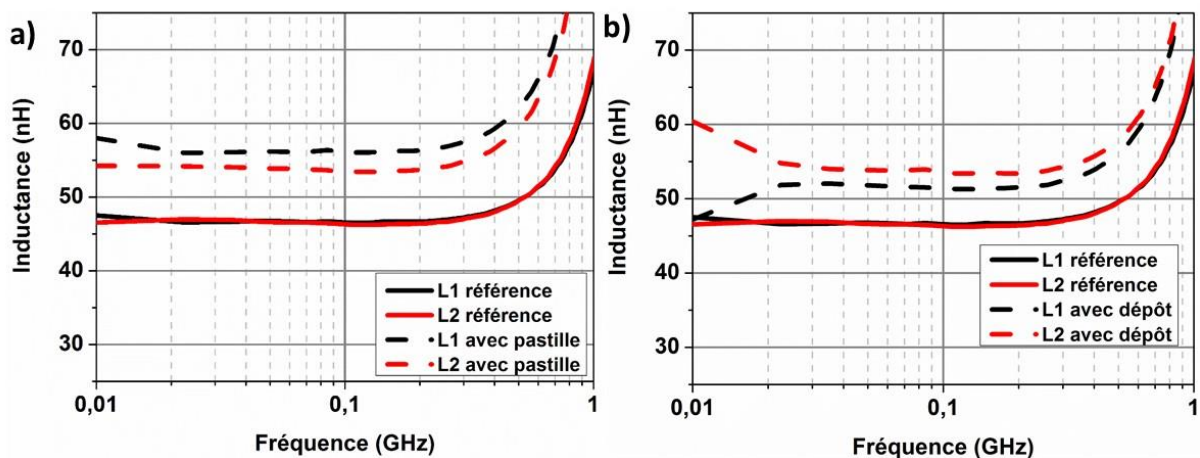


Figure IV.25: Mesures des inductances de filtre CMF-1 a) avec pastille et b) avec dépôt

Pour le filtre CMF-2, les valeurs des inductances sont initialement plus élevées (98nH). A 100 MHz, l'addition de la résine chargée et de la pastille permet d'augmenter ces valeurs de 12 à 18%, atteignant ainsi 116 nH (cf. Figure IV.26 et Tableau IV.5).

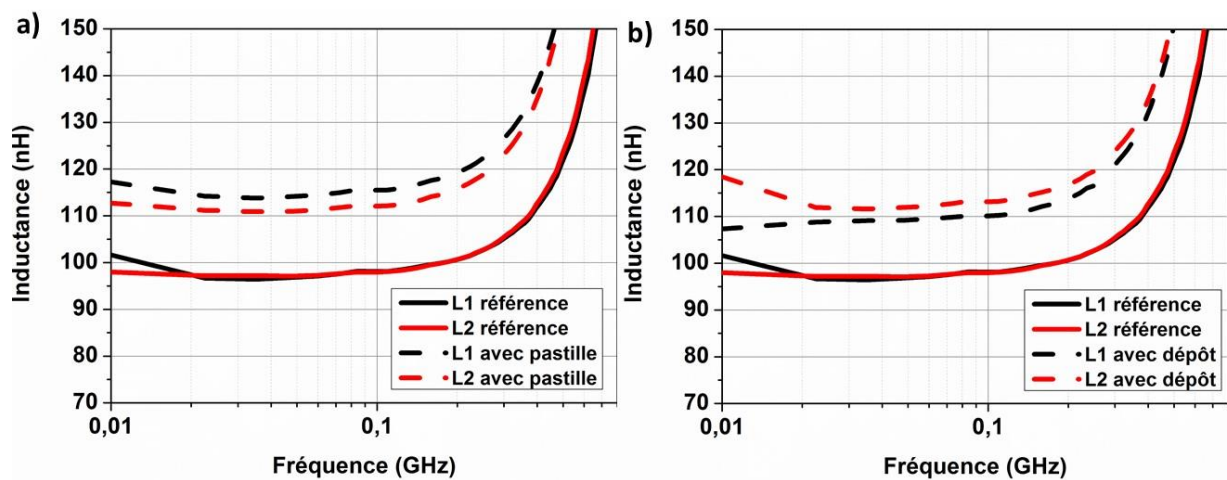


Figure IV.26: Mesures des inductances de filtre CMF-2 a) avec pastille et b) avec dépôt

		Référence	Pastille		Dépôt	
		Inductance (nH)	Inductance (nH)	Augmentation (%)	Inductance (nH)	Augmentation (%)
CMF-1	L1	47	56	21	51	10
	L2	47	53	16	54	16
CMF-2	L1	98	116	18	110	12
	L2	98	112	14	113	15

Tableau IV.5: Influence de l'intégration de résine époxy chargée sur les valeurs d'inductance à 100 MHz

Ces résultats préliminaires semblent indiquer que, malgré la zone de déplétion, l'addition d'une pastille chargée s'avère efficace pour l'augmentation des valeurs d'inductances des bobines planaires. L'intégration de la résine chargée sur les filtres CMF a en effet permis une augmentation moyenne des valeurs d'inductance de 15 %.

3.3.4 Mesures des propriétés RF des filtres CMF-1

La Figure IV.27 et le Tableau IV.6 présentent la réponse en fréquence et les propriétés RF des filtres CMF-1 en mode commun et en mode différentiel. En mode différentiel, la bande passante du filtre sans résine chargée (référence) est de 5,8 GHz. En présence du dépôt de résine, la bande passante diminue à 5,6 GHz. En revanche, en présence de la pastille de résine, la bande passante atteint 8 GHz, ce qui pourrait être intéressant si ce résultat se révélait reproductible. En mode commun, le taux de réjection est

de -35 dB et reste inchangé après intégration de la résine chargée. En revanche, nous remarquons une faible diminution en fréquence du pic de réjection, passant de 2,9 à 2,5, puis 2,2 GHz, après dépôt direct et intégration de la pastille de résine chargée respectivement.

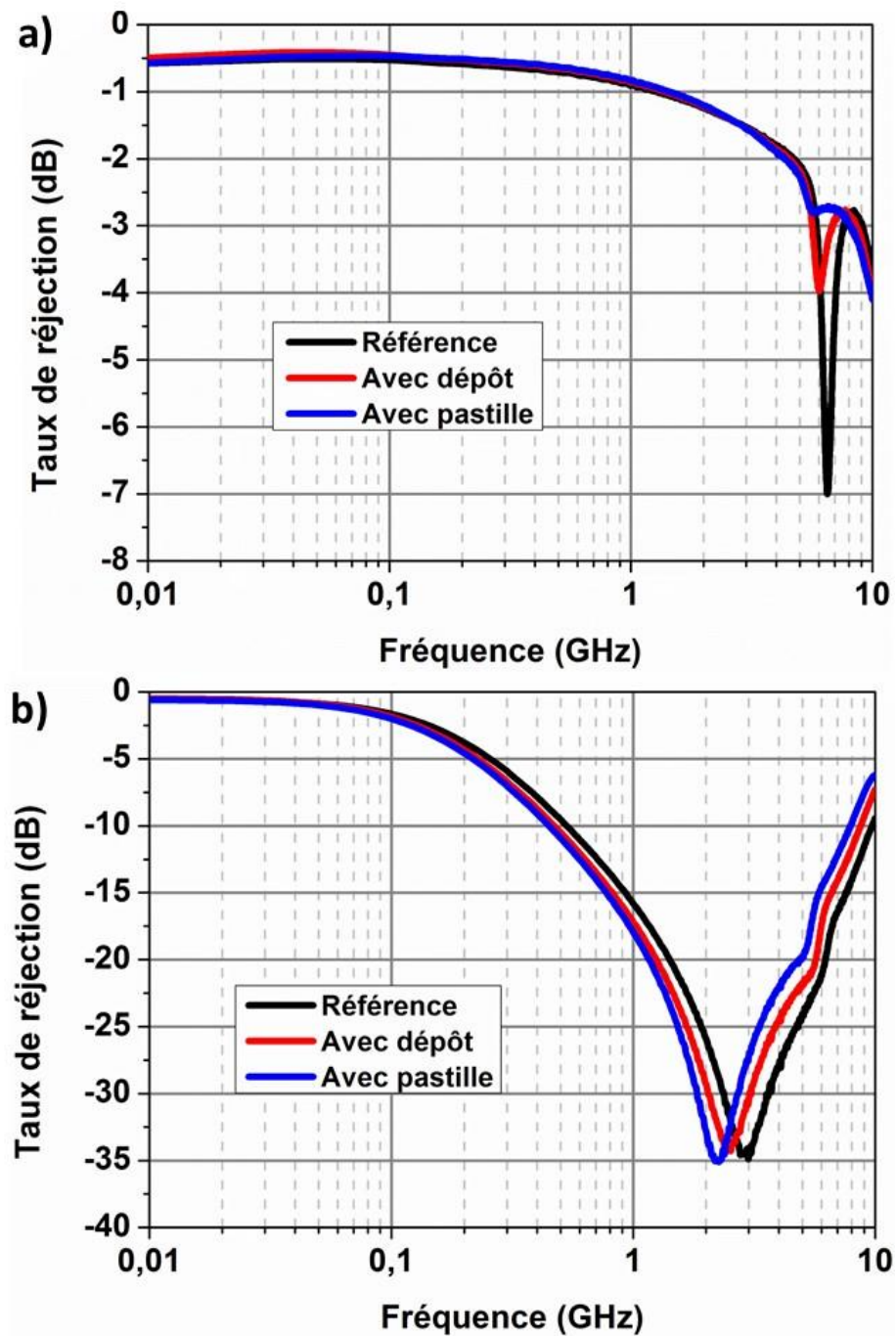


Figure IV.27: Réponse en fréquence du filtre CMF1 en mode a) différentiel et b) commun

		Référence	Pastille	Dépôt
Mode différentiel	Bande passante (GHz)	5,8	8	5,6
	Taux de réjection (dB)	-35	-35	-35
Mode commun	Position du pic de réjection (GHz)	2,9	2,2	2,5

Tableau IV.6 : Propriétés RF des filtres CMF-1 après intégration

3.3.5 Mesures des propriétés RF des filtres CMF-2

La Figure IV.28 et le Tableau IV.7 présentent la réponse en fréquence et les propriétés RF des filtres CMF-2. En mode différentiel, la bande passante n'est presque pas modifiée par la présence de résine chargée. En effet, elle s'arrête à 3,2 GHz en absence de résine chargée et à 3,1 GHz pour les deux méthodes d'intégration. Concernant le mode commun, en absence de résine époxy, le pic de réjection atteint -39 dB et est centré sur 1,9 GHz. En présence du dépôt de résine chargée, le pic atteint - 38 dB et est centré sur 1,6 GHz. Le pic reste centré sur 1,6 GHz en présence de la pastille de résine chargée, mais atteint -40 dB. Cette légère amélioration du taux de réjection est encourageante. Des taux supérieurs sont attendus pour des résines présentant un taux de charge métallique plus élevé.

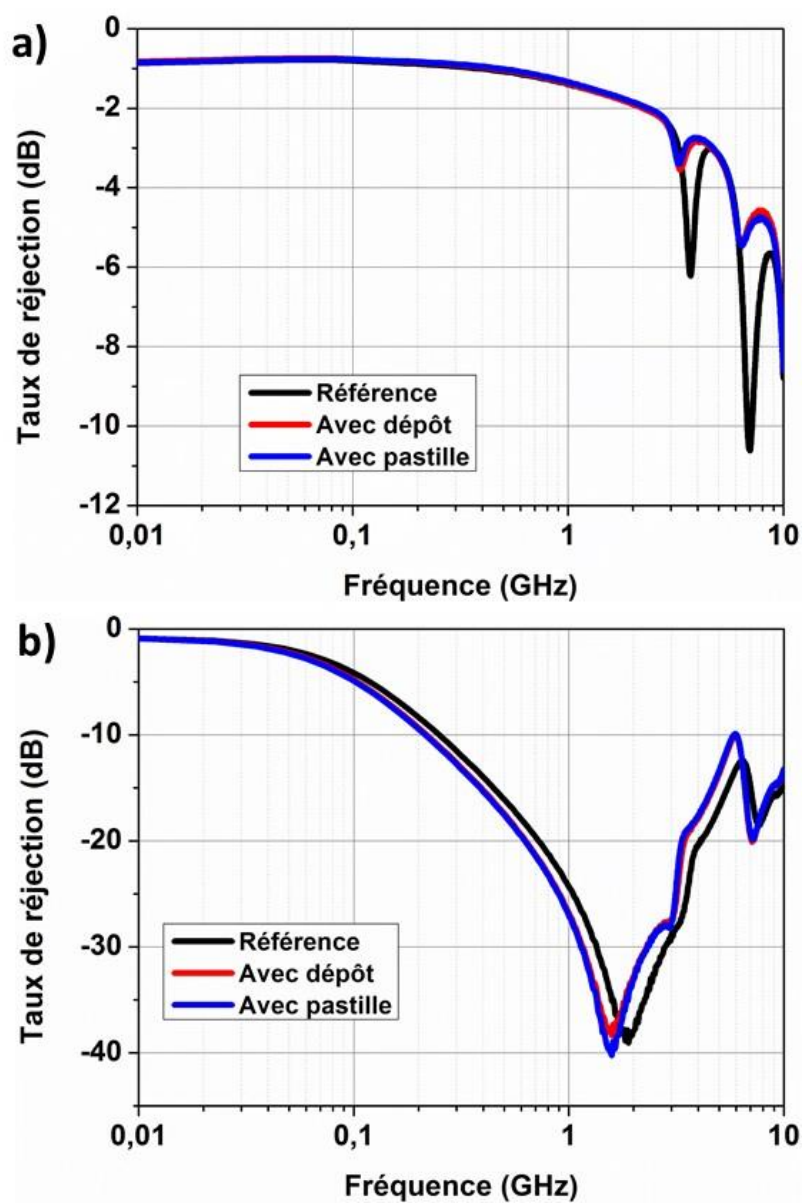


Figure IV.28: Réponse en fréquence du filtre CMF-2 en mode a) différentiel et b) commun

		Référence	Pastille	Dépôt
Mode différentiel	Bande passante (GHz)	3,2	3,1	3,1
	Taux de réjection (dB)	-39	-40	-38
Mode commun	Position du pic de réjection (GHz)	1,9	1,6	1,6

Tableau IV.7: Propriétés RF des filtres CMF-2 après intégration

L'intégration de la toute première résine chargée de nanoparticules de FeCo (30 % massique) a permis d'augmenter modérément les valeurs d'inductance sur un composant CMF. Une légère différence d'augmentation d'inductance peut être observée entre l'intégration par pastille reportée et par dépôt direct. Elle peut avoir pour origine une épaisseur moindre en comparaison de la pastille. En effet, l'épaisseur du dépôt direct est moins bien contrôlée que dans le cas des pastilles. Cependant, nous devons considérer ces valeurs avec précaution en raison d'un trop faible nombre d'essais. Il conviendra de reproduire ces expériences avec un plus grand nombre de dispositifs, en faisant varier les paramètres comme l'épaisseur déposée et la charge de FeCo dans la résine. Concernant la réponse en fréquence des filtres CMF, il n'y a pas d'effet notoire de la résine chargée pour les deux types de filtres, mis à part un léger décalage en fréquence.

Ces premières mesures sont encourageantes, car elles révèlent un effet des nanoparticules de FeCo sur les valeurs d'inductances. Cependant, des progrès doivent encore être réalisés pour atteindre les objectifs fixés en termes d'atténuation du mode commun. Pour ce faire, il sera essentiel d'augmenter significativement la fraction massique des nanoparticules dans la résine époxy, tout en évitant la percolation électrique, afin d'obtenir de meilleures propriétés magnétiques du matériau composite.

4 Conclusion

Dans le cadre du projet TOURS 2015, en collaboration avec STMicroelectronics, les nanoparticules de FeCo obtenues durant ces travaux de thèse, avaient pour objectif d'être intégrées sur des filtres à mode commun. Nous avons développé deux types de matériaux composites à base de nanoparticules de FeCo, dans le but de réaliser une architecture sandwich dans laquelle le filtre CMF serait au centre.

Pour la partie support du filtre, nous avons utilisé des substrats de silicium mésoporeux. Nous avons mis au point un protocole d'imprégnation des pores, par une solution de nanoparticules de 7-8 nm (AP/HDA), dans le toluène à 100 °C pendant 24 h. La décoration des pores de 25-30 nm de diamètre et de 18 µm de profondeur est effective jusqu'au fond des pores, mais présente un gradient de concentration. Une triple imprégnation permet d'augmenter nettement le taux de remplissage par les nanoparticules d'environ 10 g.m⁻² en tout point du silicium poreux.

Pour la partie qui recouvre le filtre, nous avons utilisé une résine époxy comme matrice. Nous avons mis au point un protocole de formation de pastilles autosupportées de résine chargée de nanoparticules. Les nanoparticules sont bien dispersées au sein des

pastilles avec une fraction massique de 30 %. De plus, ces dernières conservent en grande partie leurs propriétés magnétiques, lorsque la pastille est exposée à l'air. Nous avons réalisé l'intégration de résine chargée sur des filtres à mode commun par deux approches : par pastille reportée et par dépôt direct. L'intégration de la résine chargée a permis une augmentation de l'inductance de 15 % en moyenne, sans effet significatif sur la réponse en fréquence des filtres à mode commun.

Perspectives

Afin d'évaluer la première étape de notre approche sandwich, des inductances planaires ont été déposées sur un substrat de silicium mésoporeux (cf. Figure IV.29). Les pores de ce dernier diffèrent des pores que nous avons utilisés précédemment pour notre étude de remplissage. En effet, les nouveaux pores ont un diamètre de 10 μm car de plus petites tailles ne permettraient pas une tenue mécanique suffisante pour accueillir l'inductance. Cette nouvelle taille de pores devrait être encore plus favorable à un taux de remplissage optimum par les nanoparticules FeCo. De plus l'épaisseur de la couche poreuse est également plus profonde, environ 250 μm . Le remplissage de ces substrats avec des inductances intégrées consistera à réaliser une triple imprégnation par la face arrière, en utilisant les paramètres précédemment fixés. Des mesures d'inductances seront ensuite effectuées pour déterminer les effets du taux de remplissage des pores par des nanoparticules sur les inductances planaires.

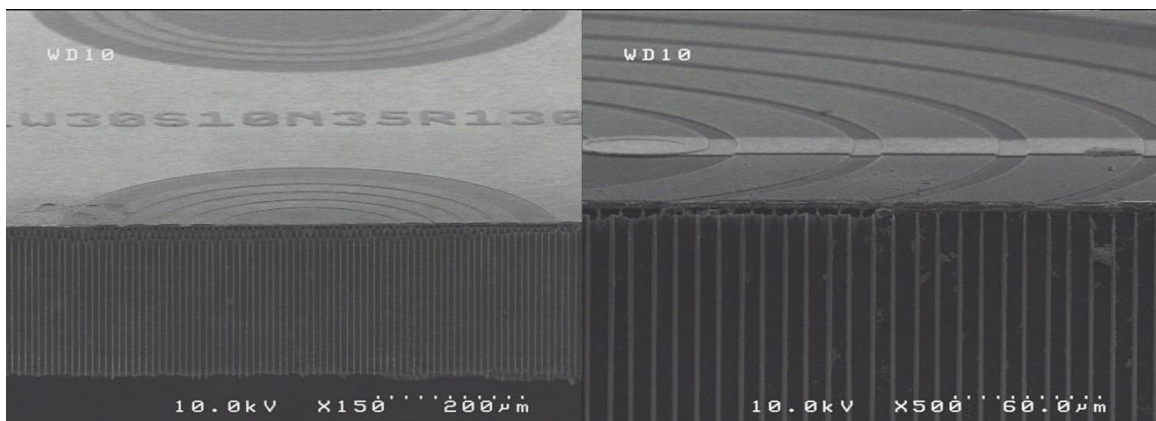


Figure IV.29: Images SEM d'une coupe FIB d'un substrat de silicium macroporeux sur lequel des inductances planaires sont intégrées

Concernant la préparation de résine chargée en nanoparticules, l'intégration sur des filtres de résine chargée à 60 %, sous forme de dépôts directs et de pastille reportée, est actuellement en cours. Nous espérons ainsi augmenter significativement les performances des filtres CMF.

Références bibliographiques

Capelle 2012 : M. Capelle, J. Billoué, P. Poveda, et G. Gautier, « RF performances of inductors integrated on localized p+-type porous silicon regions », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, n° 1, p. 1–8, 2012.

Cure 2015-thèse : Jérémy Cure, Couches conductrices par voie organométallique pour les dispositifs 3D en microélectronique, Chimie Organométallique et de Coordination, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.

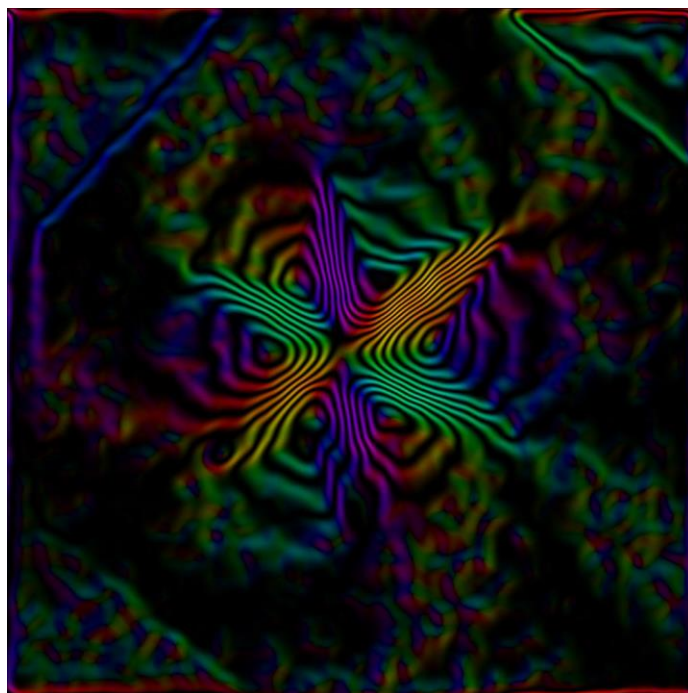
Lacroix 2008 : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, et E. Snoeck, « Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07D521, 2008.

Liakakos 2013-thèse : Nikolaos Liakakos, Organometallic approach to the synthesis of metallic magnetic nanoparticules in solution and on substrates, Nanophysique INSA Toulouse, 2013.

Ramprasad 2004 : R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, et P. Renaud, « Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites », *J. Appl. Phys.*, vol. 96, n° 1, p. 519, 2004.

Chapitre V.

Octapodes de FeCo



Sommaire du chapitre V :

1	Les nanoparticules concaves	V.2
1.1	Les mécanismes de formation	V.3
1.1.1	La surcroissance	V.4
1.1.2	La corrosion des faces	V.5
2	Synthèse et caractérisations des octapodes de FeCo	V.7
2.1	Synthèse de nanoparticules de FeCo de forme complexe	V.7
2.2	Caractérisation des octapodes de FeCo	V.8
2.2.1	Morphologie des nanoparticules	V.8
2.2.2	Détermination de leur composition chimique	V.10
2.2.3	Analyse structurale	V.11
2.2.4	Propriétés magnétiques	V.13
2.3	Suivi cinétique de la formation des octapodes	V.13
3	Etude de la configuration magnétique des octapodes	V.16
3.1	Principe de l'holographie électronique	V.17
3.2	Principe des simulations micro-magnétiques	V.19
3.3	Observations expérimentales	V.19
3.3.1	Direction <100>	V.20
3.3.1	Direction <110>	V.23
3.3.2	Direction <111>	V.24
4	Conclusion	V.25
	Références bibliographiques	V.26

Dans le chapitre II, nous avons présenté une nouvelle synthèse de nanoparticules de FeCo, basée sur une approche organométallique. En ajustant des paramètres tels que le nombre d'équivalents de ligands acide, leur nature et le rapport de précurseurs, nous pouvons contrôler la taille (de 2 à 80 nm), la forme (cubes, sphères et octaèdres tronqués) et la composition ($50 \% < \text{Fe} < 75 \%$) de ces nanoparticules. En s'éloignant des paramètres de synthèse établis précédemment, il est possible d'accéder à une forme de nanoparticules plus exotique : les octapodes.

Après un rappel bibliographique sur la formation des octapodes, nous présenterons les conditions de synthèse de notre cas et les premières études structurales sur ces octapodes c.c.. Enfin, nous présenterons les résultats préliminaires d'une étude magnétique réalisée par holographie électronique.

1 Les nanoparticules concaves

La recherche du contrôle de la formation des nanoparticules a fait émerger de nombreuses morphologies, notamment, des nanoparticules concaves dont les octapodes font partis. Nous qualifions d'octapodes des nanoparticules présentant huit « bras » et six « faces » concaves. Contrairement aux nanoparticules isotropes, une des particularités des nanoparticules concaves est d'exposer des surfaces vicinales présentant de nombreuses marches. Elles sont donc souvent décrites, à tort, comme exposant des faces cristallines avec des indices (hkl) élevés, telles que {741} ou {411} [Huang 2011] (cf. Figure V.1).

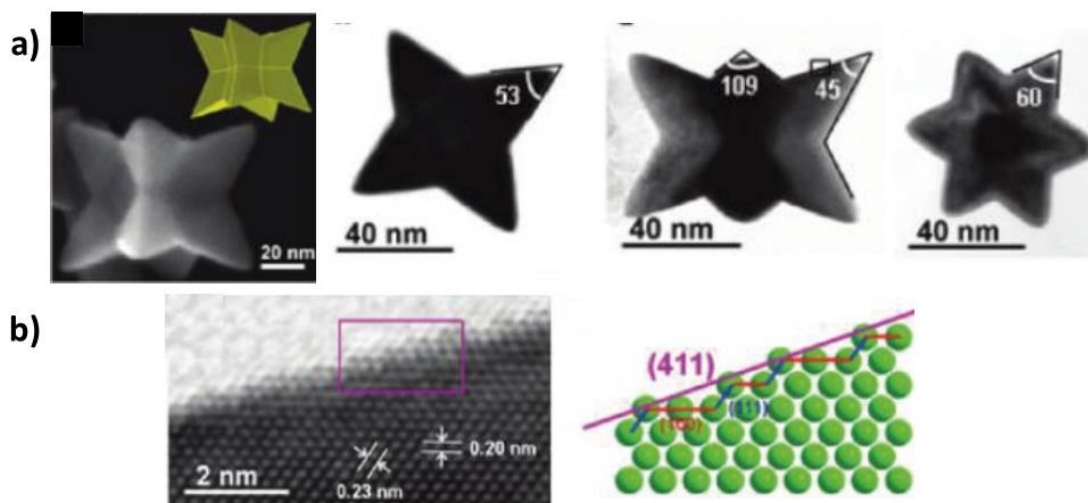


Figure V.1: a) Images MEB et TEM et b) image HRTEM et modèle de la face {411} des octapodes de Pt (figure adaptée de [Huang 2011])

La présence de telles marches est un atout pour des applications catalytiques grâce à la présence d'atomes faiblement coordonnés. Les octapodes de Pt présentent ainsi des propriétés catalytiques bien supérieures à celles de particules sphériques classiquement utilisées.

La synthèse de nanoparticules concaves est bien documentée dans la littérature pour des matériaux présentant une structure c.f.c., notamment pour les métaux nobles tels que Pt, Pd, Au, Ag, Rh et les composés bimétalliques correspondants [Zhang 2012]. Des nanoparticules concaves issues d'alliages mixtes, comprenant un métal noble et un autre métal, telles que Pt₃Co [Khan 2016], AuCu [He 2014] et FePt [Chou 2009], sont également rapportées dans la littérature. En revanche, il y a peu d'exemples de nanoparticules concaves magnétiques (sans métal noble). Nous pouvons toutefois citer les octapodes de Fe₃O₄ [Zhao 2013], de MnO [Douglas 2014], de MnFeO [Lee 2013] et de Fe [Lacroix 2008-thèse].

1.1 Les mécanismes de formation

Dans la synthèse de nanoparticules en solution, le contrôle de la forme, i.e. le contrôle de la vitesse de croissance des faces, fait intervenir des considérations thermodynamiques et cinétiques [Watt 2013, Wang 2015]. La stabilisation de surfaces concaves n'est thermodynamiquement pas favorable, car la présence de nombreuses marches et de nombreux atomes sous coordonnés sont plus couteux en énergie que les faces de faibles indices ($\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$). Elles ont donc tendance à être comblées lors de la croissance, pour minimiser l'énergie totale de la nanoparticule. L'obtention de nanoparticules concaves nécessite donc une croissance régie par la cinétique. Deux types de mécanismes de formation sont distingués : un mécanisme de surcroissance selon une direction privilégiée ou un mécanisme de corrosion, c'est à dire de dissolution des faces (cf. Figure V.2).

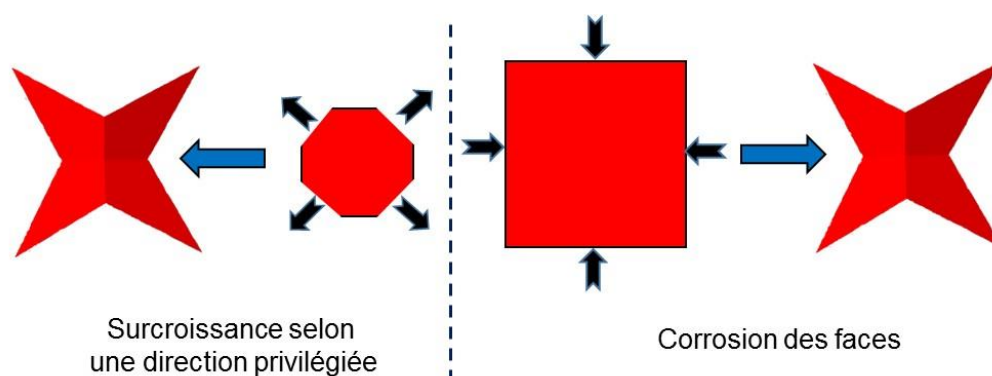


Figure V.2: Représentation schématique des mécanismes de formation des octapodes

1.1.1 La surcroissance

Ce mécanisme est basé sur une croissance favorisée selon des directions privilégiées. Cette croissance peut avoir lieu directement après une nucléation in-situ ou intervenir sur des germes préformés [Zhang 2012, Ye 2015]. Ils existent deux manières de contrôler la surcroissance : le contrôle des énergies de surface et le celui de la cinétique de croissance.

1.1.1.1 *Le contrôle des énergies de surface*

Le contrôle de la croissance peut être réalisé par la stabilisation préférentielle de certaines faces cristallographiques par les ligands [Zhang 2012, Watt 2013, Atmane 2014, Ye 2015]. Cette stabilisation préférentielle dépend bien entendu du type de ligands employés. Ainsi, la réduction de $[H_2PtCl_6]$ en présence d'amine permet la formation d'octapodes de Pt présentant des faces concaves, alors qu'un alcool conduit à des cubes ou des cuboctaèdres [Huang 2011]. La fonction amine est connue pour stabiliser préférentiellement les faces $\{100\}$ du Pt, inhibant ainsi leur croissance au bénéfice des autres faces suivant les directions $\langle 111 \rangle$ (cf. Figure V.1).

Outre le type de ligand, sa concentration peut également influencer la croissance. En effet, l'augmentation de la quantité d'amine (ici l'oleylamine), lors de la réduction de $[H_2PtCl_6]$, permet de passer progressivement de sphères de Pt, à des cubes, cubes concaves, octapodes et finalement à des oursins [Xia 2013]. L'inhibition de croissance des faces $\{100\}$ requiert donc une concentration importante en amine.

Enfin, l'addition d'ions peut se révéler cruciale pour la stabilisation de faces concaves. Zhao et al. ont ainsi réussi à synthétiser des octopodes de Fe_3O_4 de 30 nm par décomposition de $Fe(oléate)_3$ en présence d'acide oléique et de NaCl [Zhao 2013] (cf. Figure V.3). La formation d'octapodes est due à la stabilisation de faces décrites comme $\{311\}$ par les ions Cl^- , alors que les ions Br^- ou F^- conduisent à des nanoparticules isotropes. En revanche, la nature du contre ion n'influence pas la morphologie.

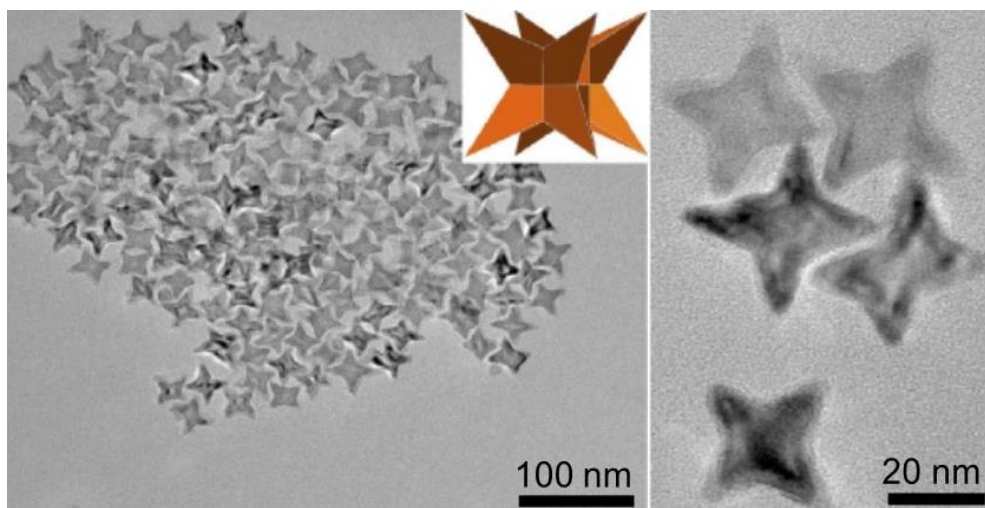


Figure V.3: Images TEM des octapodes de Fe_3O_4 obtenus par Zhao et al (figure adaptée de [Zhao 2013])

1.1.1.2 La cinétique de croissance

Une surcroissance, selon certaines directions privilégiées, peut être induite lorsque la croissance est sous régime cinétique. Le contrôle de la cinétique de croissance peut être réalisé en augmentant la vitesse de réduction par l'ajustement de certains paramètres de synthèse. Nous pouvons par exemple citer la concentration en précurseurs [Ren 2007], la température [Douglas 2014], ainsi que la concentration en agents réducteurs [Xie 2015] ou la force réductrice de ces derniers [Zhang 2011].

1.1.2 La corrosion des faces

Ce mécanisme est basé sur une réaction électrochimique entre le métal et son environnement. Cette réaction entraîne la dissolution des atomes constituant les faces cristallines et sculpte la forme des nanoparticules. Le point de départ de ce mécanisme est la présence de germes, ou de nanoparticules de forme polyédrique (cubes, octaèdre, etc..) présentant des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. La dissolution est généralement spécifique à une face. Cette dissolution peut être réalisée in-situ avec les espèces présentes en solution [Cheong 2009] ou en ajoutant un agent corrosif tel que $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$, CrO_3 et Cl^-/O_2 [Zhang 2012].

Par exemple, Lee et al. ont obtenu des octapodes de $\text{Mn}_{0,29}\text{Fe}_{0,71}\text{O}$ par un processus de dissolution des faces par ajout d'oxygène [Lee 2013]. En effet, au cours de la décomposition du $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et du $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ en présence d'acide oléique et de trioctylamine à 290°C , une exposition de 2 à 3,5 min à l'air au cours de la montée en température ($\sim 220^\circ\text{C}$), mène à la formation d'octapodes de 35 nm, que les auteurs décrivent comme présentant des faces $\{731\}$. (cf. Figure V.4). La même réaction, sans exposition à l'air, produit des nanoparticules essentiellement cubiques.

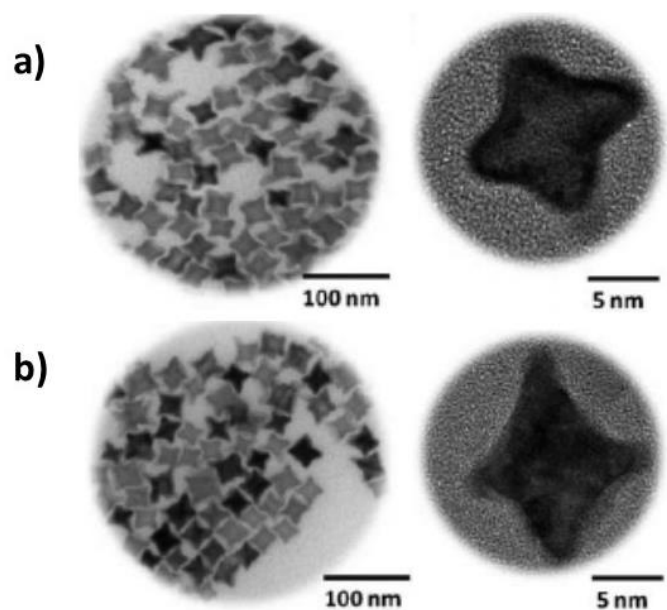


Figure V.4: Images TEM des octapodes de MnFeO obtenus avec a) 2 min et b) 3,5 mins d'exposition à l'air (figure adaptée de [Lee 2013])

Le Tableau V.1 regroupe les mécanismes de formation et les paramètres clés permettant l'obtention d'octapodes pour différents matériaux.

Mécanisme	Paramètre clé	Matériau	Référence
Surcroissance	Ligands	Pt	[Huang 2011]
		Pt	[Xia 2013]
		Fe ₃ O ₄	[Zhao 2013]
		Fe	[Lacroix 2008]
		FePt	[Chou 2009]
	Concentration en agents réducteurs	Pd	[Xie 2015]
	Vitesse d'injection	Rh	[Zhang 2011]
	Force réductrice	AuPd	[Wang 2014b]
Corrosion	Température	MnO	[Douglas 2014]
	Espèce in situ	Pt	[Cheong 2009]
	Agent corrosif	Mn _{0,29} Fe _{0,71} O	[Lee 2013]

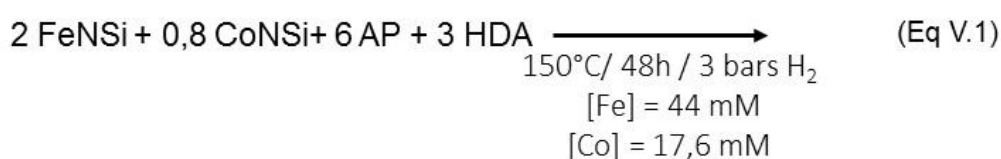
Tableau V.1: Mécanismes et paramètres clés de formation d'octapodes

D'après le Tableau V.1, la formation des octapodes a majoritairement pour origine un mécanisme de surcroissance, résultant de la stabilisation préférentielle des faces cristallines par les ligands présents dans le milieu réactionnel.

2 Synthèse et caractérisations des octapodes de FeCo

2.1 Synthèse de nanoparticules de FeCo de forme complexe

Des particules présentant une forme complexe ont été obtenues en utilisant le système de ligands AP/HDA en présence d'un large excès d'acide et en adaptant les concentrations de précurseurs utilisées :



Après 48 h de réaction, la solution réactionnelle est bleu foncé, indiquant que tous les précurseurs n'ont pas réagi. Cependant, des nanoparticules sont agglomérées sur le barreau aimanté. Après redispersion par ultrasons, des octapodes polydisperses en taille sont observés (cf. Figure V.5).

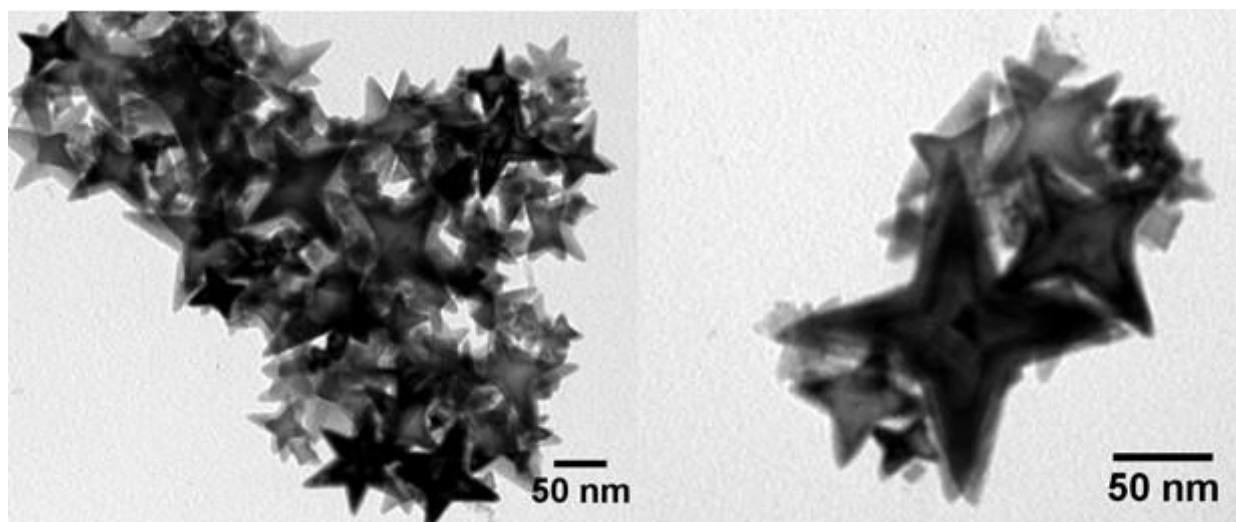


Figure V.5 : Images TEM des octapodes

2.2 Caractérisation des octapodes de FeCo

Les octapodes ont été caractérisés d'un point de vue chimique, structural, magnétique et morphologique.

2.2.1 Morphologie des nanoparticules

Des observations SEM ont été réalisées sur une assemblée de nanoparticules (cf. Figure V.6). Leur forme concave est clairement visible. De plus, nous pouvons distinguer jusqu'à sept des huit bras des particules suivant leur orientation, confirmant bien la morphologie d'octapode proposée.

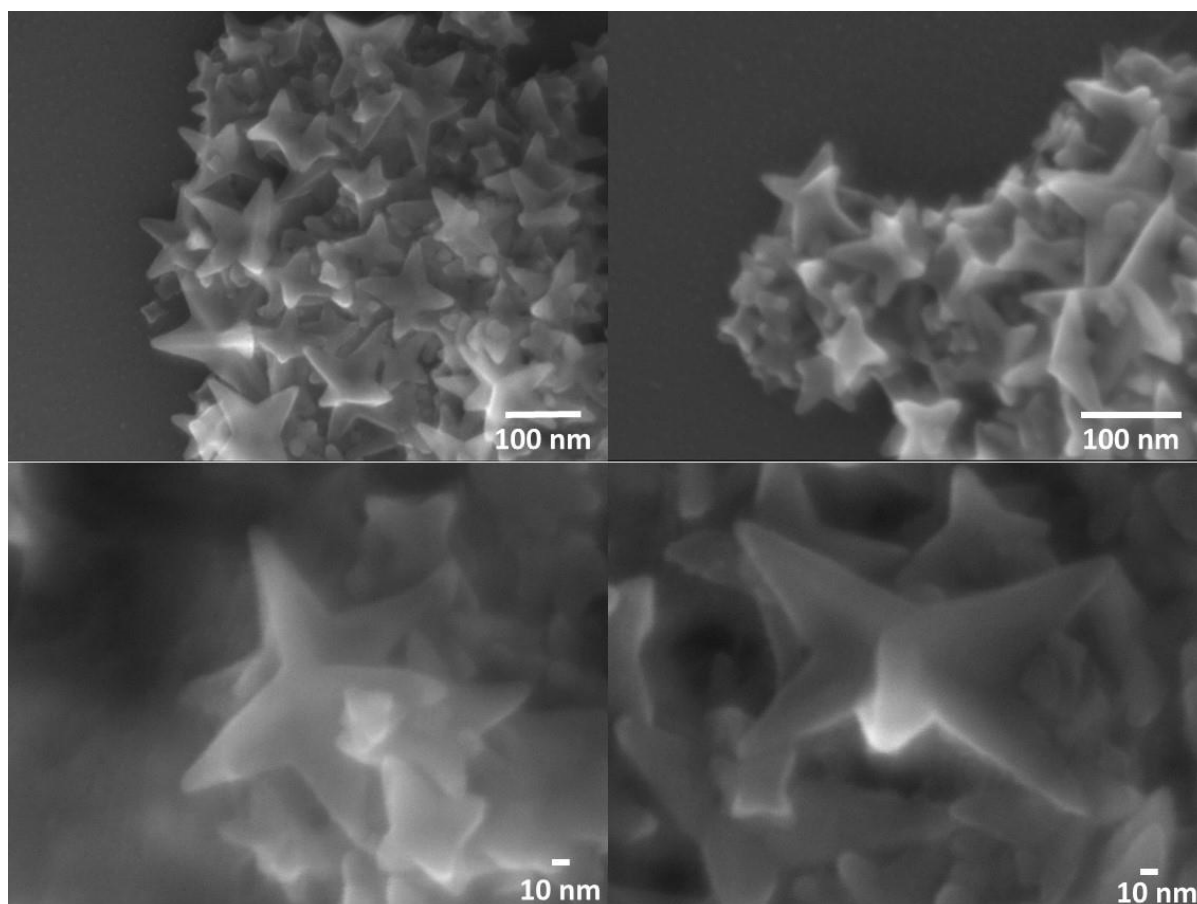


Figure V.6 : Images SEM des octapodes

Un octapode isolé a également été caractérisé par tomographie électronique. Grâce à l'acquisition d'une série d'images STEM-HAADF sous différents angles, compris ici entre -67° et $+71,5^\circ$, la morphologie 3D de l'objet a pu être reconstruite. Cette tomographie a été réalisée dans le cadre du laboratoire associé, TALEM (Transpyrenean Associated Laboratory for Electron Microscopy), par Raul Arenal à l'INA de Saragosse.

La Figure V.7 présente les images STEM d'un octapode sous trois angles de tilt et la représentation 3D de l'objet. Nous distinguons clairement la présence de huit bras et de six faces concaves caractéristiques des octapodes. La rugosité de la surface visible sur le modèle est un artefact de la technique, dû aux « missing edges ». En effet, la reconstruction de l'octapode n'est pas complète, celle-ci nécessiterait de réaliser une série d'image de $+90^\circ$ à -90° .

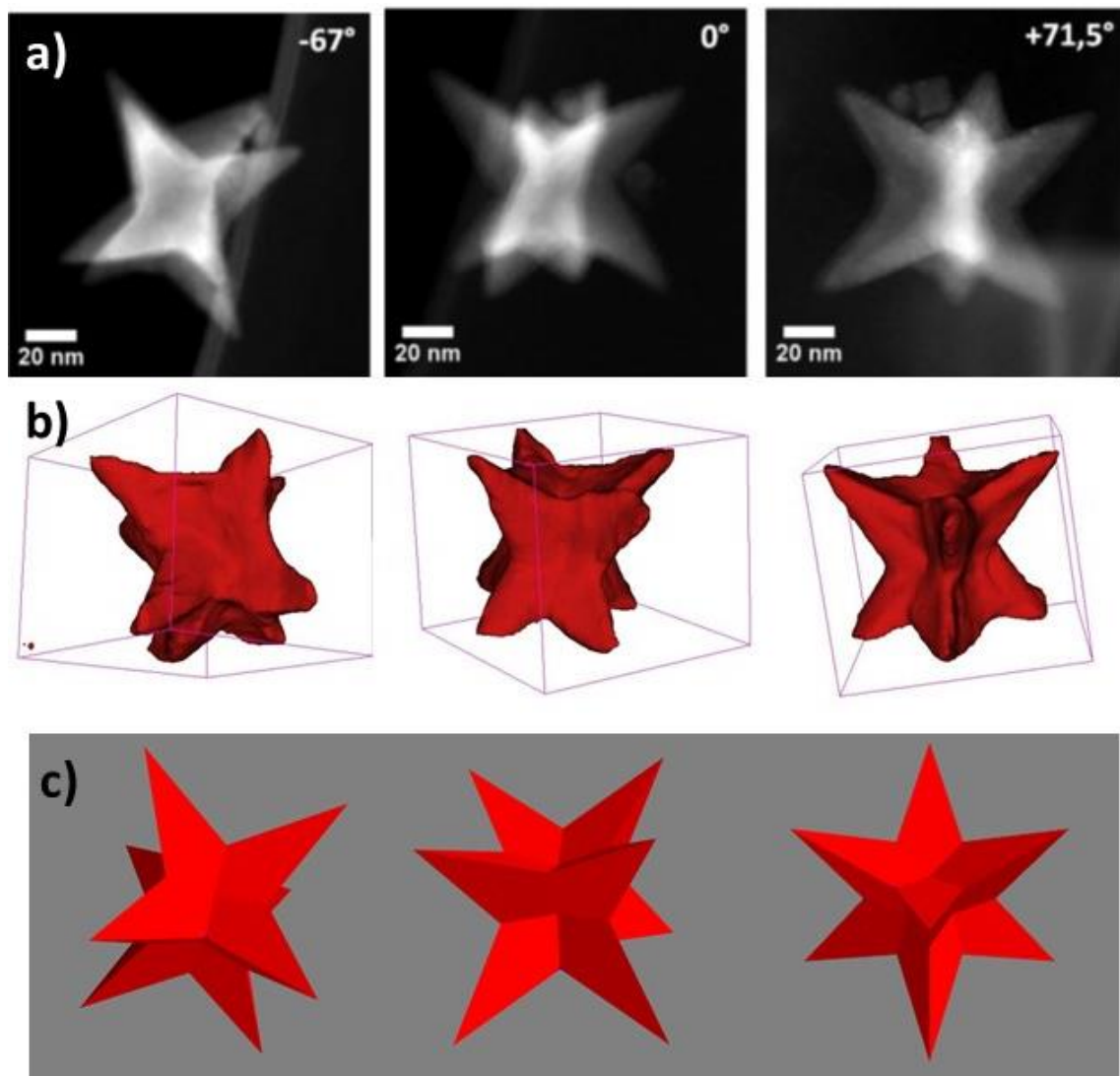


Figure V.7: a) Images STEM à différents angles d'un octapode, b) reconstruction 3D de l'octapode et c) simulation d'un modèle 3D

2.2.2 Détermination de leur composition chimique

Une cartographie STEM-EDX a confirmé la présence de Fe et de Co au sein de chaque octapode (cf. Figure V.8). Une composition moyenne $\text{Fe}_{57}\text{Co}_{43}$ a été déterminée. Cette composition est nettement moins riche en Fe que la composition attendue au vu du ratio de précurseurs introduits ($\text{Fe}_{71}\text{Co}_{29}$), probablement dû à la réduction partielle des espèces au terme des 48 h de réaction.

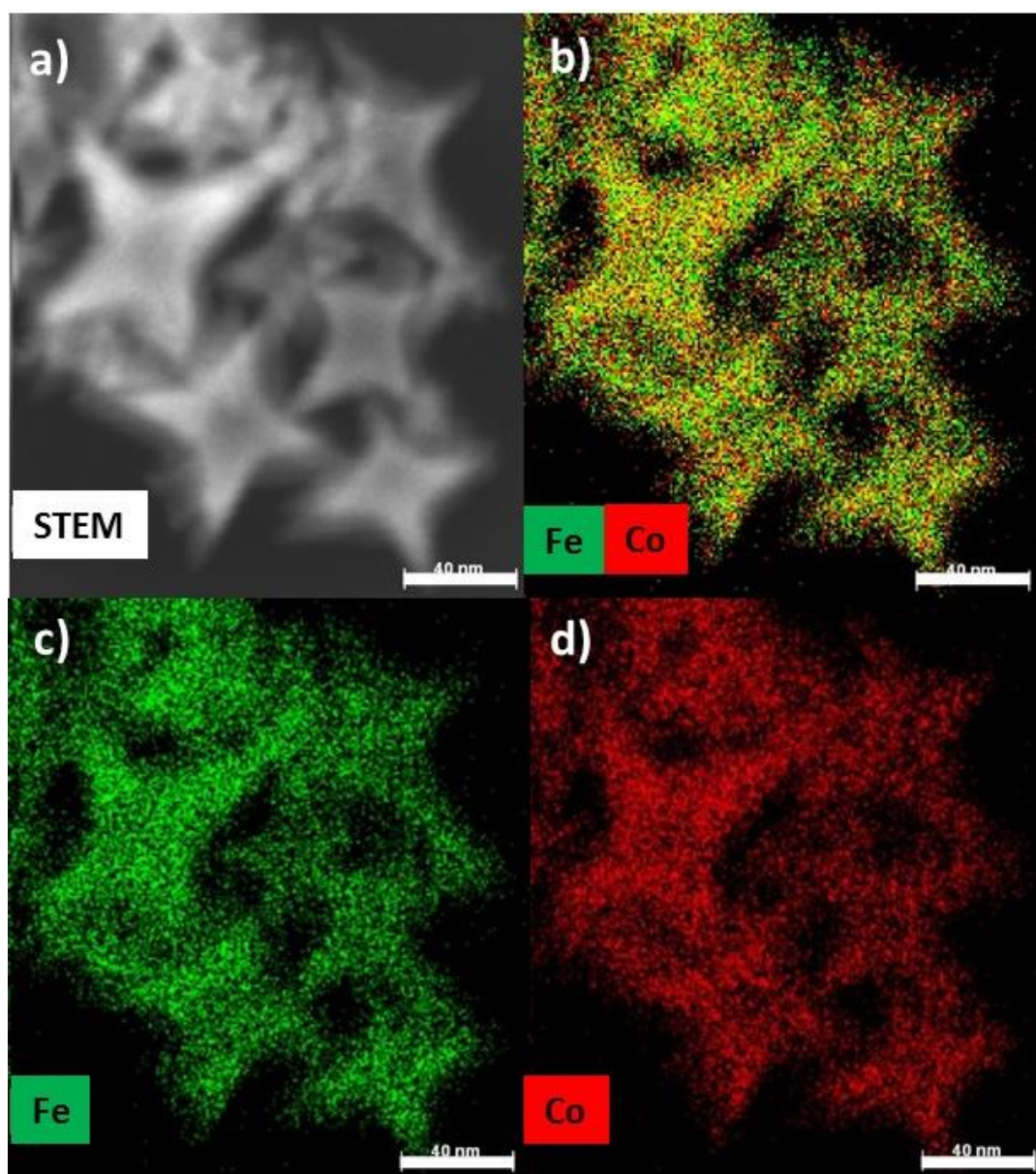


Figure V.8: Cartographie STEM-EDX des octapodes de a) image STEM, b) signal du Fe en vert et du Co en rouge, c) signal du Fe et d) signal du Co, barre d'échelle égale à 40 nm (analyses réalisées par Cécile Marcelot)

2.2.3 Analyse structurale

Nous avons déterminé la structure des octapodes par diffraction des rayons X sur la poudre récupérée en fin de réaction (cf. Figure V.9). Les trois pics de diffraction s'indexent parfaitement sur la structure cubique centrée de l'alliage FeCo et n'indique aucune trace d'oxydation.

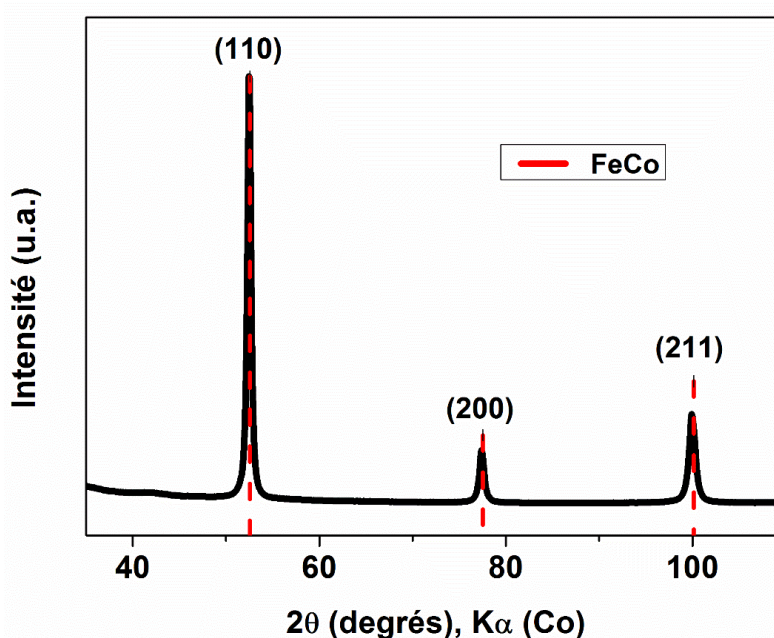


Figure V.9: Diffractogramme des octapodes de FeCo

La Figure 10a présente une image HRTEM d'un octapode posé sur ses quatre bras et le cliché de diffraction électronique correspondant. La particule est monocristalline. Les taches de diffraction s'indexent parfaitement sur la structure cubique centrée de l'alliage FeCo, selon un axe de zone [001]. Ceci confirme la structure déterminée en DRX. Les taches de diffraction circulaires, moins intenses, sont dues à la couche d'oxyde cristallin, apparu lors de l'introduction de la grille dans le microscope.

Les octapodes peuvent avoir différentes orientations sur la grille, à savoir reposer sur quatre, deux ou un seul bras. Même si cette dernière orientation peut sembler peu favorable, elle est fréquemment observée. La Figure V.10b présente l'image HRTEM d'un bras d'octapode selon une telle orientation. Le cliché de diffraction électronique s'indexe également sur la structure de l'alliage FeCo, mais selon un axe de zone [111]. Une indexation des faces cristallographiques exposées en surface est actuellement en cours. Il serait alors intéressant de comparer le facettage observé pour ces octapodes c.c. par rapport aux octapodes c.f.c. jusqu'alors reportés dans la littérature.

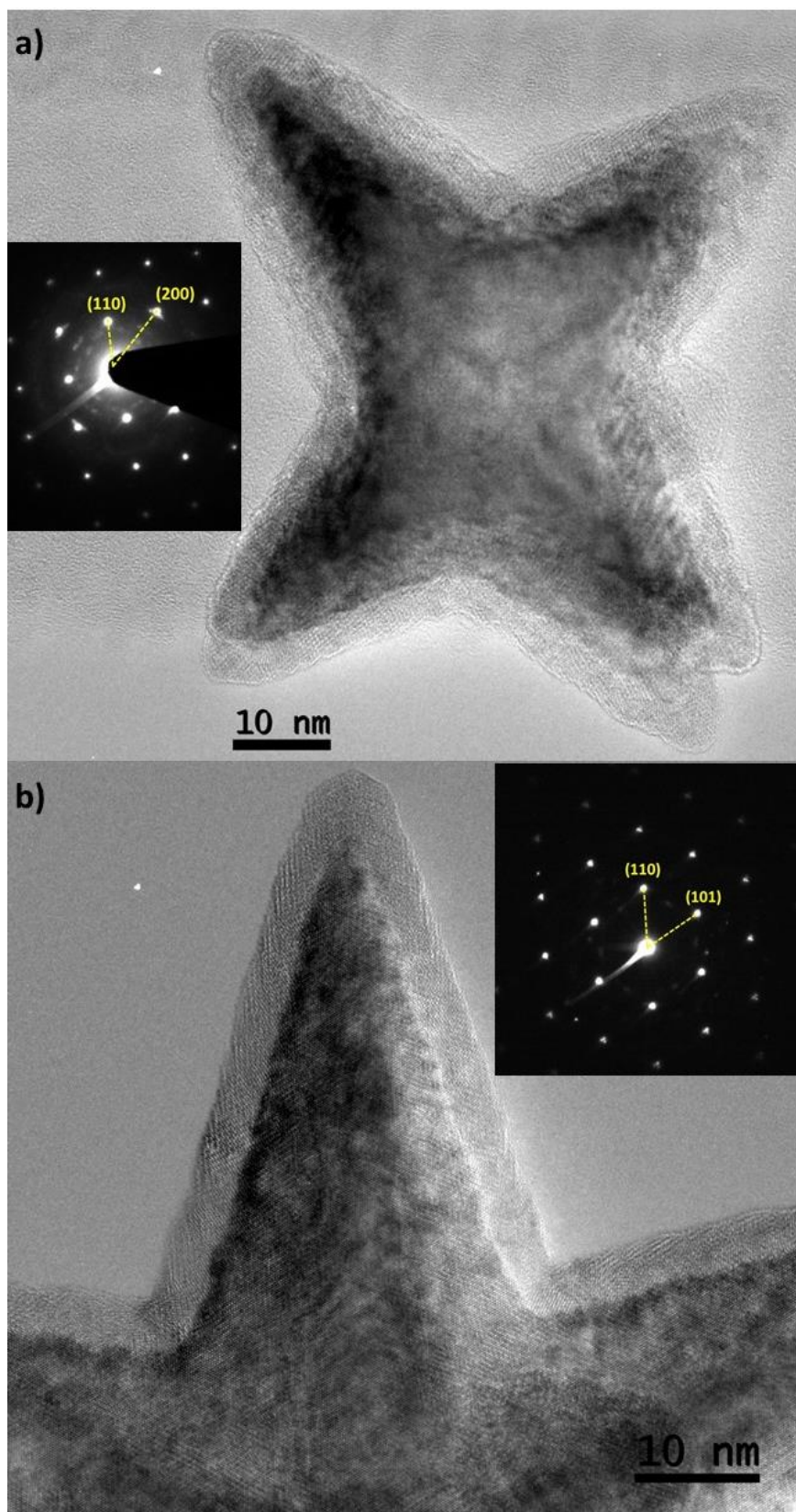


Figure V.10 : a) Image HRTEM d'un octapode posé sur quatre bras, insert : cliché de diffraction électronique associé, axe de zone $[001]$ et b) image HRTEM d'un bras d'octapode posé sur un bras, insert : cliché de diffraction électronique associé, axe de zone $[111]$

2.2.4 Propriétés magnétiques

Nous avons également caractérisé les propriétés magnétiques des octapodes par des mesures d'aimantation à 300 et à 5 K, après refroidissement sous champ (cf. Figure V.11 et Tableau V.2). Les octapodes sont ferromagnétiques à 300 K et présentent un champ coercitif $\mu_0 H_C = 39$ mT. L'aimantation à saturation, déterminée sur la poudre, est de $208 \text{ Am}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{poudre}}$. L'absence de champ d'échange à basse température indique que les octapodes ne sont pas oxydés en fin de synthèse.

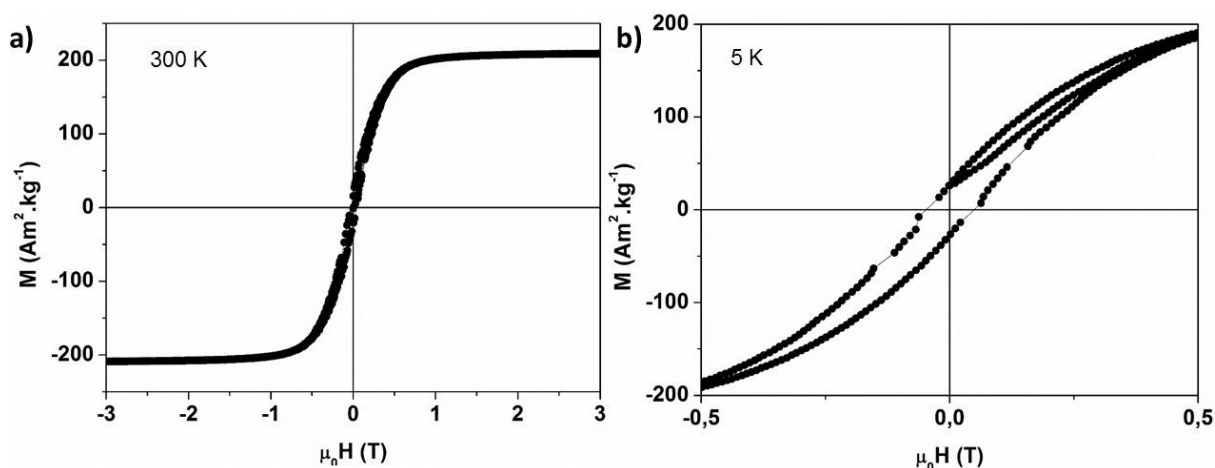


Figure V.11 : Courbes d'aimantation des octapodes a) à 300 et b) 5 K, après refroidissement sous champ (3T)

Propriétés	Ms ($\text{Am}^2.\text{kg}^{-1}$)	Mr ($\text{Am}^2.\text{kg}^{-1}$)	Hc (mT)	Hc ⁺ (mT)	Hc ⁻ (mT)	Héch (mT)
Nano-étoiles	208	17	39	48,5	-47,5	0,5

Tableau V.2 : Propriétés magnétiques des octapodes de FeCo, à 300 K (partie gauche) et à 5 K (partie droite)

2.3 Suivi cinétique de la formation des octapodes

Afin de mieux comprendre la formation des octapodes de FeCo, nous avons réalisé un suivi cinétique de la réaction par microscopie électronique. La réaction s'effectuant sous atmosphère de dihydrogène, le suivi n'a donc pas été réalisé sur des prises d'aliquotes, mais sur plusieurs réactions en parallèle, arrêtées à différents temps : 6, 24, 48 h et 7 jours.

Après 6 h de réaction, la solution réactionnelle est bleu foncé et aucune particule n'est agglomérée sur le barreau aimanté. Les images TEM révèlent la présence de nanoparticules difformes, ainsi que d'octapodes de petites tailles (cf. Figure V.12a et b). Nous observons également la présence de gangues organiques, qui présentent des zones de contraste important (cf. Figure V.12c). Ces dernières peuvent être attribuées à la présence d'espèces moléculaire de Fe et de Co.

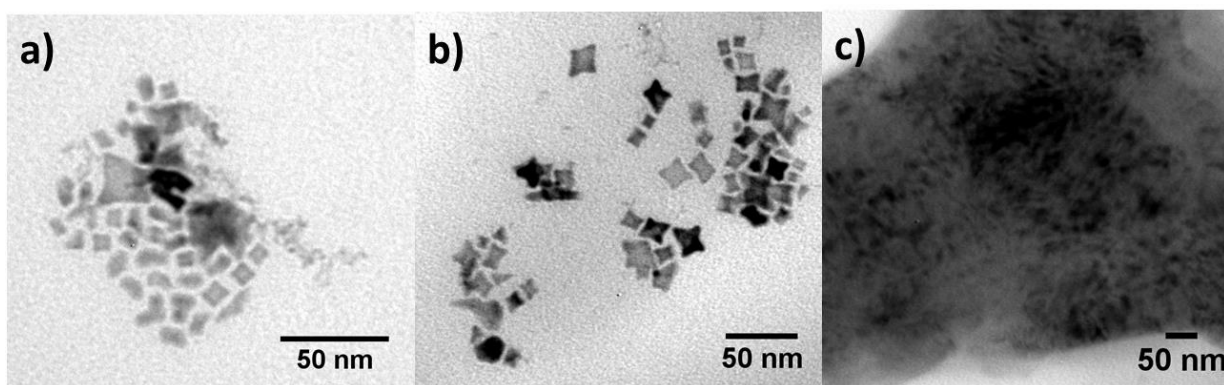


Figure V.12: Images TEM des octapodes après 6 h de réaction

Après 24 h de réaction, la solution réactionnelle est bleue/noire et des particules sont agglomérées sur le barreau aimanté. Les images TEM révèlent la présence d'octapodes polydisperses et agglomérés, ainsi que de quelques cubes concaves (Figure V.13).

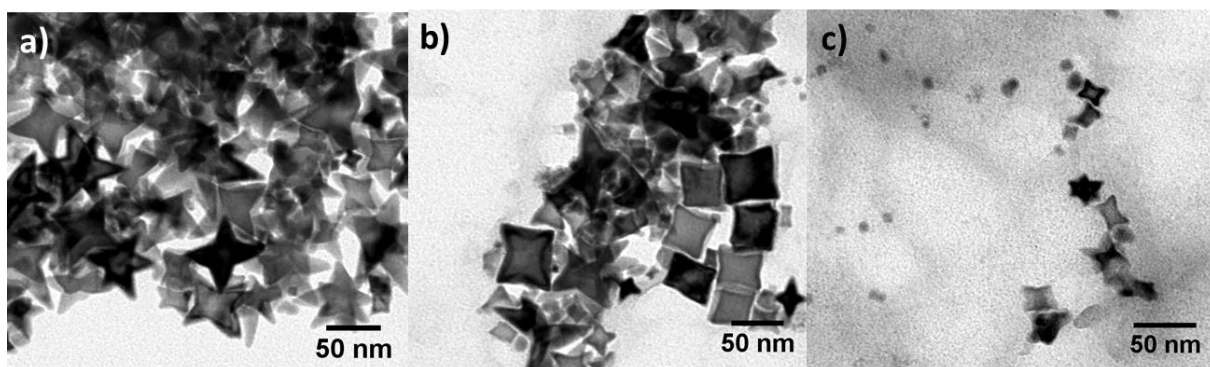


Figure V.13: Images TEM des octapodes après 24 h de réaction

Après 48 h de réaction, nous retrouvons les octapodes présentés au début de cette section (cf. Figure V.14). Ces derniers sont agglomérés et polydisperses en taille. Nous remarquons que les cubes concaves ont disparu.

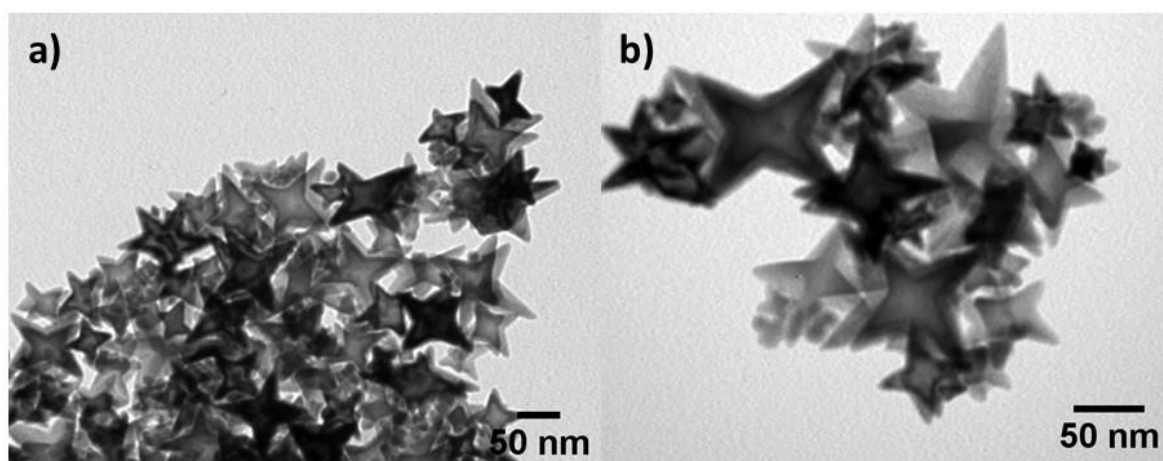


Figure V.14: Images TEM des octapodes après 48 h de réaction

Après 7 jours de réaction, la solution est marron/noire et le barreau aimanté est recouvert de particules. Les images TEM révèlent des octapodes coalescés qui commencent à disparaître au sein d'agrégats (cf. Figure V.15a). Nous pouvons également observer sur les octapodes isolés l'apparition d'une nucléation hétérogène, menant à des dendrites (cf. Figure V.15b). Quelques nanoparticules polydisperses d'environ 14 nm sont également présentes sur la grille.

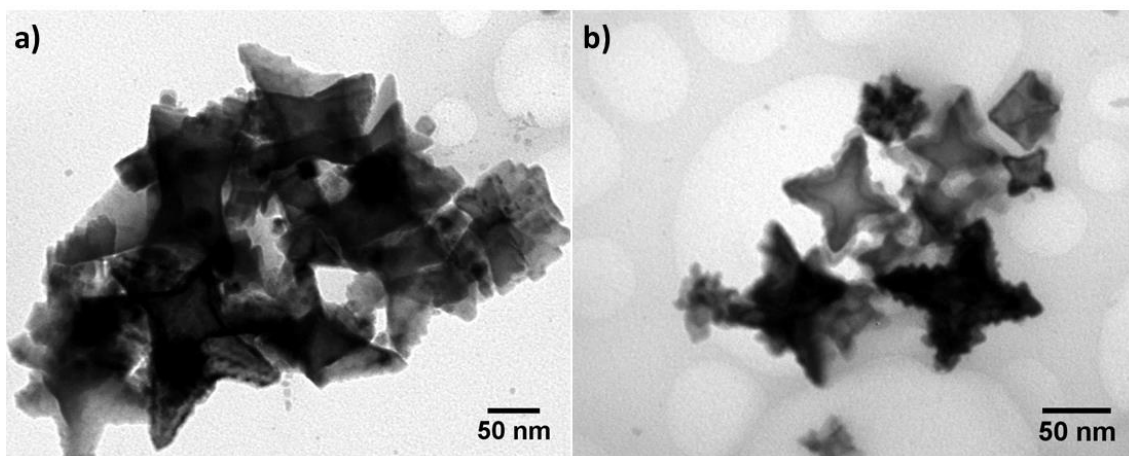


Figure V.15: Images TEM des octapodes après 7 jours de réaction

D'après ces observations, le mécanisme de formation des octapodes n'est pas simple. La réaction fait intervenir six équivalents d'acide palmitique, impliquant une réaction quantitative des précurseurs pour former des espèces carboxylates. On peut donc supposer que les étapes de nucléation et de croissance ne sont pas strictement séparées temporairement, comme pour les synthèses de nanoparticules de FeCo précédentes.

Au vu des images TEM prises après différents temps de réaction, il est difficile de trancher sur le mécanisme régissant la formation des octapodes. La présence simultanée de cubes concaves et d'octapodes entre 6 et 48h ne nous permettent pas de conclure sur la prédominance d'un mécanisme de surcroissance ou de corrosion. Un mécanisme complexe combinant les deux phénomènes pourrait être invoqué, comme dans la synthèse de nanoparticules «poreuse» de Pt sous dihydrogène [Cheong 2009].

3 Etude de la configuration magnétique des octapodes

Le comportement des moments magnétiques au sein d'objets isotropes et les configurations magnétiques résultantes ont déjà été étudiées théoriquement et expérimentalement [Rave 1998, Gatel 2015]. En effet, la configuration magnétique d'un matériau de taille finie résulte de la compétition entre trois énergies magnétiques : l'énergie d'échange, l'énergie magnétocristalline et l'énergie dipolaire (cf. Chapitre I). La minimisation de ces énergies mène à trois types de configuration selon la taille du matériau : monodomaine, vortex et multidomaine (cf. Figure V.16).

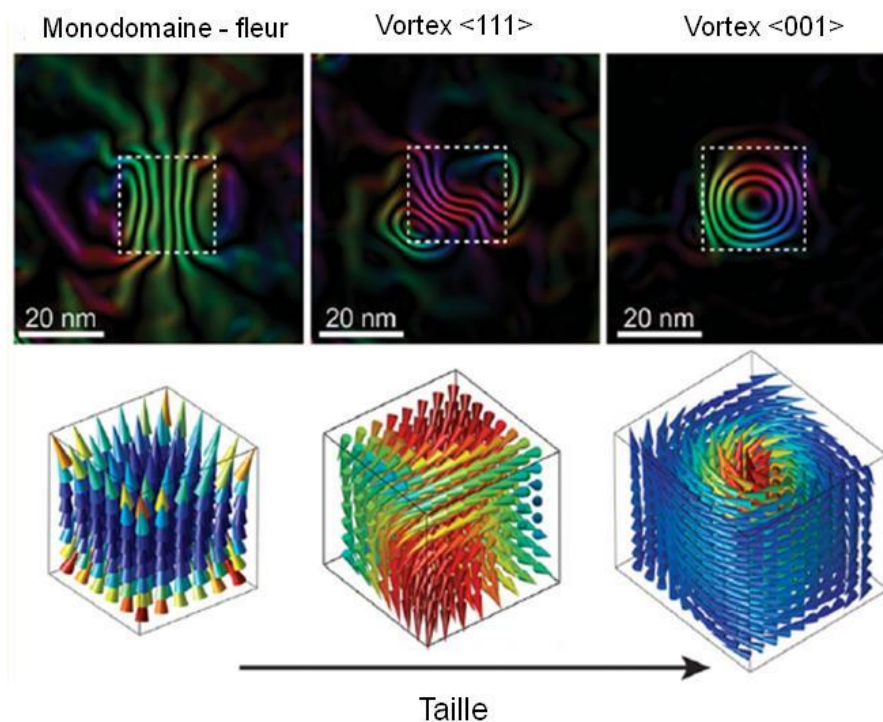


Figure V.16: Evolution des configurations magnétiques de cubes de fer en fonction de leur taille, figure adaptée de [Gatel 2015]

En revanche, les configurations magnétiques dans des objets 3D de formes complexes, tels que les octapodes, restent peu explorées. Nous nous sommes intéressés à l'état magnétique des octapodes de FeCo, par une étude combinant holographie électronique et simulations micro-magnétiques. Après un cours rappel sur le principe de l'holographie électronique, nous présenterons les observations expérimentales réalisées sur les octapodes de FeCo.

3.1 Principe de l'holographie électronique

L'holographie électronique a été introduite par le physicien Dennis Gabor en 1948 (prix Nobel de physique 1971). C'est une technique d'interférométrie en microscopie électronique à transmission. Elle permet d'acquérir le déphasage des ondes ayant traversé l'objet.

En effet, lorsqu'un faisceau électronique interfère avec un objet, l'onde résultante $\Psi_{\text{éch}}$ présente un déphasage et s'écrit :

$$\Psi_{\text{éch}} = A_S(r)e^{i((\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \phi_S(r))} \quad (\text{Eq V.2})$$

où $\mathbf{k}$ est le vecteur d'onde, A_S l'amplitude, r le vecteur représentant un point de l'objet dans le volume et ϕ_S le déphasage.

Dans les observations classiques en microscopie électronique, seule l'intensité du faisceau d'électrons est enregistrée:

$$I(x, y) \propto |\Psi_{\text{éch}}|^2 \propto A_S^2(r) \quad (\text{Eq V.3})$$

Dans ces conditions classiques d'observations, le déphasage ϕ_S est donc perdu. Or ce déphasage contient des informations sur l'environnement électromagnétique de l'objet au travers d'une contribution électrostatique (en rouge) et d'une contribution magnétique (en bleu).

$$\phi_S(r) = \boxed{C_E \int V_0(r, z) dz} \boxed{-\frac{e}{h} \iint B_{\perp}(r, z) dr dz} \quad (\text{Eq V.4})$$

Le principe de l'holographie électronique, schématisé Figure V.17, est donc de faire interférer le faisceau ayant traversé l'objet avec un faisceau dit de « référence ». La figure d'interférence acquise est appelée « hologramme » et l'analyse de la variation de périodicité des franges permet d'obtenir des cartographies quantitatives du champ électromagnétique à l'intérieur et au voisinage directe de l'objet à l'échelle nanométrique. Il est important de noter que la phase n'est sensible qu'à l'induction magnétique $B_{\perp}$ perpendiculaire au faisceau. En holographie électronique, nous n'avons donc accès qu'à l'induction magnétique de l'échantillon dans le plan d'observation.

Expérimentalement, un biprisme de Möllenstedt (losange noir sur la Figure V.17) permet de faire interférer les faisceaux objet et de référence et ainsi d'obtenir un hologramme dont l'intensité est décrite par :

$$I_{\text{Holo}} = |\Psi_{\text{Ref}} + \Psi_{\text{éch}}^*|^2 + \text{bruit de fond}$$

$$I_{\text{Holo}} = 1 + A_S^2(r) + 2A_S(r) \cdot \cos(2\pi R_0 r + \phi_S(r)) + I_{\text{inélastique}} \quad (\text{Eq V.5})$$

Pour observer de telles figures d'interférences, la source d'électrons doit posséder une très bonne cohérence spatiale et temporelle. Il est donc nécessaire de travailler avec une source à émission de champ. Notons également que durant la manipulation, le microscope a été aligné en mode « Lorentz » avec la lentille objective éteinte, pour que l'échantillon ne soit soumis à aucun champ magnétique.

Par ailleurs, le déphasage contenant à la fois une contribution électrostatique et une contribution magnétique, deux hologrammes sont enregistrés après rotation de 180° de l'échantillon, afin d'isoler la composante magnétique (cf. Annexe 10). On obtient ainsi une image représentant le déphasage dit magnétique. Par une opération de dérivation de cette image de phase (d'après Eq V.4), il est ensuite possible d'obtenir une image des composantes planaires de l'induction, intégrée le long du trajet électronique, dans et autour de l'échantillon.

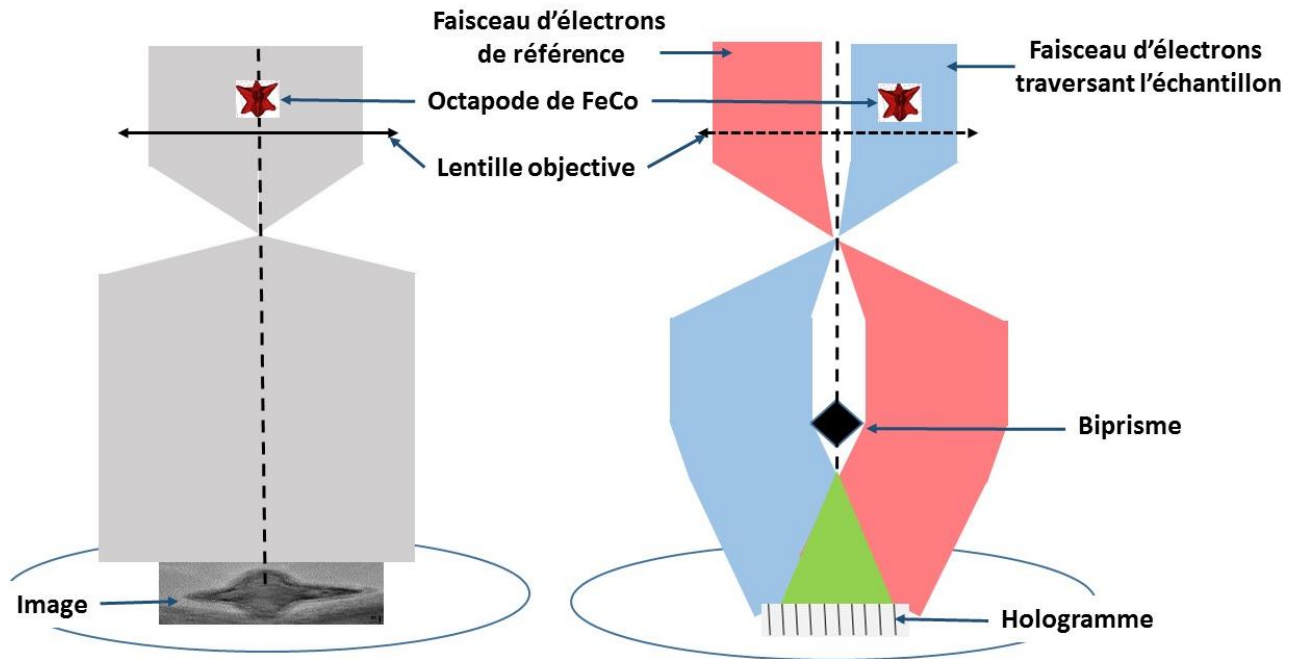


Figure V.17: Représentation schématique d'un microscope électronique à transmission, à gauche, classique et à droite, pour l'holographie électronique

De nombreux nano-objets, isolés ou en assemblée, tels que des nanoparticules de Fe, Co, Fe₃O₄, et CoPt ont déjà été étudiés par holographie électronique [Thomas 2008, Lacroix 2012, Gatel 2015].

3.2 Principe des simulations micro-magnétiques

L'image de phase magnétique étant une projection de l'induction magnétique dans le plan de l'échantillon, il est nécessaire de confronter les observations expérimentales d'holographie avec des simulations micro-magnétiques pour remonter aux configurations magnétiques dans l'objet. Ces simulations magnétiques sont réalisées dans le cadre de la thèse d'Alexandre Pierrot sous la direction de Thomas Blon (LPCNO, équipe nano-magnétisme). Les simulations sont faites en utilisant le programme OOMMF (Oriented Object MicroMagnetic Framework) [OOMMF-NIST], basé sur la résolution de l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Cette équation décrit l'évolution dynamique de l'aimantation, dans un espace de calcul segmenté en cellules élémentaires cubiques, comprenant chacune un seul moment magnétique. Dans notre étude, l'espace utilisé est de $200 \times 200 \times 200 \text{ nm}^3$ et la taille de la cellule élémentaire est de 2 nm de côté. Les constantes utilisées pour les simulations sont celles de l'alliage FeCo massif. Elles sont regroupées dans le Tableau V.3:

$J \text{ (J.m}^{-1}\text{)}$	$M_s \text{ (kA.m}^{-1}\text{)}$	$K_1 \text{ (kJ.m}^{-3}\text{)}$
$1,7 \times 10^{-11}$	1950	20

Tableau V.3: Paramètres du FeCo utilisés dans les simulations, avec J la constante d'échange, M_s l'aimantation à saturation et K_1 la constante d'anisotropie magnétocristalline

Pour les simulations, nous supposons que les octapodes ont une symétrie cubique. Leurs dimensions latérales (en x et y) sont mesurées à partir des images TEM, tandis que la cote z , relative à l'épaisseur de l'octapode, est supposée égale aux cotes x et y .

3.3 Observations expérimentales

L'enregistrement des hologrammes a été réalisé par Christophe Gatel sur un Hitachi HF3300 (I2TEM). Lors de l'enregistrement d'un hologramme, un bruit résiduel est toujours présent. Le rapport signal sur bruit peut être amélioré en augmentant le temps de comptage. Nous avons ainsi réalisé l'acquisition successive de cinq hologrammes avec un temps d'exposition de 3 s chacun. Le signal est ensuite moyenné sur les cinq hologrammes.

Les 49 octapodes isolés et repérés sur la grille de microscopie, ont été classés en trois groupes, selon les différentes orientations d'observation (cf. Figure V.18) :

- 29 ont été vus sous l'orientation $\langle 100 \rangle$, observée précédemment en HRTEM.
- 7 ont présenté une orientation $\langle 110 \rangle$, conduisant à l'observation d'une arrête. Les octapodes sont alors posés sur 2 bras.
- 13 présentent une orientation $\langle 111 \rangle$, observée précédemment en HRTEM

Pour chacune de ces configurations, trois octapodes caractéristiques ont été choisis et étudiés par holographie.

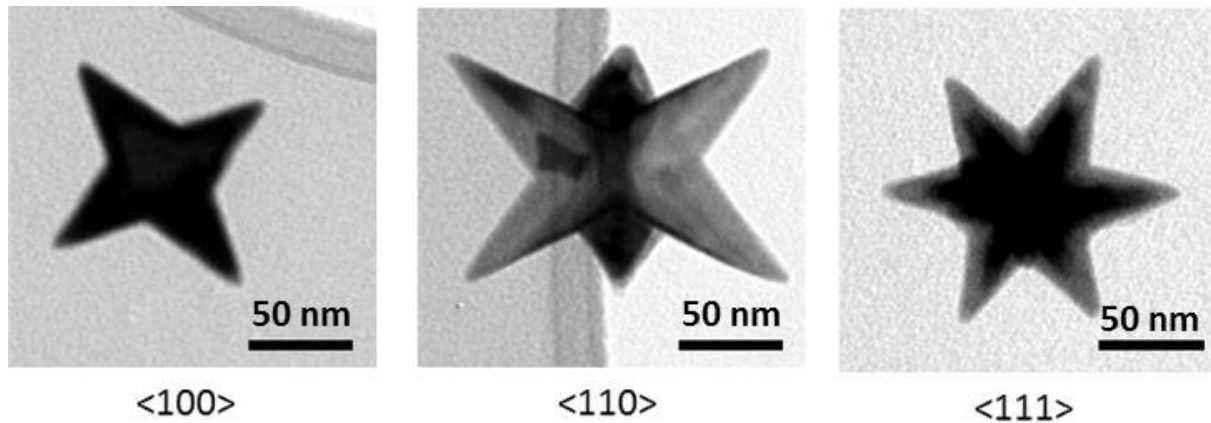


Figure V.18: Images TEM représentant les trois groupes d'octapodes selon leurs orientations, barre d'échelle à 50 nm

Il est important de noter que les octapodes étudiés en holographie électronique possèdent une histoire magnétique. En effet, la grille de microscopie a préalablement été observée en microscopie conventionnelle pour repérer les octapodes. Lors de ce repérage, les octapodes ont été soumis au champ magnétique de la lentille objective (1 à 2 T). Ce champ est parallèle au faisceau électronique, i.e. perpendiculaire au plan de l'image. De ce fait, les simulations ont été réalisées en appliquant un champ de 1,5 T selon l'axe z, pour reproduire cette histoire magnétique et les configurations magnétiques sont calculées à rémanence.

3.3.1 Direction $\langle 100 \rangle$

L'observation de trois octapodes selon la projection $\langle 100 \rangle$, n'a révélé aucun déphasage magnétique. Deux explications sont alors possibles. Selon la première explication, aucune composante de l'induction magnétique n'est présente dans le plan d'observation. L'induction magnétique est donc parallèle au faisceau d'électrons. La seconde explication est que les différentes composantes de l'induction dans le plan se compensent. En effet, nous observons une projection, c'est-à-dire que nous observons la somme sur l'épaisseur traversée par le faisceau électronique de toutes les contributions dans le plan. Il est donc possible que les moments magnétiques soient orientés dans un sens dans la partie supérieure de l'octapode et dans le sens inverse dans la partie inférieure. La somme sera nulle et nous n'observerons pas de déphasage magnétique.

Afin de valider l'une ou l'autre des explications, nous nous intéressons aux résultats des simulations magnétiques. Les dimensions de l'octapode utilisé pour les simulations sont

88 nm de côté et 130 nm selon les diagonales (cf. Annexe 11). La Figure V.19 présente la représentation 3D de l'induction magnétique et l'organisation des moments magnétiques au sein de l'octapode. Les moments magnétiques ont une composante suivant l'axe z, parallèle à la direction du champ induit par la lentille objective durant le repérage.

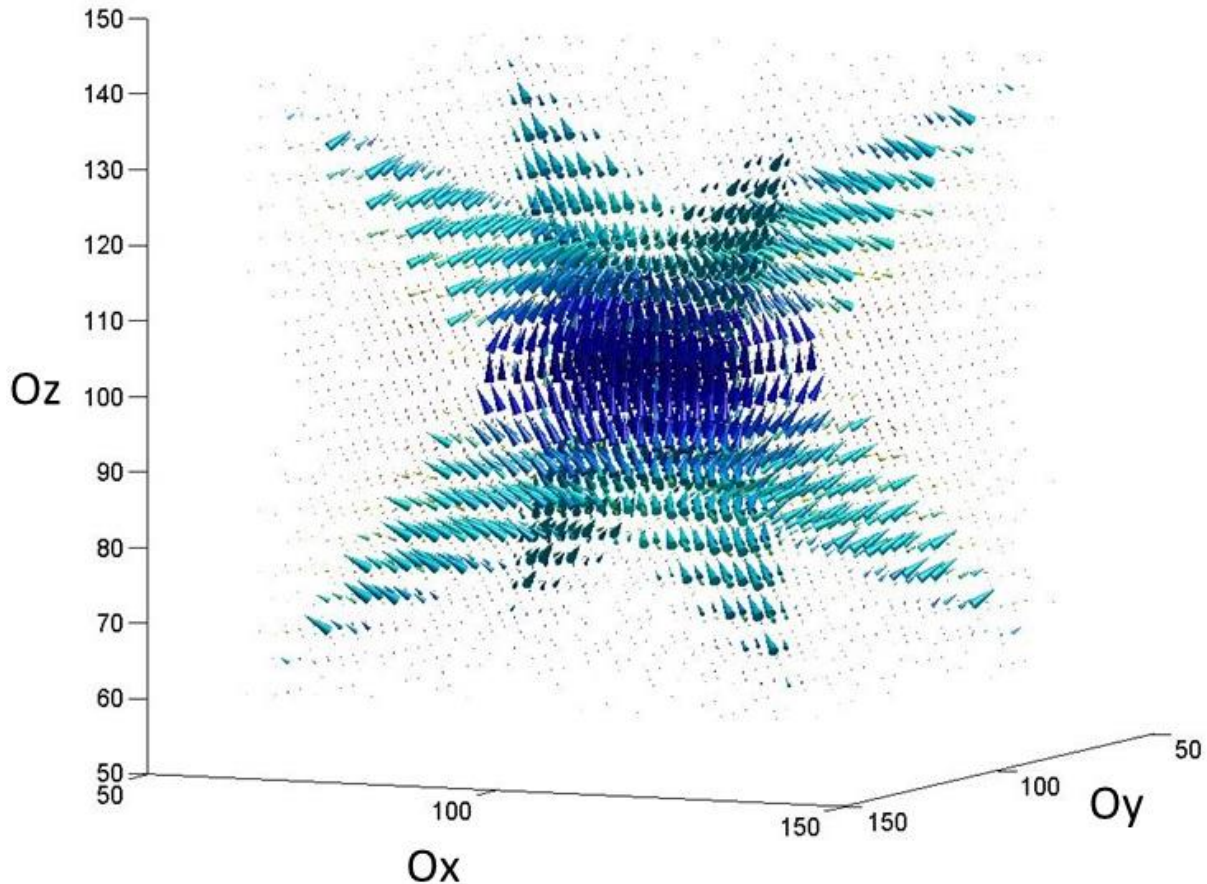


Figure V.19 : Représentation 3D de l'induction magnétique de l'octapode

La Figure V.20a représente une vue du dessus de l'octapode, i.e. selon l'axe z, des composantes des moments magnétiques dans le plan (yx). Nous remarquons que les composantes de sens opposé se superposent et donc se compensent. La Figure V.20b révèle l'absence de composantes de l'induction dans le plan. Ceci est en accord avec les observations expérimentales et permet de valider la simulation. L'absence de composantes de l'induction magnétique dans le plan est donc due à une compensation des moments lors de la somme suivant z et à la présence de moment colinéaire aux faisceaux d'électrons.

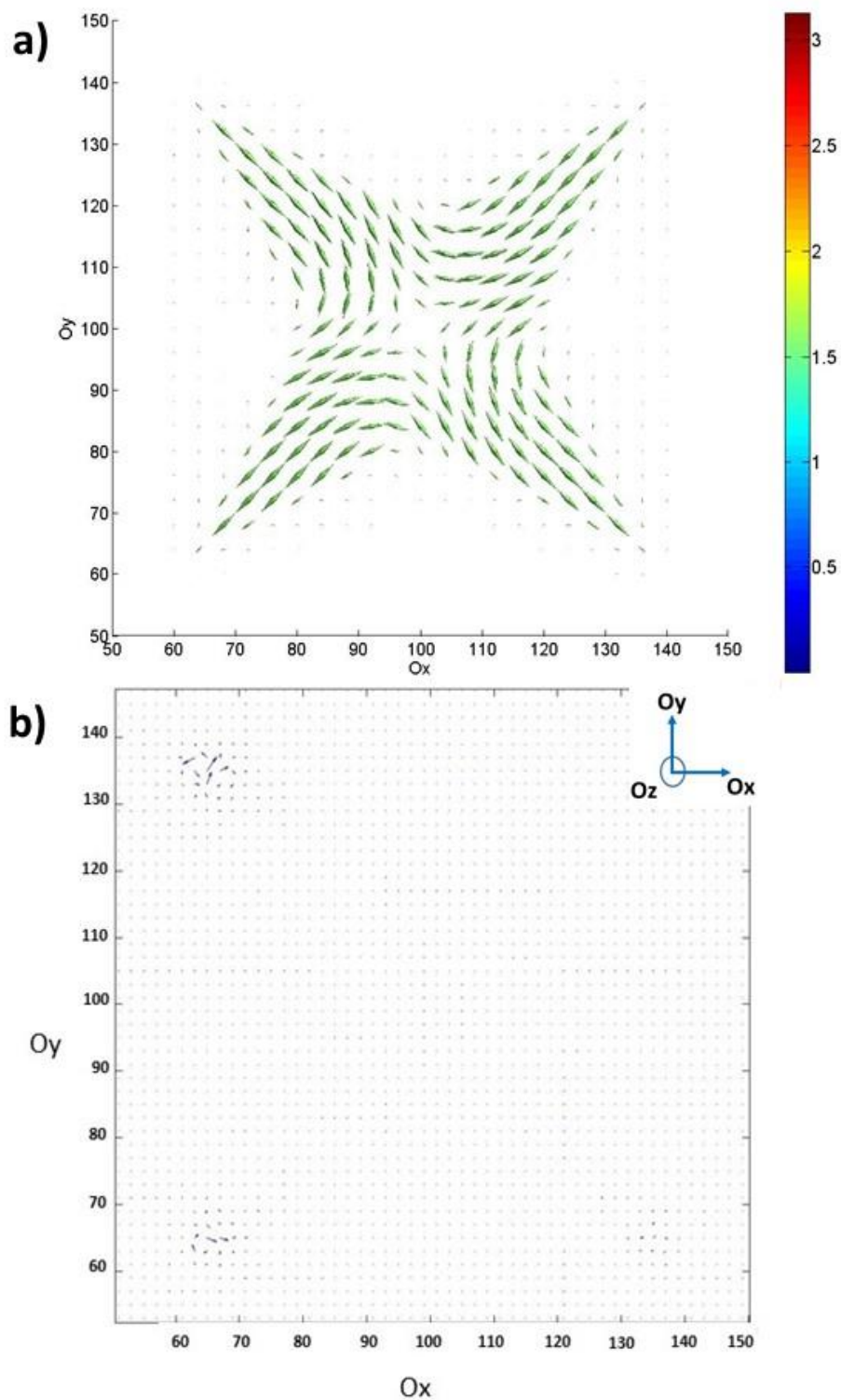


Figure V.20: Simulations micro-magnétiques de l'octapode selon l'orientation $\langle 100 \rangle$ a) vue du dessus de l'octapode, i.e. selon l'axe z , des composante des moments magnétiques dans le plan (yx) et b) cartographie 2D de l'induction simulée. La légende colorimétrique indique l'angle en radian entre les moments magnétiques et l'axe z .

3.3.1 Direction $\langle 110 \rangle$

La Figure V.21 présente les images d'amplitude et de phase après traitement. Nous remarquons que la cartographie des lignes d'induction dans le plan ressemble à un dipôle magnétique. En effet, les lignes d'induction sortent d'une face, pour rentrer par la face opposée comme pour un aimant.

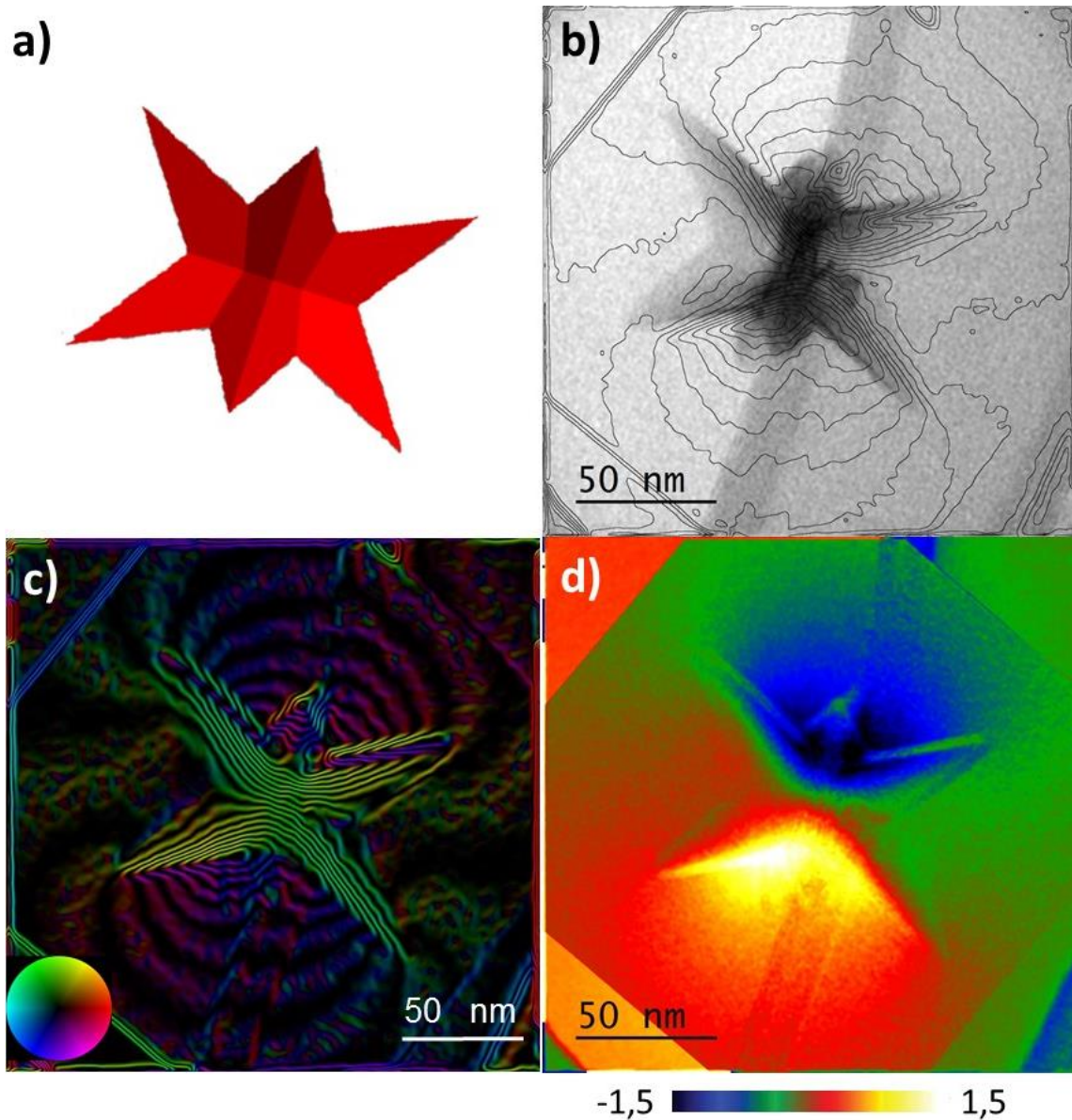


Figure V.21: Octapode selon la direction $\langle 110 \rangle$ a) modèle 2D de l'octapode, b) image de l'amplitude et des lignes d'induction, c) cartographie de l'induction magnétique dans le plan, le code couleur indique la direction des vecteurs d'induction et d) image de phase magnétique.

3.3.2 Direction $\langle 111 \rangle$

La Figure V.22 montre les images d'amplitude et de phase après traitement. L'image de phase magnétique indique que les moments magnétiques sont colinéaires aux bras. D'après la cartographie des lignes d'induction, les bras sont couplés deux à deux, l'induction semble sortir de l'un pour rentrer dans l'autre.

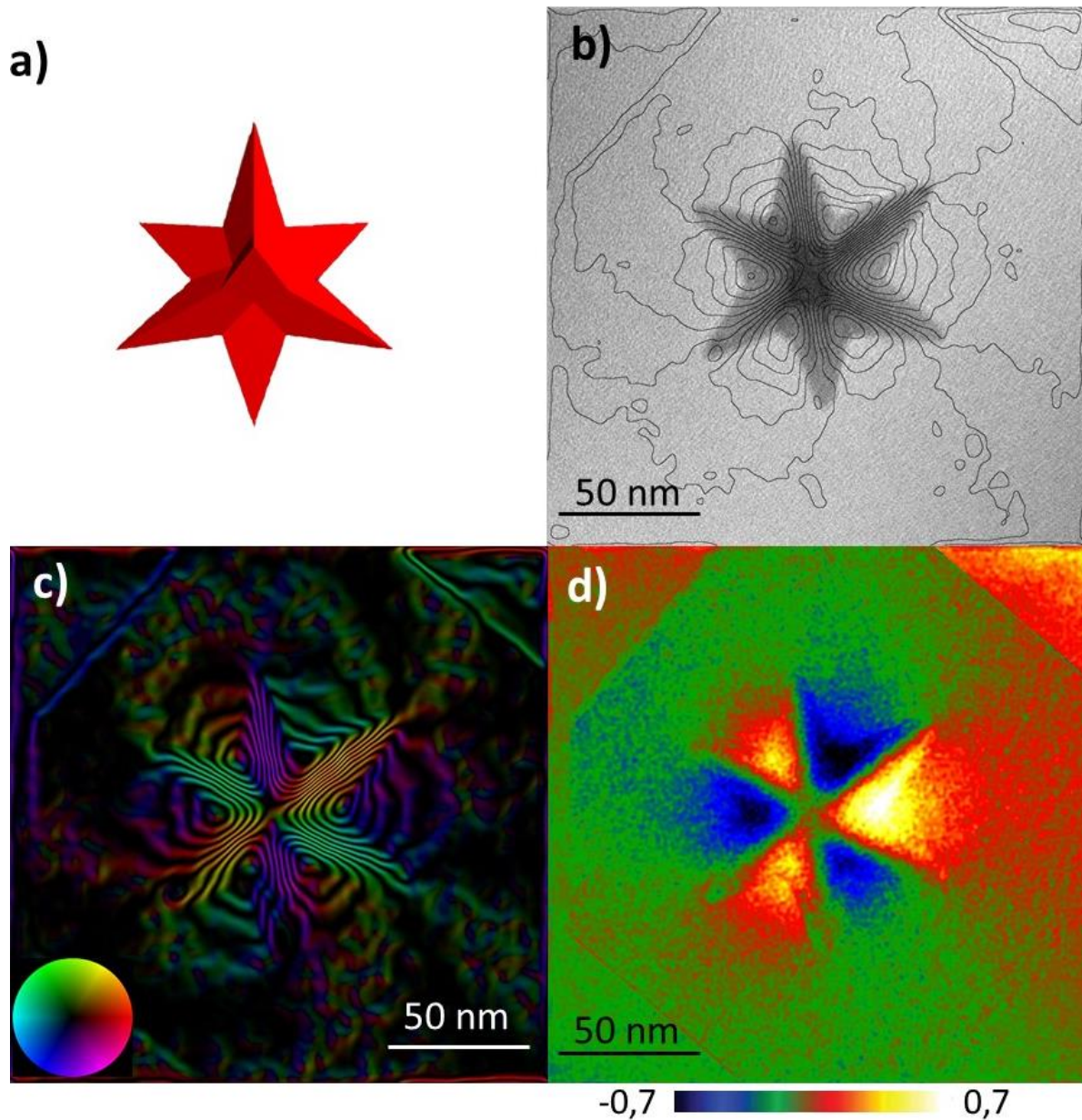


Figure V.22: Octapode selon la direction $\langle 111 \rangle$ a) modèle 2D de l'octapode, b) image de l'amplitude et des lignes d'induction, c) cartographie de l'induction magnétique dans le plan, le code couleur indique la direction des vecteurs d'induction et d) image de phase magnétique

Des simulations micro-magnétiques sur les orientations $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ sont actuellement en cours de réalisation. Elles permettront de comprendre la configuration magnétique 3D des octapodes. Notons qu'une telle étude, combinant simulations micromagnétiques et holographies électroniques sur des objets 3D complexes constitue une première.

4 Conclusion

L'ajustement des rapports de précurseurs et de ligands permet, pour la première fois, la formation d'octapodes de FeCo monocristallins de structure c.c.. A la suite d'un suivi cinétique de la réaction, nous avons démontré que leur mécanisme de formation est complexe et combine probablement des mécanismes de surcroissance et de corrosion.

Les premières images d'holographie magnétique, obtenues sur les octapodes, sont saisissantes. Des configurations complexes, que des simulations micromagnétiques vont tacher d'éclaircir, semblent être en effet observées dans ces objets 3D complexes.

Références bibliographiques

Atmane 2014: K. A. Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, et G. Viau, « Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back », *Nanoscale*, vol. 6, n° 5, p. 2682, 2014.

Cheong 2009 : S. Cheong, J. Watt, B. Ingham, M. F. Toney, et R. D. Tilley, « In Situ and Ex Situ Studies of Platinum Nanocrystals: Growth and Evolution in Solution », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 40, p. 14590-14595, oct. 2009.

Chou 2009: S.-W. Chou, C.-L. Zhu, S. Neeleshwar, C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, et C.-C. Chen, « Controlled Growth and Magnetic Property of FePt Nanostructure: Cuboctahedron, Octapod, Truncated Cube, and Cube », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 20, p. 4955-4961, oct. 2009.

Douglas 2014: F. J. Douglas, D. A. MacLaren, F. Tuna, W. M. Holmes, C. C. Berry, et M. Murrie, « Formation of octapod MnO nanoparticles with enhanced magnetic properties through kinetically-controlled thermal decomposition of polynuclear manganese complexes », *Nanoscale*, vol. 6, n° 1, p. 172-176, 2014.

Gatel 2015 : C. Gatel, F. J. Bonilla, A. Meffre, E. Snoeck, B. Warot-Fonrose, B. Chaudret, L.-M. Lacroix, et T. Blon, « Size-Specific Spin Configurations in Single Iron Nanomagnet: From Flower to Exotic Vortices », *Nano Lett.*, p. 151002080211009, oct. 2015.

He 2014 : R. He, Y.-C. Wang, X. Wang, Z. Wang, G. Liu, W. Zhou, L. Wen, Q. Li, X. Wang, X. Chen, J. Zeng, et J. G. Hou, « Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties », *Nat. Commun.*, vol. 5, juill. 2014.

Huang 2011 : X. Huang, Z. Zhao, J. Fan, Y. Tan, et N. Zheng, « Amine-Assisted Synthesis of Concave Polyhedral Platinum Nanocrystals Having {411} High-Index Facets », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 13, p. 4718-4721, avr. 2011.

Khan 2016 : M. U. Khan, L. Wang, Z. Liu, Z. Gao, S. Wang, H. Li, W. Zhang, M. Wang, Z. Wang, C. Ma, et J. Zeng, « Pt₃ Co Octapods as Superior Catalysts of CO₂ Hydrogenation », *Angew. Chem. Int. Ed.*, mai 2016.

Lacroix 2008 thèse: Lise-Marie Lacroix, Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée. Nanophysique, INSA Toulouse, 2008

Lacroix 2012 : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, F. Hue, C. Gatel, T. Blon, R. P. Tan, J. Carrey, B. Warot-Fonrose, et B. Chaudret, « Stabilizing Vortices in Interacting Nano-Objects: A Chemical Approach », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 3245-3250, juin 2012.

Lee 2013 : P.-Y. Lee, H.-S. Teng, et C.-S. Yeh, « Preparation of superparamagnetic Mn_xFe_{1-x}O nanoparticles from low-index-facet cubes to high-index-facet concave structures and their catalytic performance in aqueous solution », *Nanoscale*, vol. 5, n° 16, p. 7558, 2013.

OOMMF-NIST : OOMMF User's Guide, Version 1.0 M. J. Donahue and, D. G. Porter Interagency Report ISTIR 6376, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (Sept 1999).

Rave 1998 : W. Rave, K. Fabian, A. J. Hubert, « Magnetic states of small cubic nanoparticles with uniaxial anisotropy », *J. Magn. Magn. Mater.*, 190, 332–348, 1998

Ren 2007 : J. Ren et R. D. Tilley, « Preparation, Self-Assembly, and Mechanistic Study of Highly Monodispersed Nanocubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 11, p. 3287-3291, mars 2007.

Thomas 2008 : J. M. Thomas, E. T. Simpson, T. Kasama, et R. E. Dunin-Borkowski, « Electron Holography for the Study of Magnetic Nanomaterials », *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, n° 5, p. 665-674, mai 2008.

Wang 2015 : Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong, et H. Chen, « Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 7, p. 2022-2051, févr. 2015.

Wang 2015b : L.-B. Wang, Y.-C. Wang, H.-Y. Guo, J.-L. Huang, Y.-L. Zhao, Q.-Y. Liu, X. Wu, et J. Zeng, « Au-Pd Alloy Octapods with High Electrocatalytic Activity for the Oxidation of Formic Acid », *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 32, n° 3, p. 295-300, mars 2015.

Watt 2013 : J. Watt, S. Cheong, et R. D. Tilley, « How to control the shape of metal nanostructures in organic solution phase synthesis for plasmonics and catalysis », *Nano Today*, vol. 8, n° 2, p. 198-215, avr. 2013.

Xia 2013 : B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang, et X. W. D. Lou, « Highly Concave Platinum Nanoframes with High-Index Facets and Enhanced Electrocatalytic Properties », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 47, p. 12337-12340, nov. 2013.

Xie 2015 : X. Xie, G. Gao, Z. Pan, T. Wang, X. Meng, et L. Cai, « Large-Scale Synthesis of Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets for Sustainable Enhanced Catalytic Performance », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8515, févr. 2015.

Ye 2015 : E. Ye, M. D. Regulacio, S.-Y. Zhang, X. J. Loh, et M.-Y. Han, « Anisotropically branched metal nanostructures », *Chem Soc Rev*, vol. 44, n° 17, p. 6001-6017, 2015.

Zhang 2011 : H. Zhang, W. Li, M. Jin, J. Zeng, T. Yu, D. Yang, et Y. Xia, « Controlling the Morphology of Rhodium Nanocrystals by Manipulating the Growth Kinetics with a Syringe Pump », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 2, p. 898-903, févr. 2011.

Zhang 2012 : H. Zhang, M. Jin, et Y. Xia, « Noble-Metal Nanocrystals with Concave Surfaces: Synthesis and Applications », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 31, p. 7656-7673, juill. 2012.

Zhang 2013 : L.-F. Zhang, S.-L. Zhong, et A.-W. Xu, « Highly Branched Concave Au/Pd Bimetallic Nanocrystals with Superior Electrocatalytic Activity and Highly Efficient SERS Enhancement », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 2, p. 645-649, janv. 2013.

Zhao 2013 : Z. Zhao, Z. Zhou, J. Bao, Z. Wang, J. Hu, X. Chi, K. Ni, R. Wang, X. Chen, Z. Chen, et J. Gao, « Octapod iron oxide nanoparticles as high-performance T2 contrast agents for magnetic resonance imaging », *Nat. Commun.*, vol. 4, août 2013.

Conclusion Générale

Nous venons de présenter une étude portant sur la synthèse de nanoparticules de FeCo et leur intégration sur les inductances de filtres à mode commun. Pour rappel, les objectifs fixés étaient : le développement d'une synthèse de nanoparticules de FeCo, la mise en forme de ces dernières dans un matériau composite et l'intégration de ce matériau sur les inductances planaires de filtres à mode commun. Cette intégration devait permettre une augmentation significative des propriétés des filtres jusqu'à des fréquences de l'ordre du GHz.

✓ Nous avons développé une nouvelle synthèse de nanoparticules de FeCo, basée sur la co-décomposition d'un amidure de fer et d'un amidure de cobalt, en présence d'un couple de ligands acide/amine, à 150 °C sous 3 bars de dihydrogène. Les nanoparticules ainsi obtenues sont monodisperses en taille et possèdent la structure cristalline de l'alliage FeCo, leur permettant ainsi d'avoir des propriétés magnétiques proche du massif et ce, sans aucun traitement thermique post-synthèse.

✓ Au travers du ratio de précurseurs, de la concentration en ligands acide et de la nature de ce dernier, nous contrôlons la taille (2-80 nm), la forme (sphères, cubes, octaèdres tronqués et octapodes) et la composition ($50 < \text{Fe \%} < 70$) des nanoparticules. Ainsi, pour un ratio Fe/Co : 1/1, le ratio de ligands 3AP/4HDA permet d'obtenir des cubes entre 7 et 8 nm, tandis que le ratio de ligands 3HDAHCl/4HDA conduit à des octaèdres tronqués de 11 nm.

✓ Nous avons prouvé, via une étude approfondie combinant EELS, spectroscopie Mössbauer, RMN du ^{59}Co en champ nul et DRX en condition anormale, que la nature du ligand acide avait un impact sur la structure de l'alliage FeCo. Ainsi, l'utilisation du ligand AP mène à la formation d'un alliage désordonné, présentant un gradient de concentration entre le cœur et la surface. L'utilisation du ligand HDAHCl permet de stabiliser la phase FeCo ordonnée B2 au sein des nanoparticules, ce malgré la présence d'un gradient de concentration. La stabilisation de la phase ordonnée constitue un résultat unique pour des nanoparticules obtenues par voie chimique.

Afin d'augmenter significativement les performances des filtres lors de l'intégration, nous avons envisagé une architecture sandwich, combinant deux types de matériaux composites.

✓ Un protocole d'imprégnation de substrat de silicium mésoporeux, par une solution colloïdale chauffée de nanoparticules de 7-8 nm (AP/HDA), permet un remplissage effectif sur les 18 μm de profondeur des pores. Des taux de remplissage de 10 g.m^{-2} sont obtenus en itérant l'imprégnation.

✓ Des pastilles autosupportées de résine époxy chargée de nanoparticules, présentant une fraction massique pouvant atteindre 60 %, ont été préparées. La résine époxy permet d'assurer une bonne dispersion des nanoparticules et s'avère une barrière efficace contre la diffusion de l'oxygène. Les particules magnétiques conservent leurs propriétés, même après plus de 60 jours d'exposition à l'air.

✓ Nous avons réalisé l'intégration de résine chargée à 30 % massique sur des filtres à mode commun par deux approches : par pastille reportée et par dépôt direct. Une telle intégration a permis une augmentation des valeurs d'inductance de 15 % en moyenne. En revanche, il n'y a pas eu d'effet significatif sur la réponse en fréquence des filtres à mode commun.

Enfin, en ajustant les paramètres de synthèse avec le ligand AP, nous avons obtenu des octapodes de FeCo. Leur structure 3D originale a pu être caractérisée par tomographie électronique. Ces octapodes présentent la structure cristalline de l'alliage FeCo, ainsi que des propriétés magnétiques proches de celle de l'alliage massif. Un suivi cinétique de la réaction a permis de révéler un mécanisme complexe de formation, faisant intervenir des étapes de surcroissance et de corrosion des faces. Nous avons également commencé une étude de la configuration magnétique de ces objets, combinant holographie électronique et simulations magnétiques. Une telle étude sur des objets 3D complexes est une première.

Inscrit dans le contexte du projet TOURS 2015, ces travaux de recherche ont donc permis de mettre à jour une nouvelle synthèse de nanoparticules de FeCo. Les nanoparticules ainsi obtenues peuvent être utilisées dans d'autres thématiques que l'intégration sur des inductances. Par exemple, elles ont déjà été combinées avec des nanoparticules de FePt pour la réalisation de « spring magnet », dans le cadre de la thèse de Marc Pousthomis [Pousthomis 2016]. De plus, ces travaux ont permis d'apporter de nouvelles connaissances à l'équipe NCO, concernant la formation de matériaux composites à base de nanoparticules. En effet, les protocoles développés pourront être mis à profit pour d'autres types de nanoparticules. Cependant, malgré des avancées significatives quant à l'intégration de nanoparticules FeCo sur des inductances, les travaux doivent être poursuivis

pour atteindre tous les objectifs du projet. Mathieu Lepesant, post-doctorant recruté dans le cadre du Projet TOURS 2015, est actuellement en charge de l'intégration des particules sur inductances.

➤ Afin d'évaluer la viabilité de la méthode de remplissage des pores de silicium mésoporeux par une solution colloïdale d'imprégnation, l'imprégnation de substrat avec inductances intégrées doit être réalisé. Des mesures d'inductances permettront alors de valider notre approche. Enfin, l'intégration sur les filtres à mode commun de résine époxy chargée à 60 % permettrait de dépasser les 15 % d'augmentation des valeurs d'inductances.

Parallèlement, des premiers tests de formation de matériaux composites à base de nanoparticules $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ doivent être effectués. En effet, ces nanoparticules présentent, certes une constante d'anisotropie magnétocristalline plus grande, mais surtout une aimantation à saturation plus élevée que les nanoparticules $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. Des mesures d'inductances permettraient ensuite de sélectionner les nanoparticules présentant les meilleurs résultats.

Enfin, après validation des deux matériaux composites et du choix des nanoparticules, ils seront intégrés selon une architecture sandwich sur des filtres à mode commun.

➤ Durant ces travaux de thèse, nous avons également pu soulever des questions fondamentales. En effet, il semble que la stabilisation de la phase B2 au sein des nanoparticules nécessite le contrôle de la réactivité des espèces en solution, notamment via le choix de la fonction acide des ligands et l'agent réducteur. Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux comprendre la formation des nanoparticules de FeCo et la stabilisation de la phase B2. En parallèle, nous pouvons travailler sur l'homogénéité des nanoparticules obtenues via le couple de ligand HDAHCl/HDA. En effet, la faible solubilité du ligand HDAHCl entraîne la formation de trois types de nanoparticules. Nous pouvons donc envisager de réaliser la réaction avec un solvant plus polaire, comme l'anisole, de façon à obtenir des nanoparticules homogènes présentant la phase B2. Un tel système pourrait alors être transposé à d'autres alliages tels que le FeNi et le FePt, qui possèdent une phase ordonnée L1_0 avec des propriétés magnétiques très intéressantes, mais accessible seulement après un recuit.

Travaux effectués dans le cadre de TOURS 2015, projet soutenu par le Programme de l'économie numérique des Investissements d'Avenir.

Pousthomis 2016 : Marc Pousthomis. De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nano-structurés : une approche pour des aimants permanents sans terre rare. Nanophysique. Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2016. Français.

Partie expérimentale

Sommaire Partie Expérimentale :

1	Généralités.....	6
1.1	Conditionnement verrerie	6
1.2	Gaz utilisés.....	6
1.3	Origine des réactifs.....	6
2	Techniques de caractérisation	8
2.1	Microscopie électronique	8
2.2	Analyse structurale	10
2.3	Mesures magnétiques	12
2.4	Analyse thermogravimétriques	12
2.5	Analyse élémentaire	12
3	Synthèse	13
3.1	Ligand HDAHCl	13
3.2	Nanoparticules avec AP/HDA (AP-50).....	13
3.3	Nanoparticules avec HDAHCl/HDA (HDAHCl-50).....	14
3.4	Octapodes de FeCo	17
4	Formation des matériaux composite	18
4.1	Substrat de silicium mésoporeux	18
4.2	Résine époxy.....	19

1 Généralités

1.1 Conditionnement verrerie

Les précurseurs métalliques utilisés, ainsi que les nanoparticules de FeCo synthétisées sont très sensibles à l'oxydation et requièrent des conditions de manipulations drastiques. Toute la verrerie (bouteilles Fisher-Porter, flacons et piluliers, etc.) est donc lavée dans un bain acide d'HCl, puis dans un bain de KOH, afin d'éliminer toutes traces de composés organiques et métalliques. De plus, l'eau étant une des sources possibles d'oxydation, toute la verrerie est ensuite séchée dans une étuve à 105 °C, pendant une nuit, avant d'être pompée sous vide dans le sas d'entrée de la boîte à gants.

1.2 Gaz utilisés

L'argon est commercialisé par Air Liquide. Il est utilisé sans purification préalable dans les circuits de rampe à vide, mais est purifié par passage au travers d'un piège à tamis moléculaire, puis d'un piège au charbon actif pour son utilisation en boîte à gants. Le dihydrogène est produit par électrolyse de l'eau, par un hydrogénateur (Domnick Hunter, > 99,999 %). Le gaz réducteur utilisé pour le suivi DRX du recuit des nanoparticules est commercialisé par Air Liquide ($H_2 = 5,0053003\%$ et $N_2 = 94,9946997\%$).

1.3 Origine des réactifs

1.3.1 Solvants

Les solvants utilisés pour la synthèse et le lavage des nanoparticules sont prélevés via un purificateur de solvants PureSolv-MD (multiple Dispensing System)-7" d'Innovative Technology. Le solvant passe au travers de colonnes contenant un desséchant et sont anhydres. Ils sont ensuite dégazés par congélation et stockés en boîte à gants ou utilisés directement.

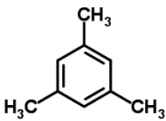
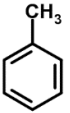
Nom	Formules	Fournisseur	Pureté (%)	T _{éb} (°C)	T _{fus} (°C)	Stockage
Mésytilène		Fluka	> 98	166	-45	BG
Toluène		Fisher Chemical	> 99	111	-93	BG
Tétrahydrofurane (THF)		Fluka	> 99	66	-108	BG
Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	VWR Prolabo	> 99	36	-130	Utilisation direct

Tableau E.1 : Récapitulatifs des différents solvants utilisés avec T_{éb} la température d'ébullition, T_{fus} la température de fusion et BG la boîte à gants

1.3.2 Précurseurs métalliques

Les amidures de fer [Fe(N(Si(CH₃)₃)₂)₂]₂ et de cobalt Co(N(Si(CH₃)₃)₂)₂THF sont achetés à la société Nanomeps, en ampoules scellées de 5 g et utilisés sans purification. Ils sont stockés en boîte à gants.

Métal	Nom	Formule	Fournisseur	M _w (g.mol ⁻¹)
Fe	Amidure de fer (II)	[Fe(N(Si(CH ₃) ₃) ₂) ₂] ₂	Nanomeps	752.4
Co	Amidure de cobalt (II)	Co(N(Si(CH ₃) ₃) ₂) ₂ , THF	Nanomeps	451.8

Tableau E.2 : Précurseurs de fer et de cobalt utilisés, avec M_w la masse molaire

1.3.3 Produits organiques

Les produits organiques ont été utilisés sans purification. L'acide palmitique et l'hexadécylamine sont stockés en boîtes à gants. La solution d'acide chlorhydrique est stockée dans un congélateur, hors boîte à gants. Les autres produits sont stockés dans une armoire.

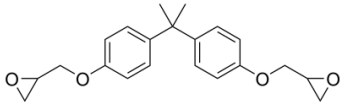
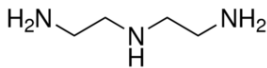
Type	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté (%)	M _w (g.mol ⁻¹)
Acides	Solution d'acide chlorhydrique dans le diéthyle éther	HCl, Et ₂ O	Sigma Aldrich		C = 1 M
	Acide palmitique	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Sigma Aldrich	>99	256.46
Amine	Hexadécylamine	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂	Sigma Aldrich	>99	241.46
	Polydiméthylsiloxane (PDMS)	-[O-Si(CH ₃) ₂] _n -	Dow corning	/	/
Résines et polymères	Bisphénol A diglycidyl éther		Sigma Aldrich	/	340,42
	Diéthylène triamine		Sigma Aldrich	/	103,2
	Araldite LY5052	/	DilFrance	/	/
	Aradur5052	/	DilFrance	/	/
	Tétracosane	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ CH ₃	Sigma Aldrich	/	338,65

Tableau E.3: Différents produits organiques utilisés, avec M_w la masse molaire et C la concentration

2 Techniques de caractérisation

2.1 Microscopie électronique

2.1.1 Appareillages

Pour les différentes analyses, les microscopes de la plate-forme de microscopie Raymond Castaing, du CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) et de l'INA (Insitut des Nanosciences d'Aragon à Saragosse) ont été utilisés avec la collaboration de Cécile Marcelot, Bénédicte Warot-Fonrose, Christophe Gatel, Raul Arenal, Simon Cayez, Lucien Datas et Vincent Collière.

Technique	Appareillages	Tension accélératrice	Cathode
TEM	JEOL JEM 1400	120 kV	Tungstène
	JEOL JEM 1011	100 kV	Tungstène
HRTEM	JEOL-2100F	200 kV	Tungstène
	FEI Tecnai-F20	200 kV	FEG
EELS	JEM-ARM200F	200 kV	FEG
	FEI Titan	200 kV	FEG
Holographie	Hitachi HF3300	300 kV	FEG
SEM	JEOL 7800F	15 kV	FEG

Tableau E.4 : Caractéristiques des microscopes utilisés

2.1.2 Préparation des échantillons

Les grilles de microscopie conventionnelle sont réalisées hors boîte à gant. Après lavage des nanoparticules, 4 gouttes de la solution finale de nanoparticules sont prélevées et diluées dans 1 mL de toluène. La solution résultante est ensuite dispersée aux ultrasons pendant 2 min, puis 3 gouttes sont déposées sur la surface d'une grille de cuivre face membrane carbone. Afin d'éliminer les espèces volatiles, les grilles sont ensuite tirées sous vide secondaire (2.10^{-5} mbar) à l'aide d'une turbo pompe pendant 4 h minimum.

Les grilles de microscopies pour les observations HRTEM ou analyses EELS sont préparées en boîte à gants et sont séchées par un vide secondaire (2.10^{-5} mbar) sans exposition à l'air, grâce à un dispositif étanche élaboré au laboratoire.

Pour les échantillons SEM, une solution de nanoparticules dans le pentane est dispersée pendant 2 min aux ultrasons. 5 gouttes sont ensuite déposées sur un scotch carbone collé sur un plot. Afin d'éliminer les espèces volatiles, les plots sont ensuite tirés sous vide secondaire (2.10^{-5} mbar) à l'aide d'une turbo pompe pendant 4 h minimum. Finalement, un aimant est passé au-dessus de la surface pour éliminer d'éventuels agrégats de nanoparticules. Des spectres sont enregistrés sur différentes zones de l'échantillon afin de parer à d'éventuels problèmes d'homogénéité. La composition donnée est une moyenne des différents spectres enregistrés. La quantification des éléments est réalisée via la méthode PBZAF.

2.2 Analyse structurale

2.2.1 Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un Empyrean Panalytical avec une source au Co ($K\alpha$: 1,789 Å et 6,9 keV). La tension de travail est de 45 kV et le courant de 35 mA.

Pour les analyses à température ambiante, les échantillons sont réalisés en boîte à gants, pour éviter l'oxydation des nanoparticules. La poudre sèche de nanoparticules est étalée entre deux feuilles de kapton et l'étanchéité entre ces deux feuilles est assurée par de la graisse à vide.

Pour le suivi in situ en température sous atmosphère réductrice (5 % H_2 et 95 % N_2), une chambre pressurisable, spécialement conçue pour résister aux atmosphères réductrices et corrosives, est utilisée. La poudre est sortie de la boîte à gants juste avant l'analyse et introduite dans la chambre. Cette chambre est ensuite purgée par trois cycles vide/gaz, puis mise sous 1 bar de gaz réducteur.

Les références des fiches JCPDS utilisées pour l'identification des phases cristallines sont 00-044-1433 pour le FeCo et 00-007-0007 pour NH_4Cl .

Calcul des tailles de cristallites. La largeur des pics de diffraction permet d'accéder à plusieurs informations. En effet, elle est déterminée par deux contributions : la taille des cristallites et les micro-déformations. Ces dernières ont pour origine des distorsions cristallines générées par des défauts cristallins ou par des fluctuations locales de composition, provoquant des variations locales de distances réticulaires. Dans un alliage tel que le FeCo, elles peuvent donc avoir un impact significatif sur l'élargissement des pics de diffraction. Quant à la taille de cristallites, elle représente la longueur de cohérence de domaines cristallins selon une direction cristallographique. La détermination des contributions des micro-déformations et de la taille de cristallites est effectuée par déconvolution du pic de diffraction ou en utilisant la méthode du diagramme de Williamson-Hall. Dans nos conditions d'acquisitions, l'application de la méthode Williamson-Hall est difficile. Nous avons donc supposé que l'impact des micro-déformations est négligeable. Nous pouvons alors approximer la taille moyenne de cristallites des nanoparticules (L) en appliquant la formule de Scherer sur le pic (110). Cette dernière est donnée par :

$$L = \frac{0,9\lambda}{B_{Cor}\cos(\theta)} \quad (Eq\ 1)$$

où L est la taille moyenne de cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X utilisés, θ la moitié de la position du pic de diffraction et B_{Cor} la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de

diffraction corrigée. Cette correction est réalisée en déduisant l'élargissement des pics dû au dispositif instrumental par la méthode des moindres carrés.

2.2.2 Mössbauer

Les mesures ont été réalisées au LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), sur un spectromètre conventionnel WISSEL en collaboration avec Jean-François Meunier. La source est constituée de ^{57}Co dans une matrice de rhodium. Les mesures à 4 K sont réalisées en utilisant un cryostat Janis rempli d'hélium liquide.

En boîte à gants, 30 mg de poudre sont introduits dans une capsule. Celle-ci doit être bien répartie sur toute la surface et homogène. L'étanchéité est assurée par de la graisse à vide entre les deux parties de la capsule.

2.2.3 RMN du ^{59}Co en champ nul

Les analyses ont été réalisées à l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg) en collaboration avec Yooleemi Shin et Christian Meny, sur un spectromètre non commercial. L'intégration d'écho de spin est enregistré avec un spectromètre RMN pulsé à large bande avec détection de phases et balayage en fréquence automatique (durée de pulse : 5 μs , pause : 3 μs). Les mesures ont été effectuées à 2 K par pompage d'un cryostat double enveloppe azote liquide/hélium liquide.

Les tubes RMN utilisés ont une longueur de 2,5 cm et un diamètre de 3 mm. La préparation de ces tubes est réalisée en boîte à gants : environ 15 mg de poudre sont cernées entre deux points de graisse à vide (cf. Figure E.1). Le tube est ensuite scellé avec de l'araldite.

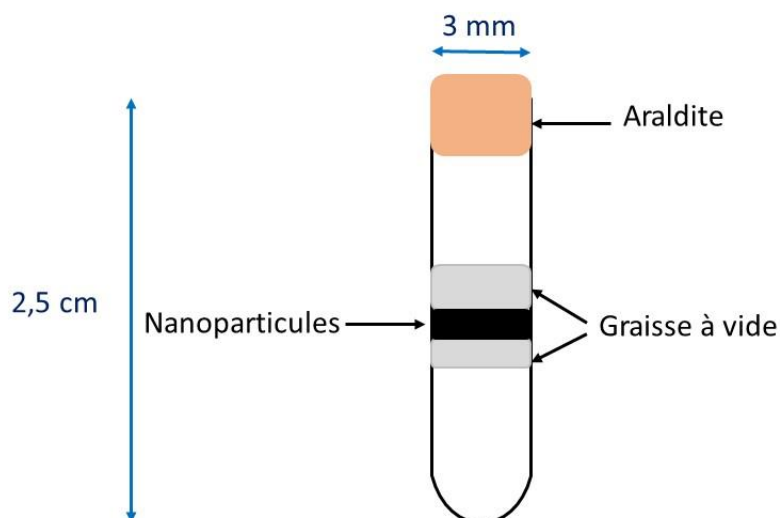


Figure E.1 : Représentation schématique de la préparation d'un tube RMN

2.3 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques à 300 K et 5 K ont été effectuées sur un PPMS evercool II (Physical Properties Measurement System) en mode VSM (Vibrating Sample Magnetometer) de la marque Quantum Design.

L'ensemble des échantillons a été réalisé en boîte à gants. Pour les échantillons sur poudre, deux méthodes de préparation ont été utilisées. La première consiste à peser la poudre (5 à 10 mg) dans une capsule VSM, puis de la refermer par un point de graisse. La deuxième méthode a pour but de disperser les nanoparticules dans du tétracosane, afin d'éviter le mouvement des nanoparticules sous le champ magnétique. Pour ce faire, une solution de nanoparticules et de tétracosane avec un rapport massique de 1/10 est préparée dans le THF. Le solvant est ensuite évaporé à la rampe à vide sous ultrasons. La poudre résultante est alors pesée dans la capsule VSM.

Pour les échantillons de silicium mésoporeux ou de pastilles de résine chargée, ces derniers sont collés sur une baguette en quartz à l'aide de scotch kapton.

L'aimantation à saturation des nanoparticules est déterminée par les mesures VSM et les teneurs métalliques issues des mesures ATG et ICP, selon l'équation :

$$M_s \text{ des nanoparticules de FeCo } (A.m^2.kg_{FeCo}^{-1}) = \frac{M_s(VSM)}{(masse \times \%_{FeCo})} \quad (Eq\ 2)$$

avec M_s (VSM) l'aimantation mesurée par VSM, masse et $\%_{FeCo}$ respectivement la masse introduite et la teneur métallique des nanoparticules de FeCo.

2.4 Analyse thermogravimétriques

Les mesures thermogravimétriques sont réalisées sur une balance de la marque Metler Toledo. Les échantillons sont analysés sous forme de poudre. En boîte à gant, 8 à 10 mg de poudre sont prélevés et conditionnés dans un pilulier pour le transport. La poudre est ensuite placée dans un creuset en alumine. La mesure est lancée directement après fermeture de la chambre, afin que la poudre soit exposée moins de 30 secondes à l'air.

2.5 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires de Fe et Co sont réalisées par ICP, au sein du laboratoire de microanalyse KOLBE. Les échantillons (environ 15 mg de poudre) sont préparés en boîte à gant et envoyés dans des piluliers sous argon.

Les analyses élémentaires C, H, N, sont réalisées par ICP au service de microanalyse du LCC. Les échantillons (environ 10 mg de poudre) sont préparés en boîte à gant et envoyés sous forme de poudre dans des piluliers sous argon.

3 Synthèse

3.1 Ligand HDAHCl

Le ligand acide HDAHCl est synthétisé selon le protocole décrit par Soulantika et al. [Soulantika 2003].

En boîte à gant, 3 g d'HDA sont pesés et introduits dans un ballon schlenk de 500 mL. 300 mL de pentane, prélevés au purificateur de solvants, sont ensuite canulés sous agitation. La solution devient trouble. Elle est homogénéisée sous agitation pendant 20 min. Puis, 17,5 mL (1,4 équivalents) d'une solution d'HCl dans de le diéthyle éther (1 mole/L) sont injectés à la seringue. La solution devient blanche laiteuse. Elle est ensuite maintenue sous agitation pendant 30 min, puis laissée décanter. Après décantation, un surnageant transparent légèrement trouble est visible. Ce dernier est éliminé à l'aide d'une canule. 200 mL de pentane, fraîchement prélevés au purificateur de solvants, sont canulés sous agitation. Après 30 min d'agitation, la solution est de nouveau laissée décanter. Cette opération de lavage est renouvelée deux fois. Après élimination du dernier surnageant, le solvant est évaporé à la rampe à vide. Le ballon réactionnel peut être placé dans un bain d'eau tiède afin de faciliter l'évaporation. Une poudre blanche est alors récupérée. Celle-ci est tirée sous vide à la rampe pendant 2h30. 3,1 g d'HDAHCl (masse molaire = 277,91 g/mol) sont ainsi obtenus pour un rendement de 90 %. Le ligand est ensuite stocké en boîte à gant.

Ce ligand est caractérisé par analyse élémentaire : C =69,2 %, H = 12,97 % et N = 5,0 %.

3.2 Nanoparticules avec AP/HDA (AP-50)

Nous présentons ici, le protocole de synthèse standard sur un volume réactionnel de 20 mL permettant d'obtenir des cubes de 7-8 nm monodisperses avec une composition $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$.



En boîte à gant, 386,3 mg d'HDA, 307,7 mg d'AP, 180,7 mg de $[\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2, \text{THF}]$ et 150,5 mg de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ sont pesés séparément dans un pilulier. 20 mL de mésitylène sont répartis entre les différents piluliers de la façon suivante :

- 5 mL dans le pilulier contenant HDA, solution légèrement trouble
- 10 mL dans le pilulier contenant AP, solution incolore
- 2,5 mL dans le pilulier contenant CoNSi, solution vert émeraude
- 2,5 mL dans le pilulier contenant FeNSi, solution vert clair

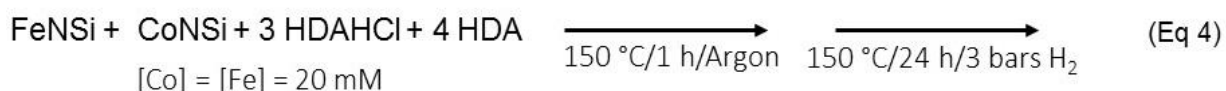
La solution de CoNSi est ajoutée à celle de FeNSi, la solution résultante est vert foncé. L'AP est ensuite ajouté. La solution passe alors de vert foncé à bleue. Cette dernière est homogénéisée par agitation magnétique pendant 5 min, puis l'HDA est ajouté. La solution devient violette, puis redevient bleue après quelques secondes. La solution finale est ensuite introduite dans une bouteille Fisher-Porter (FP) de 180 mL, préalablement lavée avec une solution de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ dans le mésitylène, puis rincée deux fois avec du mésitylène seul.

La FP est ensuite connectée à l'hydrogénateur et après trois cycles vide/ H_2 , son atmosphère d'argon est évacuée. La FP est ensuite mise sous 3 bars d' H_2 pendant 2 min avec une agitation vigoureuse. Durant la mise sous pression, la solution s'assombrie. La FP est ensuite plongée dans un bain d'huile à 150 °C. Après 48 h de réaction, elle est retirée du bain. La solution présente une couleur noire, caractéristique d'une solution colloïdale.

La FP est ensuite introduite en boîte à gant et la surpression d' H_2 évacuée. Les nanoparticules sont alors précipitées par un aimant et le surnageant est éliminé. Les nanoparticules sont alors lavées par 4 fois 10 mL de toluène. A chaque lavage, les nanoparticules sont précipitées à l'aide d'un aimant et le surnageant éliminé. Après l'élimination du dernier surnageant, une boue noire est obtenue et séchée en boîte à gant.

3.3 Nanoparticules avec HDAHCl/HDA (HDAHCl-50)

Nous présentons ici, le protocole de synthèse standard sur un volume réactionnel de 20 et 40 mL, permettant d'obtenir des sphères de 11 nm monodisperses avec une composition $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{48}$.



3.3.1 Synthèse sur 20 mL

En boîte à gant, 386,3 mg d'HDA, 333,5 mg d'HDAHCl, 180,7 mg de $[\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2, \text{THF}]$ et 150,5 mg de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ sont pesés séparément dans un pilulier. 18 mL de mésitylène sont répartis entre les différents piluliers de la façon suivante :

- 5 mL dans le pilulier contenant HDA, solution légèrement trouble
- 8 mL dans le pilulier contenant HDAHCl, solution trouble et des grains blancs d'HDAHCl visibles
- 2,5 mL dans le pilulier contenant CoNSi, solution vert émeraude
- 2,5 mL dans le pilulier contenant FeNSi, solution vert clair

La solution de CoNSi est ajoutée à celle de FeNSi, la solution résultante est vert foncé. Puis celle-ci est ajoutée à l'HDAHCl. Elle devient alors bleue, puis marron foncé. La solution résultante est homogénéisée vigoureusement par agitation magnétique pendant 10 min, jusqu'à ce que la couleur deviennent bleu foncé. L'HDA est alors ajoutée. La solution finale est ensuite transvasée dans une FP de 180 mL, préalablement lavée avec une solution de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ dans du mésitylène, puis rincée deux fois avec du mésitylène seul. Enfin, 2 mL de mésitylène sont utilisés pour rincer le pilulier, puis ajoutés à la solution dans la FP.

La FP est placée dans un bain d'huile à 150 °C, un dégagement gazeux se produit. Après 1 h, elle est retirée du bain d'huile et placée dans un bain d'eau froide. La couleur de la solution est noire. La FP est alors connectée à l'hydrogénéateur et après trois cycles vide/ H_2 , l'atmosphère d'argon est évacuée. Celle-ci est ensuite mise sous 3 bars d' H_2 , pendant 2 min, avec une agitation vigoureuse. La FP est ensuite plongée dans un bain d'huile à 150 °C. Après 24 h de réaction, elle est retirée du bain. La solution présente une couleur marron/noire et la paroi supérieure est recouverte d'un dépôt blanc. Un miroir sur la paroi inférieure peut être observé. Le barreau aimanté est recouvert d'aiguilles grises/noires.

La FP est ensuite introduite en boîte à gant et la surpression d' H_2 est évacuée. Les aiguilles sur le barreau aimanté sont récupérées dans un sabot à l'aide d'un aimant. Les nanoparticules sont ensuite précipitées par un aimant. Le surnageant est éliminé. Les nanoparticules sont alors lavées par trois fois 10 mL de toluène et une fois 5 mL de THF. A chaque lavage, les nanoparticules sont précipitées à l'aide d'un aimant et le surnageant éliminé. Après l'élimination du dernier surnageant, des aiguilles grises agglomérées sont obtenues et séchées en boîte à gant.

3.3.2 Synthèse sur 40 mL

En boîte à gant, 667,0 mg d'HDAHCl sont pesés dans un sabot puis introduit dans un FP de 350 mL, préalablement lavée avec une solution de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ dans le mésitylène puis rincée deux fois avec du mésitylène seul. 16 mL de mésitylène sont ensuite ajoutés, la solution résultante est trouble et des morceaux blancs d'HDAHCl sont visibles. La solution est maintenue sous agitation magnétique vigoureuse.

772,6 mg d'HDA, 361,4 mg de $[\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2, \text{THF}]$ et 301,0 mg de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ sont pesés séparément dans un pilulier. 20 mL de mésitylène sont répartie entre les différents piluliers de la façon suivante :

-10 mL dans le pilulier contenant HDA, solution légèrement trouble

-5 mL dans le pilulier contenant CoNSi, solution vert émeraude

-5 mL dans le pilulier contenant FeNSi, solution vert clair

La solution de CoNSi est ajoutée à la solution de FeNSi, la solution résultante est vert foncé. Celle-ci est ajoutée à la solution d'HDAHCl. La solution devient bleue puis marron foncé. La solution résultante est homogénéisée vigoureusement par agitation magnétique pendant 10 min, jusqu'à ce que la couleur de la solution deviennent bleu foncé. La solution d'HDA est alors ajoutée. 4 mL de mésitylène sont utilisés pour rincer les piluliers, puis sont ajoutés à la solution dans la FP.

La FP est placée dans un bain d'huile à 150°C et un dégagement gazeux est visible. Après 1 h, elle est retirée du bain d'huile et placée dans un bain d'eau froide. La couleur de la solution est noire. La FP est alors connectée à l'hydrogénateur et après trois cycles vide/ H_2 , l'atmosphère d'argon de la FP est évacuée. Elle est ensuite mise sous 3 bars d' H_2 pendant 2 min avec une agitation vigoureuse. La FP est alors plongée dans un bain d'huile à 150 °C. Après 24 h de réaction, elle est retirée du bain. La solution présente une couleur marron/noire et la paroi supérieure est recouverte d'un dépôt blanc. Un miroir sur la paroi inférieure peut être observé. Le barreau aimanté est recouvert de d'aiguilles grises/noires.

La FP est ensuite introduite en boîte à gant et la surpression d' H_2 évacuée. Les aiguilles sur le barreau aimanté sont récupérées dans un sabot à l'aide d'un aimant. Les nanoparticules sont ensuite précipitées par un aimant. Le surnageant est éliminé. Les nanoparticules sont alors lavées par 3 fois 15 mL de toluène et une fois 10 mL de THF. A chaque lavage, les nanoparticules sont précipitées à l'aide d'un aimant et le surnageant éliminé. Après l'élimination du dernier surnageant, des aiguilles grises agglomérées sont obtenues et séchées en boîte à gant.

3.4 Octapodes de FeCo

Voici le protocole de synthèse, sur un volume réactionnel de 5 mL, permettant d'obtenir des octapodes de FeCo :



En boîte à gant, 79,9 mg d'HDA, 170,3 mg d'AP, 39,9 mg de $[\text{Co}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2, \text{THF}]$ et 82,8 mg de $[\text{Fe}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)_2]$ sont pesés séparément dans un pilulier. 5 mL de mésitylène sont répartis entre les différents piluliers de la façon suivante :

- 1,5 mL dans le pilulier contenant HDA, solution légèrement trouble
- 2,5 mL dans le pilulier contenant AP, solution incolore
- 0,5 mL dans le pilulier contenant CoNSi, solution vert émeraude
- 0,5 mL dans le pilulier contenant FeNSi, solution vert clair

La solution de CoNSi est ajoutée à celle de FeNSi, la solution résultante est vert foncé. Puis l'AP est ajoutée. La solution passe alors de vert foncé à violet. Cette dernière est homogénéisée par agitation magnétique pendant 5 min et présente un aspect mousseux. L'HDA est alors ajouté. La solution devient violet intense. Elle est ensuite introduite dans une bouteille Fisher-Porter (FP) de 180 mL.

La FP est alors connectée à l'hydrogénéateur et, après trois cycles vide/ H_2 , l'atmosphère d'argon est évacuée. Cette dernière est ensuite mise sous 3 bars d' H_2 pendant 2 min, avec une agitation vigoureuse. Puis, elle est plongée dans un bain d'huile à 150°C . Après 48h de réaction, elle est retirée du bain. La solution présente une couleur bleu foncé, indiquant que la décomposition des espèces de fer et de cobalt n'est pas terminée. Des particules sont agglomérées sur le barreau aimanté.

La FP est ensuite introduite en boîte à gant et la surpression d' H_2 est évacuée. La solution est éliminée. Les nanoparticules sont récupérées à l'aide d'un aimant et d'un sabot. Ces dernières sont ensuite lavées par 3 fois 5 mL de toluène. A chaque lavage, elles sont précipitées à l'aide d'un aimant et le surnageant est éliminé. Après l'élimination du dernier surnageant, un agglomérat de particules est obtenu et séché en boîte à gant.

4 Formation des matériaux composite

4.1 Substrat de silicium mésoporeux

Préalablement, les substrats de Si poreux sont rincés à l'acétone et placés à l'étuve à 105 °C pendant une nuit. Les substrats imprégnés sont stockés en boîte à gants.

4.1.1 Imprégnation dans le toluène à 100°C

En boîte à gant, une FP de 180 mL est rincée une fois au toluène. 6,5 mg de nanoparticules sont pesés et introduits dans cette FP avec 5 mL de toluène (1,3 g/L). La solution est ensuite dispersée aux ultrasons pendant 5 min. Si elle n'est pas homogène, cette étape est renouvelée. De nouveau en boîte à gant, le substrat est introduit dans la FP face poreuse vers le haut. Cette dernière est précautionneusement sortie de la boîte à gants et placée dans un bain d'huile à 100 °C. Après 24 h d'imprégnation, elle est retirée du bain et introduite en boîte à gants. La solution est éliminée et le substrat est abondamment rincé avec du THF.

4.1.2 Imprégnation par ultrasons

En boîte à gant, une FP de 180 mL est rincée une fois au toluène. 15,2 mg de nanoparticules sont pesés et introduits dans cette FP avec 10 mL de toluène (1,5 g/L). La solution est ensuite dispersée aux ultrasons pendant 5 min. De nouveau en boîte à gant, le substrat est introduit dans la FP face poreuse vers le haut. Cette dernière est précautionneusement sortie de la boîte à gants et placée aux ultrasons pendant 30 min. En boîte à gant, la solution est éliminée et le substrat est abondamment rincé avec du toluène.

4.1.3 Imprégnation dépôt par goutte

1,52 mg de nanoparticules sont pesés et introduits dans un pilulier avec 2,5 mL de THF (0,6 g/L). La solution est ensuite dispersée aux ultrasons pendant 5 min. De nouveau en boîte à gant, la solution colloïdale est déposée goutte à goutte sur le substrat de silicium, face poreuse vers le haut. Le solvant est évaporé entre chaque dépôt. Après épuisement de la solution, le substrat est abondamment rincé avec du THF.

4.2 Résine époxy

4.2.1 Formation des moules en PDMS

31 g de monomère et 12 g de durcisseur sont mélangés à la spatule, puis dégazés à la rampe à vide. Le moule est réalisé à l'aide de plaques de verre de 4 x 4 mm. Ces dernières sont disposées dans une boîte en plastique, puis recouvertes de PDMS (cf. Figure E.2). Après une journée à température ambiante, le PDMS a durci, les moules sont alors démoulés et les plaques de verre retirées.

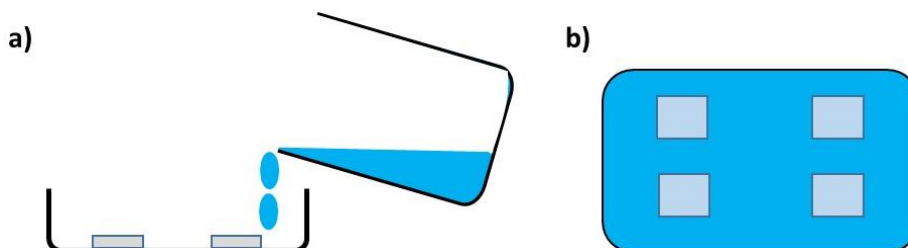


Figure E.2: Représentation schématique de la formation des moules en PDMS

La préparation d'une pastille avec une fraction massique en nanoparticules de 30 % se déroule de la façon suivante (cf. Figure IV.17). En boîte à gant, environ 50 mg de poudre dans 1,5 mL de THF (27 g/L) sont dispersés pendant 30 min aux ultrasons. Celle-ci est ensuite ajoutée à la résine (50 g de LY5052 + 19 g d'Aradur 5052). La solution résultante est de nouveau dispersée pendant 30 min aux ultrasons. Finalement, la solution est déposée lentement par gouttes successives de 5 μL , avec un total de 13 gouttes par moule. La vitesse de dépôt doit être lente pour éviter que le moule en PDMS n'absorbe trop le THF et ne se déforme complètement. Une solution permet de préparer environ 12 pastilles. Après 24 h de prise en boîte à gants, ces pastilles de résine sont démoulées. Leur épaisseur n'est pas constante, à cause de la présence d'un ménisque lors de l'évaporation du solvant. Cependant, nous estimons celle-ci à environ 250 μm au centre de la pastille.

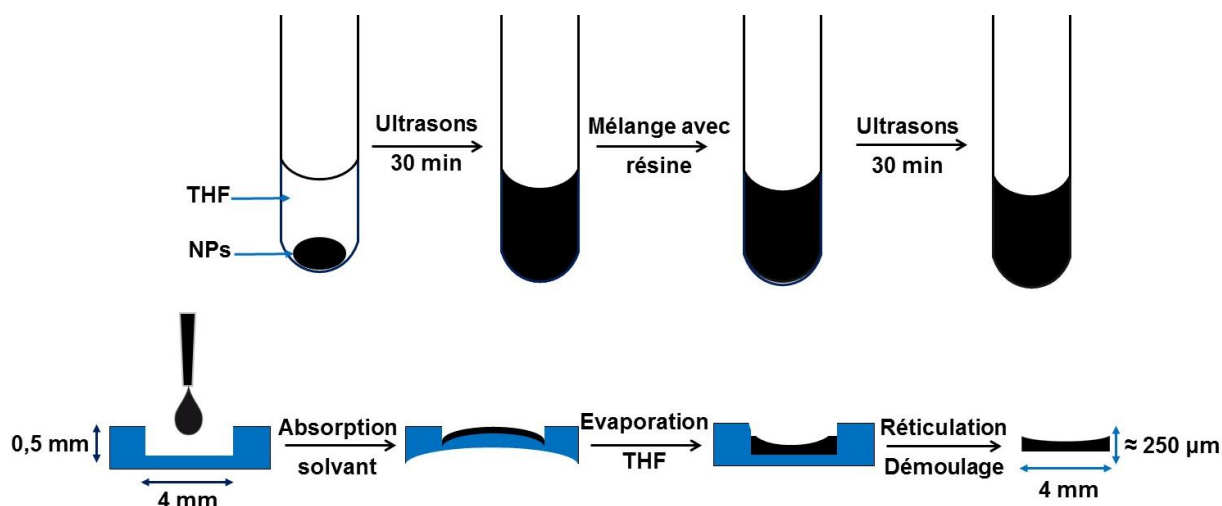


Figure E.3 : Représentation schématique des étapes de préparation de pastilles de résine époxy chargées en nanoparticules de FeCo

Pour des fractions massiques différentes, les quantités de poudre, de LY5052 et d'Aradure5052 sont ajustées.

4.2.2 Formation de résine chargé

La préparation d'une résine chargée à 30 % massique se déroule de la façon suivante. En boîte à gant, environ 50 mg de poudre sont mélangés à 1,5 mL de THF (27 g/L) dispersés pendant 30 min aux ultrasons. Celle-ci est ensuite ajoutée à la résine (50 g de LY5052 + 19 g d'Aradur5052). La solution résultante est de nouveau dispersée pendant 30 min aux ultrasons, puis le solvant est évaporé à la rampe à vide. Une pâte visqueuse de couleur noire est alors obtenue.

ANNEXES

ANNEXE 1

Grandeurs fondamentales

μ_0 : perméabilité du vide $4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$

k_B : constante de Boltzmann $1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Conversion :

		Système International	Système CGS	Conversion
Induction magnétique	B, $\mu_0 H$	Tesla	Gauss	$1\text{T} = 10^4\text{G}$
Champ magnétique	H	Ampère/mètre	Oersted	$1\text{A.m}^{-1} = 4\pi \times 10^{-3}\text{Oe}$
Aimantation	M	Ampère/mètre	emu.cm ⁻³	$1\text{A.m}^{-1} = 10^{-3}\text{emu.cm}^{-3}$
		Ampère.mètre ² /kg	emu/gramme	$1\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1} = 1\text{emu.g}^{-1}$
Constante d'anisotropie	K	Joule/mètre ³	erg/cm ³	$1\text{J.m}^{-3} = 10\text{erg/cm}^{-3}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$	1	
Constante de Boltzmann	k_B	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$	1.38×10^{-16}	

Tableau A.1 : Tableau de conversion des unités magnétiques entre le S.I. (Système International) et le système C.G.S (Centimètre Gramme Seconde)

Pour passer d'une aimantation en A.m^{-1} en une aimantation en $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ il faut prendre en compte la masse volumique du matériau :

$$M(\text{A.m}^{-1}) = M(\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}) * M_v(\text{kg.m}^{-3})$$

Pratiquement $1 \text{ Oe} = 10^{-4}\text{T}$

ANNEXE 2

Le super paramagnétisme

Les nanoparticules monodomaines, du fait de leur configuration magnétique, possèdent des propriétés uniques. Prenons pour exemple, une nanoparticule monodomaine ayant un seul axe de facile aimantation, on dit alors que la nanoparticule est uniaxiale. Son aimantation peut alors être vue comme un macrospin pouvant avoir deux positions d'équilibre, « up » ou « down » autour de son axe de facile aimantation. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation peut, sous certaines conditions, se retourner spontanément sous l'effet de l'agitation thermique $k_B T$. Ce retournement de l'aimantation dépend de la barrière énergétique (E_a) à franchir entre les deux positions d'équilibre (cf. Figure A.2). Elle s'exprime par :

$$E_a = K_a V \sin^2 \theta \quad (\text{Eq A. 1})$$

où K_a est la constante d'anisotropie effective regroupant l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie de forme et l'anisotropie de surface, V le volume de la particule et θ l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation.

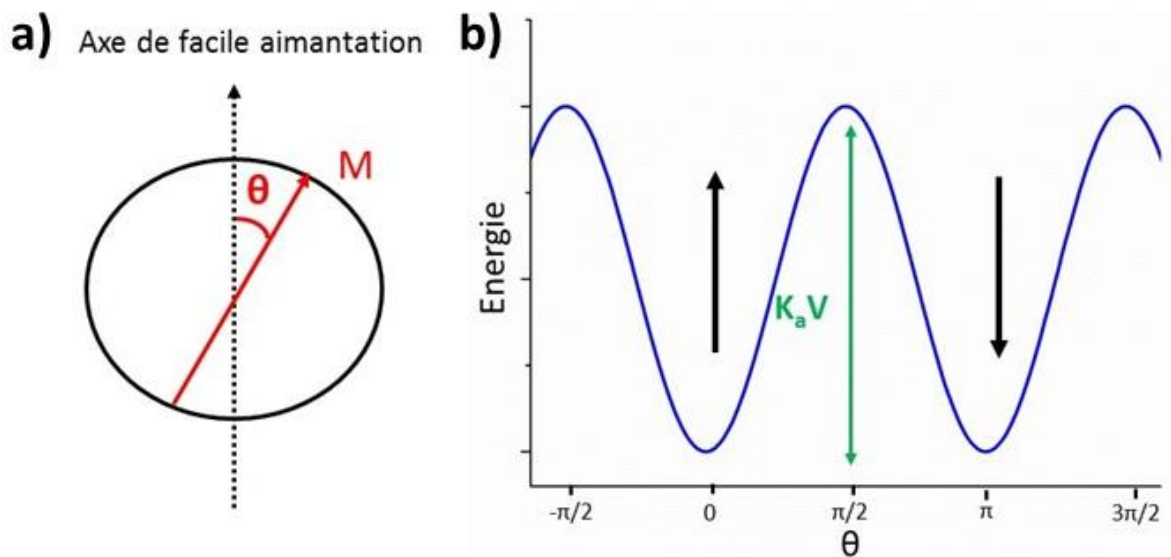


Figure A.2 : a) Représentation schématique d'une nanoparticule monodomaine uniaxiale avec l'angle θ entre l'axe de facile aimantation et le moment magnétique. b) Diagramme d'énergie de la nanoparticule en fonction de l'angle θ

Lorsque l'énergie thermique est supérieure à la barrière énergétique, l'aimantation se renverse spontanément. Ce phénomène s'appelle le superparamagnétisme. Louis Néel a ainsi déterminé le temps moyen de retournement de l'aimantation, aussi appelé temps de relaxation τ :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (Eq A.2)$$

où τ_0 est le temps de relaxation limite ($\sim 10^{-9}$ s) et k_B est la constante de Boltzman. Ce phénomène de relaxation dépend donc de trois paramètres : le volume de la nanoparticule, son anisotropie effective et la température.

Lorsque l'on mesure l'aimantation de telles nanoparticules, le résultat observé dépend du temps de la mesure (τ_m) par rapport au temps de relaxation de l'aimantation.

- Si $\tau_m < \tau$, l'aimantation n'a pas le temps de se retourner et apparaît donc comme bloquée dans sa position.

- Si $\tau_m > \tau$, l'aimantation a le temps de se retourner et apparaît statistiquement nulle.

Dès lors, il est possible de définir une température de blocage pour un temps de mesure donné. Cette température représente la transition entre l'état bloqué et l'état superparamagnétique. Elle est définie par :

$$T_B = \frac{E_a}{k_B \ln(\frac{\tau_m}{\tau_0})} \quad (Eq A.3)$$

En dessous de cette température, les nanoparticules seront dans état bloqué alors qu'au-dessus, elles seront dans un état superparamagnétique.

ANNEXE 3

Détermination de la teneur métallique

Afin d'accéder à la teneur métallique des nanoparticules par rapport aux ligands dans la poudre récupérée en fin de réaction, celle-ci est décomposée à 500 °C pendant 2 h sous air. Cette étape permet de brûler tous les ligands mais oxyde les nanoparticules. Une seconde étape de chauffage est ensuite réalisée à 700 °C pendant 3 h sous atmosphère réductrice (4% H₂/96 % Ar) pour réduire les nanoparticules.

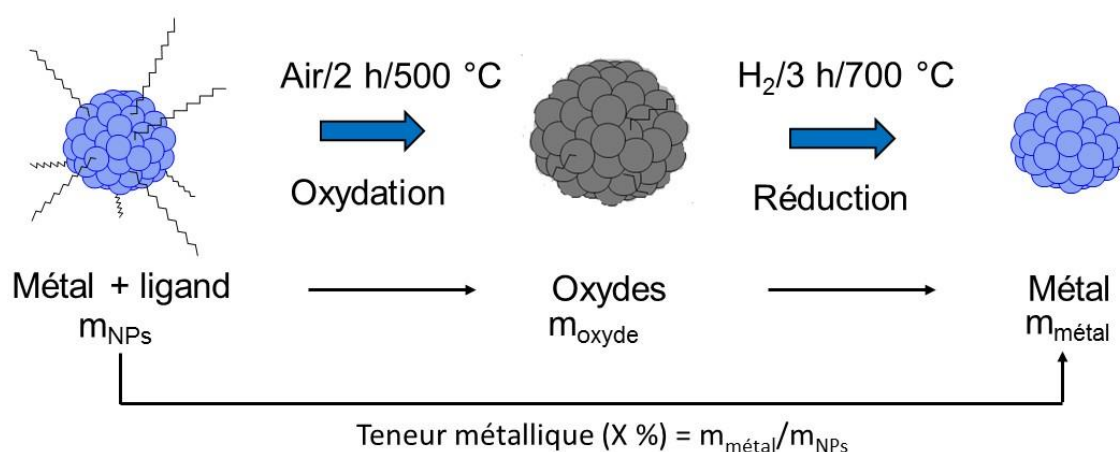


Figure A.3.1 : Représentation schématique du principe de la mesure ATG pour déterminer la teneur métallique

La teneur métallique est déterminée en rapportant la masse mesurée après le recuit de réduction ($m_{\text{métal}}$), à la masse de poudre introduite initialement dans le creuset (m_{NPs}). Le rendement en métal est quant à lui donné par le rapport $m_{NPs} / m_{(Fe+Co)}$ avec $m_{(Fe+Co)}$ la masse de métal initialement introduite. Des thermogrammes caractéristiques de l'étape d'oxydation et de réduction sont présentés Figure A.3.2.

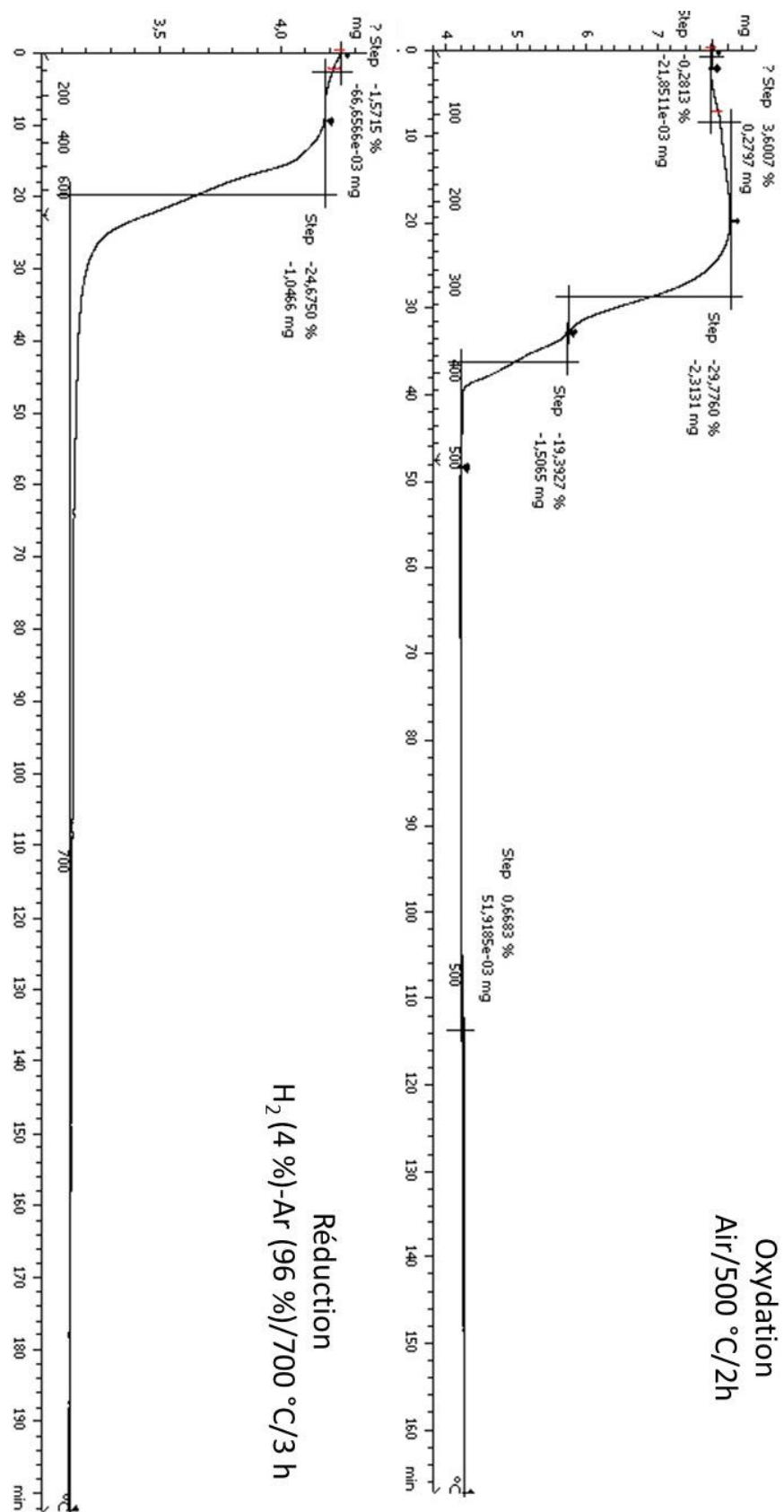


Figure A.3.2 : Thermogramme du recuit sous air (oxydation) et du recuit sous gaz réducteur (réduction) des nanoparticules de FeCo

ANNEXE 4

Mesures magnétiques à basse température

Afin de vérifier l'absence d'oxydation, nous avons évalué les champs d'échange des nanoparticules par des mesures d'aimantation à basse température.

Le principe consiste à réaliser une mesure d'aimantation à 5 K, après un refroidissement des nanoparticules sous un champ de 3 T. Les nanoparticules apparaissent alors dans un état bloqué et sont ferromagnétiques, comme le montre la présence du cycle d'hystérèse (cf. Figure A.4). Si ces dernières sont oxydées, un couplage magnétique se produit entre la phase d'oxyde et la phase métallique. Ce couplage crée un décalage du cycle d'hystérèse vers les champs négatifs. En effet, le retournement des moments magnétiques du cœur métallique, à l'interface avec la couche d'oxyde, est plus difficile et nécessite un champ plus intense. Ce décalage est défini par le champ d'échange, H_{ech} , par la relation :

$$\mu_0 H_{ech} = \frac{|\mu_0 H_c^+| - |\mu_0 H_c^-|}{2} \quad (Eq A. 4)$$

où $\mu_0 H_c^+$ et $\mu_0 H_c^-$ sont respectivement les champs coercitifs positif et négatif. Lorsque la valeur du champ d'échange est négative, i.e. le cycle d'hystérèse est décalé vers les champs négatifs, elle indique que les nanoparticules sont oxydées. Notons que cette valeur doit être significativement négative (< -6 mT) en comparaison de l'erreur expérimentale.

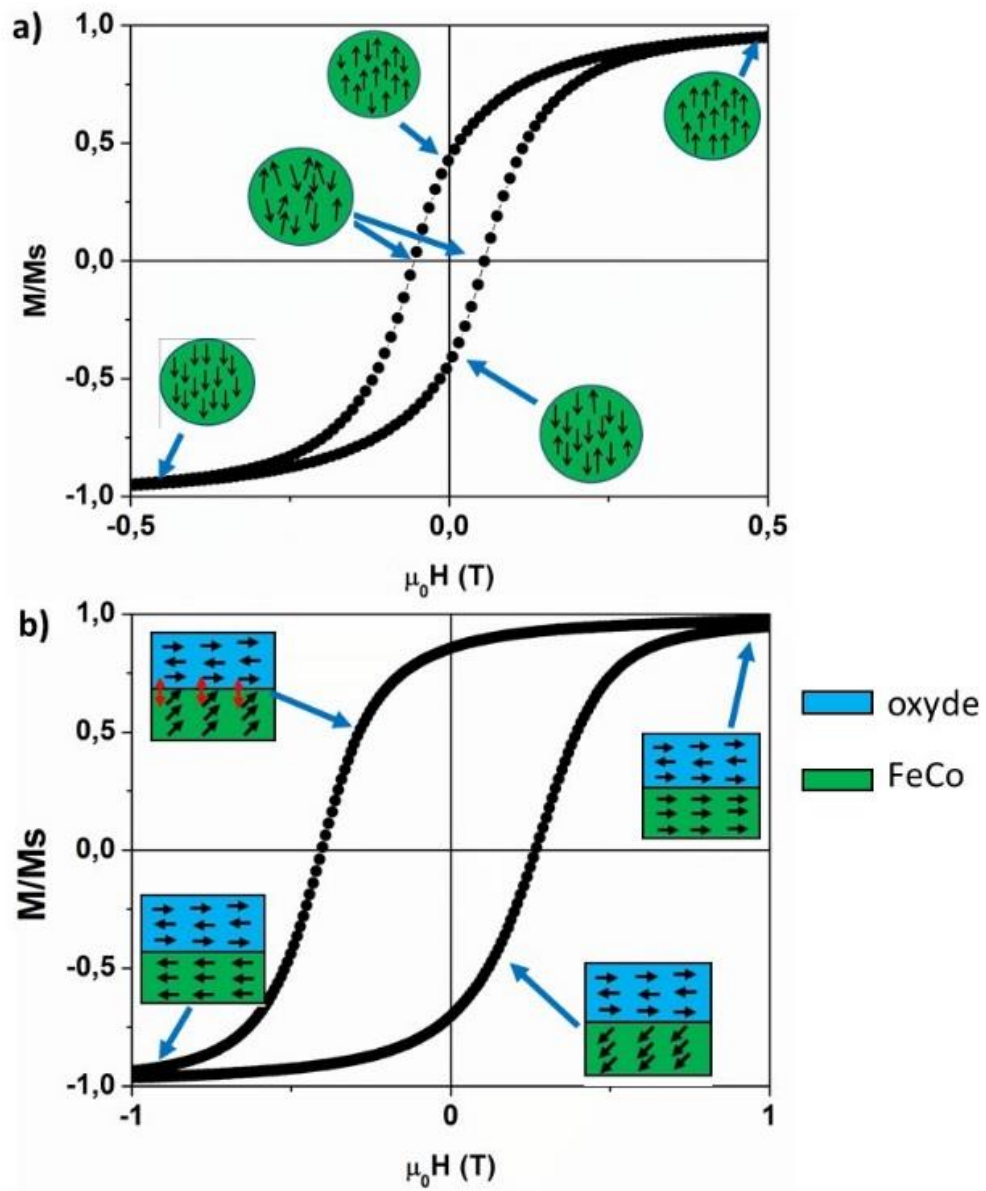


Figure A.4 : Cycle d'aimantation à 5 K après refroidissement sous champ de nanoparticules
a) non oxydées et b) oxydées

ANNEXE 5

Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons

Le Tableau A.5 regroupe les caractéristiques observées en EELS des nanoparticules obtenues avec HDAHCl/HDA et un ratio Fe/Co : 1/1 (HDAHCl-50).

Types	Composition Fe/Co (%)
Cœur Co	40/60
	20/80
	40/60
	30/70
	20/80
	40/60
	40/60
	20/80
	20/80
	30/70
Janus	50/50-20/80
	80/20-40/60
	40/60-60/40
	70/30-50/50
Uniforme	50/50
	50/50
	30/70
	30/70
	50/50
	65/35

Tableau A.5: Caractéristiques des nanoparticules HDAHCl-50 analysées en EELS

ANNEXE 6

Diffraction anormale

Dans le chapitre I, nous avons expliqué que l'alliage FeCo peut être ordonnée ou désordonnée. Lorsque celui-ci est ordonné, la présence des deux sous-réseaux de Fe et de Co autorise les réflexions $h + k + l = 2n + 1$ ((100), (111) et (210)) qui sont interdites dans la phase A2. La présence du pic (100) est donc une preuve que l'alliage FeCo est ordonné. Cependant, l'observation de ce pic de diffraction est difficile car son intensité est très faible. L'intensité I_{hkl} d'un pic de diffraction est définie par la relation :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot LP \quad (Eq A. 5)$$

où F_{hkl} est le facteur de structure, p le facteur de multiplicité et LP le coefficient de polarisation de Lorentz. L'intensité est donc proportionnelle au facteur de structure. Or dans le cas de l'alliage FeCo, le module du facteur de structure du pic (100) est proportionnel au carré de la différence des facteurs de diffusion du fer et du cobalt :

$$|F_{100}|^2 \propto (f_{Fe} - f_{Co})^2 \quad (Eq A. 6)$$

où f_{Fe} et f_{Co} sont respectivement les facteurs de diffusion des atomes de Fe et de Co. Ces derniers sont très proches, d'où la très faible intensité du pic de diffraction (100).

La détection de ce pic n'est donc possible que dans les conditions anormales de diffusion et avec des optiques instrumentales performantes. Cette diffusion anormale intervient lorsque les rayons X incidents possèdent une énergie proche du seuil d'absorption d'un des éléments sondés, ce qui est le cas de la raie K du fer (7 111 eV) quand une source de cobalt (Co $K\alpha$ = 6932 eV) est utilisée (cf Figure A.6). Ce phénomène va influencer les facteurs de diffusion atomique et exacerber leurs différences, rendant ainsi possible la détection du pic (100) [Chon, 2010].

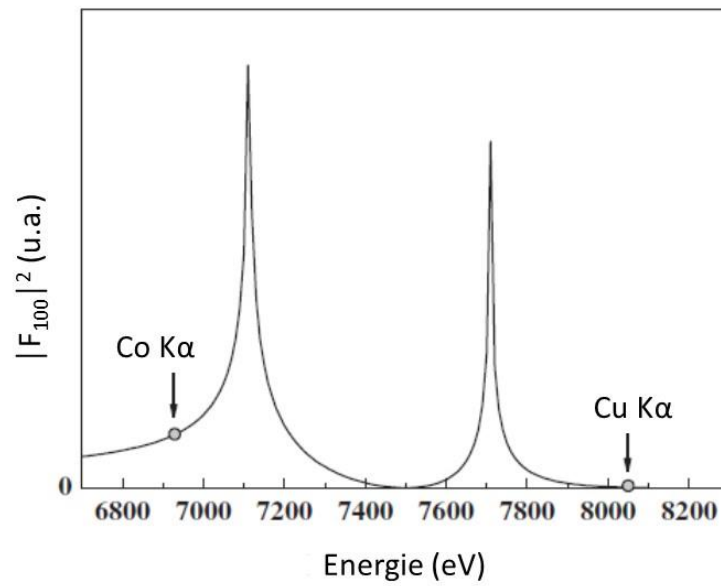


Figure A.6 : Facteur de structure du pic de diffraction en fonction de l'énergie des rayons X
(figure adaptée [Chon, 2010])

Chon 2010 : G. B. Chon, K. Shinoda, S. Suzuki, et B. Jeyadevan, « Order-Disorder Transformation in Fe₅₀Co₅₀ Particles Synthesized by Polyol Process », *Mater. Trans.*, vol. 51, n° 4, p. 707–711, 2010.

ANNEXE 7

Observation TEM des coupes d'ultramicrotomie de pastille de résine chargée

L'homogénéité des pastilles chargée à 30 % massique en nanoparticules de FeCo, a été vérifiée à l'échelle locale par des observations sur des coupes d'ultramicrotomie. Trois coupes ont été réalisées à différents endroits d'une pastille (cf. Figure A.7.1).



Figure A.7.1: Représentation schématique des trois coupes d'ultramicrotomie de la pastille

Les images TEM de la coupe numéro 2 ont été présentées dans le chapitre IV. Nous présenterons donc ici les coupes numéros 1 et 3.

La Figure IV.22 A.7.2 présente les images TEM de la coupe numéro 3. Nous remarquons que les nanoparticules sont regroupées en petits agrégats de l'ordre de la centaine de nanomètres et dispersés sur la grille. Toutefois, quelques nanoparticules conservent leur individualité. Nous retrouvons également la présence d'agrégats de taille micrométrique, similaires à ceux observés en SEM.

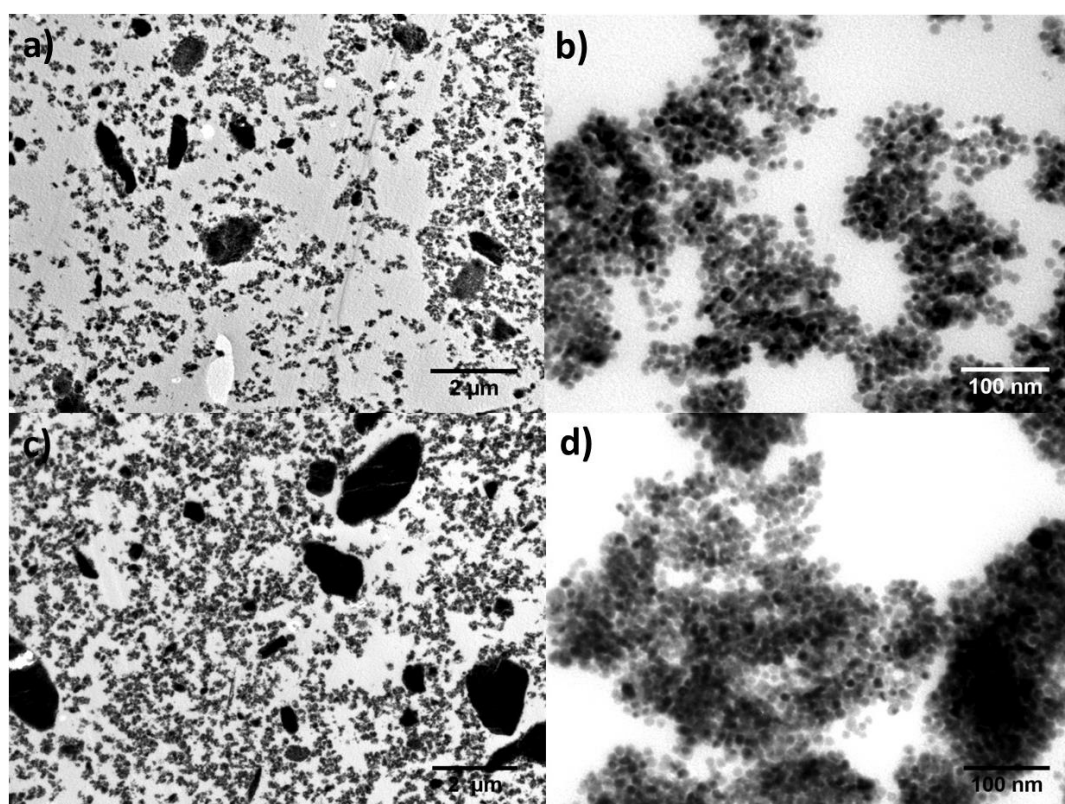


Figure A.7.2: Images TEM de la coupe de pastille de résine réalisée par ultramicrotomie a), b) numéro 1 et c), d) numéro 3

ANNEXE 8

Méthode de mesures RF : la ligne microstrip

Des mesures RF préliminaires sur les nanoparticules de FeCo ont été réalisées dans le but de déterminer leurs propriétés magnétiques RF. Ces mesures ont été effectuées sur une ligne microstrip.

Le principe de la mesure est basé sur la propagation d'une onde RF à une fréquence donnée dans une ligne sur laquelle est posé l'échantillon (cf. figure A.8a). La ligne de mesure est placée dans un électroaimant permettant d'appliquer un champ magnétique statique. A la résonance, l'échantillon absorbe une partie du signal RF et l'amplitude du signal RF diminue. La mesure consiste donc à mesurer l'absorption du signal lors d'un balayage en champ statique (cf. Figure A.8b). Le champ statique maximum atteignable est de 0,7 T pour un champ perpendiculaire et de 1,5 T pour un champ parallèle. La ligne microstrip est fabriquée à l'ONERA à partir d'un wafer d'alumine. La ligne de transmission est une ligne d'or de 400 μm de large.

Expérimentalement, la mesure sur ligne microstrip correspond à la dérivée de la partie imaginaire de la susceptibilité et permet donc d'accéder à la fréquence de résonance ferromagnétique, i.e. maximum de pertes et d'absorption du signal RF.

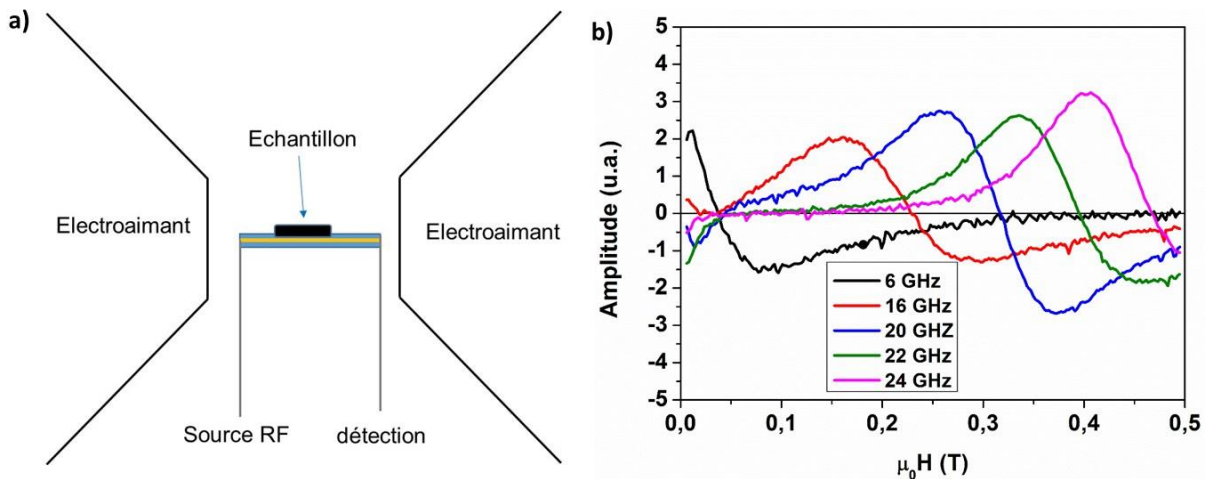


Figure A.8 : a) Représentation schématique de la mesure sur ligne microstrip et b) Amplitude absorbée du signal RF à une fréquence fixe en fonction du champ statique appliqué

ANNEXE 9

Mesures RF préliminaires sur les nanoparticules de FeCo

Ces mesures ont été réalisées par Nicolas Bizière au CEMES, sur une ligne microstrip. Les échantillons consistent en un dépôt de nanoparticules sur des substrats de verre ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) et protégés par une couche de résine époxy. Nous avons ainsi mesurés des dépôts de nanoparticules HDAHCl-50 et AP-50 :

-AP-50 : le rapport signal/bruit des mesures étant faible, les mesures sont difficilement exploitables.

-HDAHCl-50 : l'absorption du signal RF présente des bandes larges et bruitées à cause de l'oxydation des nanoparticules, comme l'atteste le cycle d'hystérèse non centré (cf. Figure A.9a). En effet, il s'est avéré que la résine époxy ne recouvrait pas complètement les bords des dépôts de nanoparticules. Toutefois, nous avons pu déterminer l'évolution de la fréquence de résonance ferromagnétique en fonction du champ appliqué (cf. Figure A9b). Cette évolution est en accord avec un matériau suivant la loi de Kittel et ayant une aimantation à saturation de $120 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{métal}}$, soit deux fois moins que celle de l'alliage FeCo ($240 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}_{\text{métal}}$). Nous avons ainsi détecté une fréquence de résonance ferromagnétique à faible champ de l'ordre de 4 GHz pour des nanoparticules oxydées.

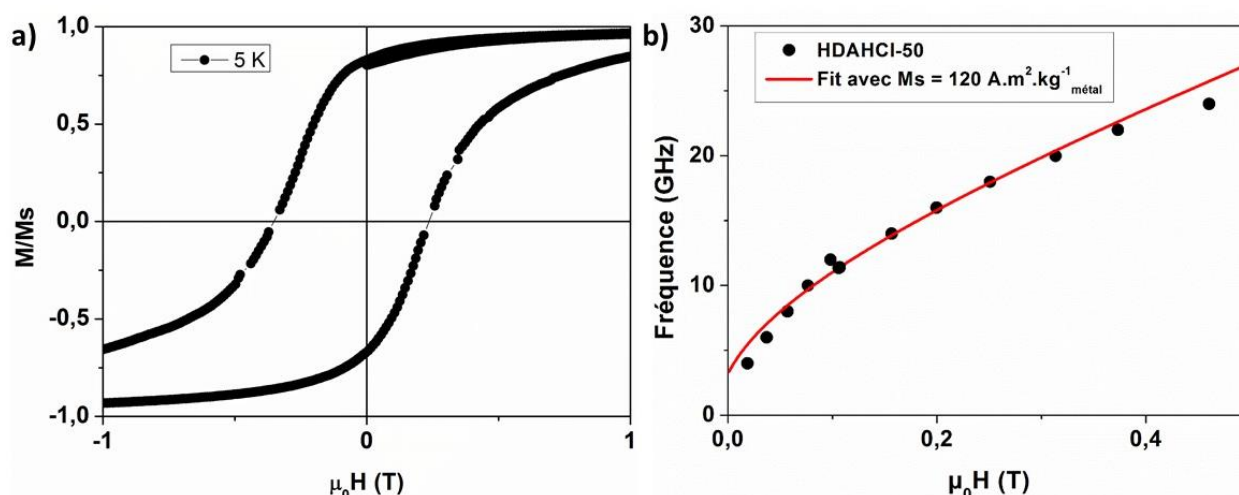


Figure A.9 : a) cycle d'aimantation d'un dépôt de nanoparticules à 5 K après refroidissement sous champ et b) Evolution de la fréquence de résonance ferromagnétique en fonction du champ statique appliqué

ANNEXE 10

Holographie électronique

Après l'acquisition de l'hologramme, un traitement d'images doit être réalisé, afin de récupérer l'information sur le déphasage et l'amplitude (cf. Figure A.10.1). Le traitement consiste à appliquer la transformée de Fourier sur l'hologramme puis de sélectionner un maximum. Après recentrage, la transformée de Fourier inverse permet de remonter à l'amplitude et au déphasage du signal.

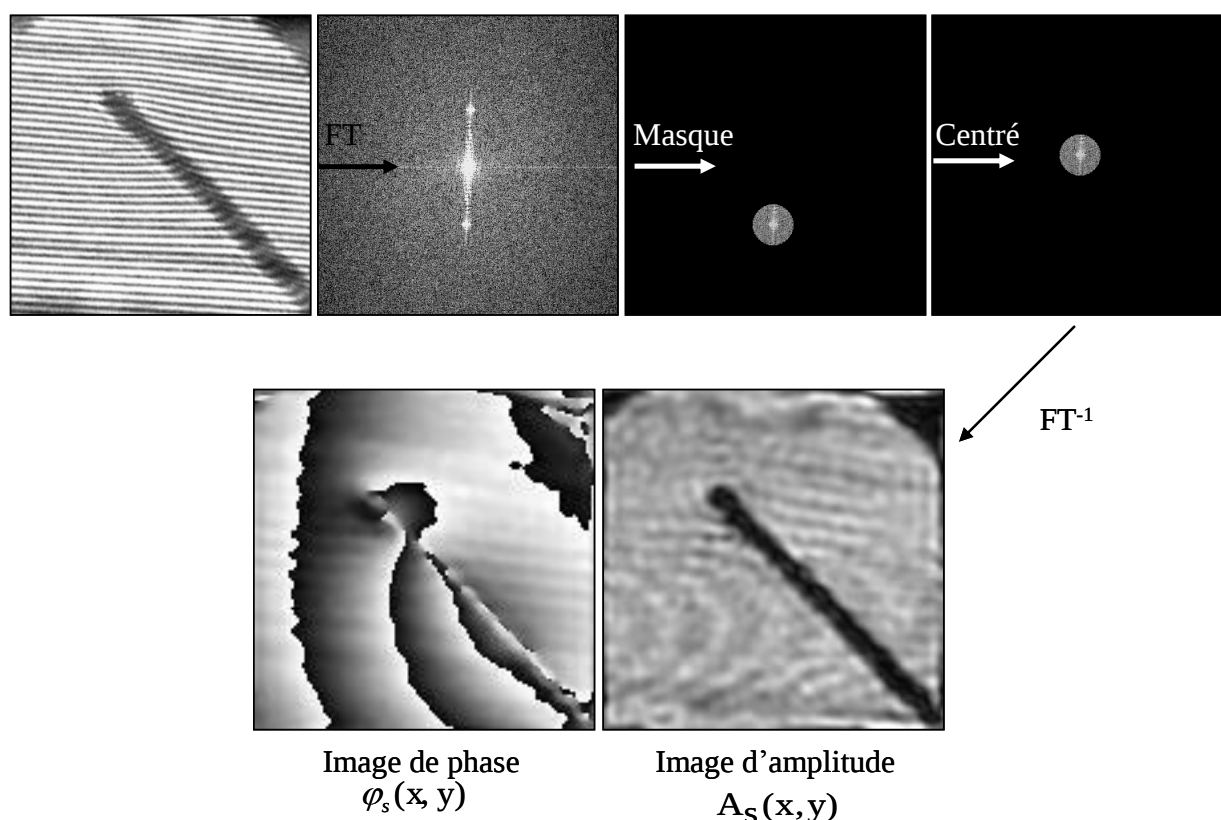


Figure A.10.1 : Traitement d'image à partir d'un hologramme pour extraire le déphasage et l'amplitude. (Image extraite de [Snoeck 2007])

Afin de sélectivement isoler la contribution électrostatique ou la contribution magnétique, deux hologrammes sont enregistrés. Entre les deux acquisitions, l'échantillon est tourné de 180° (cf. Figure A.10.2). Après une opération de symétrie de type miroir, le 2^{ème} hologramme est aligné avec le premier. La différence entre les deux hologrammes est que le déphasage magnétique à changer de signe.

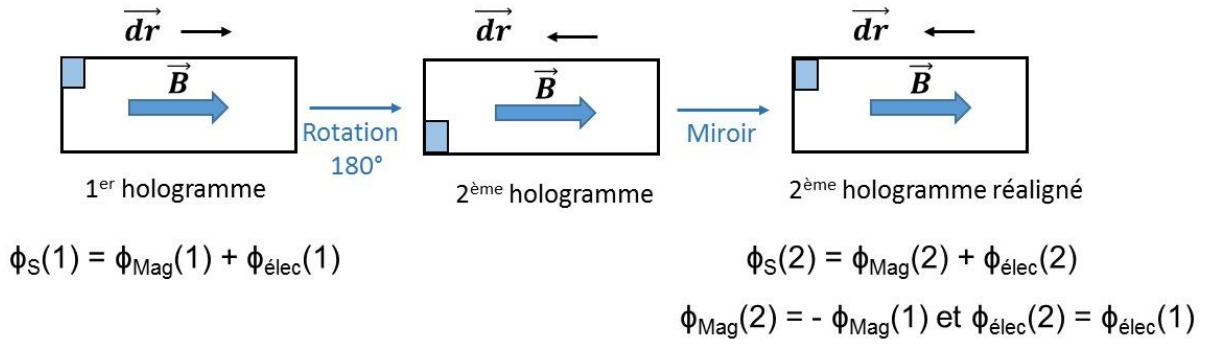


Figure A.10.2 : Représentation schématique de l'acquisition des deux hologrammes

Ici, nous nous intéressons au déphasage magnétique, celui-ci peut être isolé en réalisant la demi-soustraction des deux hologrammes :

$$\frac{\phi_S(1) - \phi_S(2)}{2} = \phi_{Mag}(1) \quad (Eq A.8)$$

Le déphasage magnétique est décrit par la relation :

$$\phi_{Mag}(r) = -\frac{e}{h} \iint B_{\perp}(r, z) dr dz \quad (Eq A.9)$$

où $B_{\perp}$ est l'induction perpendiculaire à x ou y et z, z ayant pour direction le faisceau d'électrons. En holographie électronique, nous avons donc accès à l'induction magnétique de l'échantillon dans le plan. Notons que la contribution électrostatique est obtenue en réalisant la demi-somme des deux hologrammes.

Snoeck 2007: Etienne Snoeck. Séminaire sur la technique d'holographie électronique, à Toulouse, 2007

ANNEXE 11

Simulations micro-magnétiques

La Figure A.11 présente les cotes de l'octapode utilisées pour les simulations micro-magnétique selon l'orientation $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$

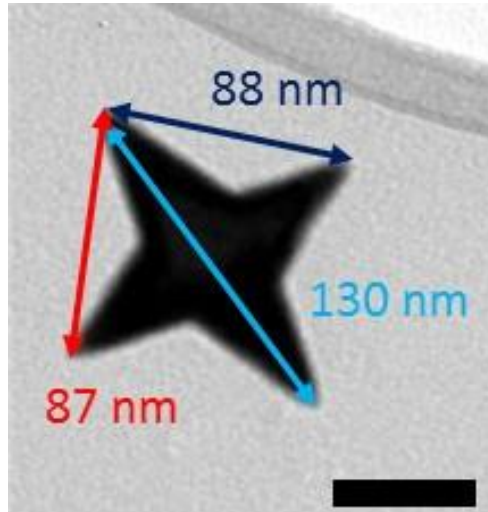


Figure A.11: Dimensions de l'octopode utilisées pour les simulations micromagnétiques selon l'orientation $\langle 100 \rangle$, barre d'échelle à 50 nm