Intégration et mesures de magnéto-transport de nano-objets magnétiques obtenus par voie chimique

Julien Dugay

▶ **To cite this version:**

Julien Dugay. Intégration et mesures de magnéto-transport de nano-objets magnétiques obtenus par voie chimique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. INSA de Toulouse, 2012. Français. NNT : 2900651 . tel-00864511

HAL Id: tel-00864511

https://theses.hal.science/tel-00864511

Submitted on 23 Sep 2013

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

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

Université de Toulouse

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Nanophysique*

Présentée et soutenue par *Julien DUGAY*
Le *13/12/2012*

Titre : *Intégration et mesures de magnéto-transport de nano-objets magnétiques obtenus par voie chimique*

JURY

Syvie BEGIN-COLIN, rapporteur du jury, professeur des universités, IPCMS, Strasbourg
Vincent CROS, rapporteur du jury, professeur des universités, UMP CNRS THALES, Paris
Anne-Bernand MANTEL, maître de conférence, Institut Néel, Grenoble
Gabor MOLNAR, professeur des universités, LCC, Toulouse
David GROSSO, professeur des universités, UPMC, Paris
Bruno CHAUDRET, Dr CNRS, LPCNO, Toulouse
Marc RESPAUD, professeur des universités, LPCNO, Toulouse

Ecole doctorale : *Science de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets*
Directeur(s) de Thèse : *Julian CARREY et Marc RESPAUD*
Rapporteurs :

A ma famille, belle famille, et Marie...

Remerciement

Je voudrais remercier particulièrement mes rapporteurs Sylvie Begin-COLIN et Vincent CROS qui ont pris leur rôle à cœur et évalué courageusement mes travaux de thèse. De même je suis très reconnaissant envers Anne BERNAND-MANTEL, David GROSSO, Gabor MOLNAR, et Bruno CHAUDRET de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury avec tout ce que cela implique. Je tiens également à remercier sincèrement mes encadrants (Julian CARREY et Marc RESPAUD). Merci beaucoup pour votre soutien, votre confiance pendant toutes ces années, ainsi que pour les thématiques de recherche passionnantes que vous initiez au laboratoire et où j'ai eu la chance de participer. J'ai énormément appris à vos côtés et ce, dans une bonne humeur constante. En parlant de bonne humeur, j'ai eu également la chance de travailler avec Reasmey TAN, aussi atypique que les effets qu'il a mesuré pendant sa thèse. Merci à toi pour toutes les barres de rire, mais surtout la masse de connaissances que tu transmets naturellement aux étudiants comme moi. Je me rappellerai longtemps de nos discussions sur la relativité ou le point triple, de même que mon bizutage au colloque Louis Néel ! Tu n'as cessé de m'impressionner par ton recul scientifique et je ne me mouille pas trop en disant que tu feras un encadrant de la même trempe que Julian et Marc.

Je voudrais également remercier le reste du groupe « nanomagnétisme ». Merci aux thésards tout d'abord : Vincent CONNORD, Charbel ACHKAR, Damien UGNATI pour vos gros bras ainsi que les bruits bizarres que vous produisez... Je remercie aussi Teresa HUNGRIA et Pier.F FAZZINI avec qui j'ai partagé mon bureau et qui ont subi mes interrogations sur la vie, la mort, les mouches... Merci pour les clichés, les analyses de microscopie, et les cours d'italien (forza droga !) et d'espagnol (joder !) qui me seront sûrement utiles un jour. Enfin je remercie les as du médiator : Merci à Thomas BLON et Benjamin LASSAGNE pour votre bonne humeur et pour le soutien que vous m'avez témoignés.

Ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles sans les collaborations qui ont fait de ces trois années une expérience très enrichissante. Je pense à l'équipe « Nanostructures et Chimie Organométallique" et en particulier à Mona IBRAHIM, Anca MEFFRE, Cécile GARCIA et Lise-Marie LACROIX qui ont beaucoup travaillé et ont été indispensables pour mener à bien les études d'intégration de NPs jusqu'aux mesures de magnétotransport. Merci également à Anaïs pour avoir pris le temps d'effectuer des mesures AFM. Merci à Guillaume VIAU, Sébastien LACHAIZE, Katerina SOULANTICA pour votre

aide et pour nos discussions « chimie » qui m'ont beaucoup aidé. Je remercie également Karim BOUZEHOUANE, Pierre SENEOR, Stéphane FUSIL et Vincent CROS de l'UMP CNRS THALES avec qui j'ai eu la chance de collaborer dans le cadre de l'ANR « CHEMISPIN ». Une autre collaboration s'est initiée à la fin de ma thèse avec le groupe d'Azzedine BOUSSEKSOU du LCC. J'y ai découvert un sujet connexe au mien, impliquant des objets très riches tant d'un point de vue de la physique que de la chimie. Grâce au savoir-faire de nos collaborateurs que je remercie : Illia GURALSKYI, Aurélian ROTARU, Gabor MOLNAR, Lionel SALMON, et Philippe DEMONT de belles mesures physiques ont rapidement fleurie. Mes travaux de thèse n'auraient pu voir le jour sans le personnel de l'AIME de l'INSA, Christiane DUPRAT, Christophe CAPELLO (les pros du bonding !), F.GESSINN, F.GUERIN et C.ROUABHI, ainsi que les services du LAAS gérés notamment par Franck CARCENAC et Laurent MAZENQ. Je voudrais remercier également Philippe SALLES du CEMES pour sa gentillesse et les multiples préparations FIB qu'il m'a confectionné.

Je remercie également tous les services indispensables à la vie d'un laboratoire tel que le pole "génie mécanique" avec José MOREAU et Ali khalfaoui ainsi que le pôle "électronique" de l'INSA avec super Cathy CROUZET et Françis CHOUZENOUX dît le "limeur fou". Je ne peux oublier le secrétariat de l'INSA avec Michèle FORTUNE et Brice ALTMAN qui m'ont épaulé durant ces trois années, votre aide a été précieuse.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de pouvoir enseigner à l'INSA de TOULOUSE et d'y suivre des formations. Ce monitorat a été une expérience très agréable et très enrichissante. Je tiens à remercier nos responsables, Pierre RENUCCI et Hélène CARRERE ainsi que tous mes collègues d'enseignements et mes camarades moniteurs qui ont participé au bon déroulement des TPs.

Un merci particulier car affectueux à toute ma famille qui m'a donné les moyens de réussir et d'arriver jusque là. J'ai pu également compter sur le soutien de ma belle famille et notamment de ma moitié, Marie, qui a été très compréhensive lorsque j'étais en couple nuit et jour avec mon ordinateur et qui blague à part, m'a aidé sans faillir au quotidien.

Pour finir, je remercie tous mes amis et camarades de master avec qui j'ai pu partager mon parcours de thésard, et sur qui j'ai toujours pu compter, notamment lorsqu'il s'agissait de fêter les moments hauts comme les plus bas.

Merci à tous !

Résumé

L'étude du transport électronique dans des nano-objets métalliques et magnétiques issus de la chimie est un challenge en spintronique. En particulier, le manque de résultats expérimentaux révèle la difficulté à positionner ces nano-objets entre des électrodes de mesures tout en préservant leurs propriétés (magnétisme, intégrité des barrières tunnel organiques...). Ce travail de thèse vise à contourner ces difficultés et à étudier le magnétotransport dans ces systèmes. Pour cela, nous avons conçu et développé à l'intérieur d'une boîte à gants couplée à un bâti de pulvérisation cathodique des systèmes expérimentaux d'assemblages de nano-objets. Nous avons étudié les mécanismes mis en jeu lors de l'assemblage par la technique de dip coating, et réussi à déposer des monocouches de nanoparticules (NPs) de natures différentes (FeCo, Fe, Co) sur des surfaces d'Au, de SiO_2 et de résine fine (40 nm). Ces résultats, couplés à une technique de nanoindentation, ont permis de mesurer quelques - voire une - NP(s). Une autre technique, la diélectrophorèse, s'est révélée simple et efficace pour piéger et orienter des nano-objets de taille, de nature, et de forme différentes entre des électrodes. Grâce à cette technique et au dépôt d'une couche protectrice d'alumine, nous avons étudié les propriétés de magnétotransport de plusieurs types de nano-objets sensibles à l'oxydation ou à la vapeur d'eau : NPs de Fe, de Co, FeCo $[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)$ (composés à transition de spin). Trois jeux de barrières tunnel organiques différents greffés sur des NPs de fer ont présenté de la magnétorésistance tunnel jusqu'à température ambiante. De plus, des nano-objets de $[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)$ de facteurs de forme variable, ont montré une variation de la conductance liée à la transition de spin. Enfin, nous avons étudié l'influence de la longueur des ligands sur les propriétés de conductions de NPs de Cobalt, qui a validé nos méthodes d'échange de ligands et ont pu être analysées quantitativement. Nos travaux rendent désormais envisageable l'utilisation de NPs issues de la chimie dans différents domaines de la spintronique.

Mots clés : Nano-objets magnétiques, composés à transition de spin, synthèse par voie chimique, diélectrophorèse, dip coating, blocage de Coulomb, magnétorésistance

Abstract

The study of charge transport in metallic and magnetic nano-objects chemically synthesized is a challenge in spintronic. Particularly, the lack of experimental results reveals the difficulty in locating such nano-objects in between electrodes while preserving their good properties. This thesis aims to overcome these difficulties in order to study the magnetotransport in such systems. Therefore, we have designed and developed technical processes which induce the self-assembly of the nano-objects inside a glove box-sputtering system. After studying the mechanisms involved in the self-assembly obtained by dip coating, we succeeded to deposit monolayers of nanoparticles (NPs) of different materials (FeCo, Fe, Co) on gold surfaces, SiO_2 and thin resin film (40 nm). These results, coupled with a nanoindentation technique allows us to measure a few or a unique NP(s). Another technique, called dielectrophoresis, has been proved to be a simple and versatile way to trap (and align) nano-objects with different (aspect ratio), size, nature, and shape in between the electrodes. Thanks to this technique and the deposit of a protective capping layer of alumina, we studied the magnetotransport properties of a large number of nano-objects sensitive to oxidation or humidity: Fe, Co, FeCo and $[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)$ (spin crossover compounds). Three sets of organic tunnel barriers surrounding different Fe NPs presented tunnel magnetoresistance up to room temperature. Moreover, $[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)$ nano-objects with different aspect ratio, highlighted a change in conductance connected to the spin transition. Finally, we validated our ligands exchange methods by studying the influence of the ligands length on the conduction properties of Co NPs, which have been analyzed quantitatively. Our works demonstrate the possibility to use the chemical NPs in different fields of spintronics.

Keywords : Magnetic nano-objects, spin crossover compounds, chemical synthesis, dielectrophoresis, dip coating, Coulomb blockade, magnetoresistance

Symbole	**Nom**	**Système International**	**Système CGS**	Conversion
Induction magnétique	B, μ_0	Tesla	Gauss	$1\ T = 10^4\ G$
Champ magnétique	H	$A.m^{-1}$	Oersted	$1\ A.m^{-1} = 4\pi \times 10^{-3}\ Oe$
Aimantation	M	$A.m^{-1}$ $A.m^2.Kg^{-1}$	$emu.cm^{-3}$ $emu.g^{-1}$	$1\ A.m^{-1} = 10^{-3}\ emu.cm^{-3}$ $1\ A.m^2.kg^{-1} = 1\ emu.g^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide	8,85 $\times 10^{-12}\ m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$		
K_B	Constante de Boltzmann	1,38 $\times 10^{-23}\ J.K^{-1}$	1,38 $\times 10^{-16}$	
μ_0	Constante magnétique	$4\pi \times 10^{-7}\ H.m^{-1}$	1	
h	constante de Planck	6,62 $\times 10^{-34}\ J.s$	6,62 $\times 10^{-27}\ erg.s$	1 erg = $10^{-7}\ J$

Sommaire

Résumé V

Abstract VI

Introduction générale XV

I Etat de l'art 1

1 Auto-assemblage de nano-objets 2

1.1 Introduction . . . 2

1.2 Techniques d'assemblage de colloïdes . . . 4

1.2.1 Techniques d'assemblage de réseaux de nano-objets magnétique en 2D . . . 5

Dépôt par goutte (Drop casting) . . . 6

Dépôt in-situ (en milieu réactionnel) . . . 10

Dépôt par spin-coating . . . 11

Dépôts via les techniques de Langmuir-Blodgett et de Langmuir-Schaefer . . . 15

Dépôt convectif/capillaire par retrait de la ligne triple en configuration verticale ou horizontale : . . . 17

Dépôt de colloïdes en 2D chimiquement assisté . . . 24

1.2.2 Dépôt dirigé et positionnement de colloïdes . . . 33

Structuration chimique . . . 33

Structuration topographique . . . 40

Dépôt dirigé par diélectrophorèse (DEP) . . . 44

1.3 Paramètres clés de l'auto-assemblage/organisation . . . 59

1.3.1 Vitesse de retrait de la surface d'accueil . . . 59

1.3.2 Angle . . . 61

1.3.3 Concentration . . . 62

1.3.4 Température . . . 62

1.3.5 Taux d'évaporation . . . 63

1.3.6 Nature du solvant ou de la sous phase . . . 64
1.3.7 Morphologie des nano-objets . . . 64
1.3.8 Ligands . . . 65

2 Propriétés de magnéto-transport de nano-objet(s) magnétique(s) 99
2.1 Propriétés de transport de nano-objet(s) . . . 99
2.1.1 Jonctions métal-isolant-métal . . . 99
2.1.2 Double junction tunnel : Blocage de Coulomb . . . 103
Théorie dans le cas d'un nano-objet unique . . . 103
Dans des réseaux de nano-objets . . . 108
2.2 Propriétés de transport de composés à transition de spin . . . 113
2.3 Magnétorésistance . . . 116
2.3.1 TMR . . . 117
Jonctions tunnel magnétiques . . . 118
Jonctions tunnel magnétiques moléculaires . . . 126
Propriétés de la TMR dans les réseaux de particules magnétiques : . . . 129
2.3.2 Magnétorésistance à fort champ . . . 138
Aspects théoriques . . . 139
Observations expérimentales : . . . 141
2.3.3 Magnétorésistances atypiques dans des assemblées de nanoparticules de **FeCo** : . . . 144

II Dispositifs physiques de mesure de nano-objet(s) 167

3 Elaboration d'électrodes par les techniques de lithographies 168
3.1 Lithographie optique . . . 170
3.1.1 Electrodes en forme de peignes inter-digités séparées de 10, 4 , 2 μ**m**) 170
3.2 Lithographie optique/électronique . . . 172
3.2.1 Electrodes en forme de nano-peignes inter-digités . . . 172
3.2.2 Electrodes en forme de "nano-gap" . . . 173
3.3 Elaboration de dispositifs dédiés à la mesure de nano-objets uniques . . . 175
3.3.1 Nanolithographie élaborée par la pointe conductrice d'un **MFA** . . . 175
3.3.2 Elaboration du dispositif A : "nano-objet au-dessus du nano-trou" . . . 178
3.3.3 Elaboration du dispositif B : "nano-objet au-dessous du nano-trou" 181

4 Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesure 188
4.1 Introduction . . . 188
4.2 Résultats de dépôts obtenus par dip coating . . . 189

4.2.1 Dispositif expérimental . . . 189
4.2.2 Protocole . . . 190
4.2.3 Résultats expérimentaux . . . 192
4.2.4 Résultats de dépôts par dip coating obtenus sur des surfaces d'or et de résine . . . 220
Dépôts sur des surfaces d'or . . . 222
Dépôt sur des couches de résine (40 nm) . . . 227
4.3 Dépôt de nano-objets par diélectrophorèse (DEP) . . . 235
4.3.1 Dispositif expérimental . . . 235
4.3.2 Protocole . . . 236
4.3.3 Résultats expérimentaux . . . 236
Nano-objets magnétiques . . . 241
Nano-objets de complexes moléculaires à forte anisotropie de forme 248
4.4 Conclusion . . . 256

III Propriétés de magnéto-transport d'assemblées de nanoparticules magnétiques 265

5 Etude du système FeCo stabilisées par des mélanges d'acide carboxylique et d'amine 267
5.1 Synthèse et propriétés structurales . . . 267
5.2 Mesures magnétiques . . . 271
5.3 Mesures de magnéto-transport . . . 273
5.3.1 Analyse et Interprétation des résultats . . . 279
5.4 Conclusion des études réalisées sur le système FeCo . . . 282

6 Nanoparticules de Co avec des barrières tunnel variables 284
6.1 Introduction . . . 284
6.2 Synthèse . . . 284
6.3 Mesures magnétiques . . . 285
6.4 Echange de ligands et dispositifs de mesure . . . 286
6.5 Propriétés de transport électronique . . . 288
6.6 Propriétés de magnétorésistance . . . 292
6.7 Conclusion . . . 293

7 Transport électronique de réseaux de nanoparticules de Fe métallique : influence de la chimie de surface 295
7.1 Introduction . . . 295

7.2 Synthèse de nanoparticules de **Fe** métallique stabilisées par différents systèmes de ligands . . . 295
7.3 Mesures magnétiques de nanoparticules de **Fe** métallique . . . 299
7.4 Mesures de magnéto-transport de nanoparticules de **Fe** métallique . . . 300
7.4.1 Préparation des dispositifs de mesure de transport . . . 300
7.4.2 Transport électronique dans les réseaux de nanoparticules de **Fe** métalliques . . . 302
7.4.3 Effet de magnétorésistance dans les réseaux de nanoparticules de **Fe** métallique . . . 303
Effets de MR à fort champ . . . 304
Effets de MR à bas champ . . . 304
Discussion et interprétation des mesures de MR sur les nanoparticules de Fe : . . . 310
7.5 Synthèse et propriétés magnétiques de nanoparticules de carbure de Fe . . . 313
7.6 Préparation des dispositifs de mesure de transport . . . 315
7.7 Propriétés de magnétotransport de nanoparticules de carbure de **Fe** . . . 317
Discussion et interprétation des mesures de MR sur les nanoparticules de carbure de **Fe** . . . 319
7.8 Conclusion . . . 320

8 Résumé : de la chimie des nanoparticules aux propriétés de magnéto-transport 322
8.1 Introduction . . . 322
8.2 Récapitulatif . . . 322
8.3 Conclusion . . . 328

9 Résultats de transport sur des dispositifs dédiés aux mesures de nanoparticule individuelle 330
9.1 Introduction . . . 330
9.2 Etudes expérimentales . . . 332
Echantillon "CS1" . . . 332
Echantillon "CS2" . . . 332
Echantillon "CS3" . . . 334
Discussion et interprétation des résultats : . . . 335
9.2.1 Conclusion et perspectives . . . 337

10 Détection électrique de l'état de spin dans des Nano-objets de composés moléculaires à transition de spin 339

10.1 Introduction . . . 339
10.2 Mesures de transport électronique . . . 340
10.3 Analyse des résultats . . . 344
10.4 Conclusion et perspectives . . . 346

Conclusion générale **355**

A Annexe : partie physique **366**
A.1 La physique des dispersions colloïdales de nano-objets . . . 366
A.1.1 Le mouvement brownien . . . 366
A.1.2 Les forces de Van der Waals . . . 367
A.1.3 Les liaisons hydrogène . . . 370
A.1.4 Interactions magnétiques . . . 372
A.1.5 Stabilisation des suspensions colloïdales . . . 374
Stabilisation électrostatique . . . 374
Stabilisation stérique . . . 375
Echange de ligands organiques . . . 377
A.2 Introduction aux forces capillaires : . . . 378
A.2.1 Tension superficielle et capillarité . . . 378
Angle de contact . . . 381
A.2.2 Modifications et contrôle de l'angle de contact . . . 383
Effet de la rugosité . . . 383
Effet de la concentration en ligands . . . 384
Action mécanique de déplacement (vertical) de la ligne triple . . . 385
Effet de la température . . . 386
A.2.3 Dynamique générale des flux et des forces mises en jeu lors de l'ancrage de la ligne triple . . . 387
Flux de convection Marangoni . . . 387
Assemblage convectif/capillaire de suspensions colloïdales . . . 389
a) Les forces capillaires . . . 391
A.3 Transport électronique . . . 394
A.3.1 Energie de charge . . . 394
A.4 Aimantation . . . 395
A.4.1 Mesures magnétiques . . . 395
Variation de l'aimantation en fonction de la température : mesures de ZFC(T)-FC(T) . . . 395

B Annexe : partie chimie **402**
B.1 Solvants organiques . . . 402
B.2 Ligands organiques . . . 403
B.2.1 **OA** (Acide Oléique) . . . 403
B.2.2 **HDA** (HexaDecylAmine) . . . 404
B.3 Synthèse chimique par décomposition organométallique . . . 404
B.3.1 Nanoparticules de **FeCo** (référence "S7", "S32", "S21", "LM105") . . . 405
B.3.2 Nano-objets à base de **Fe** . . . 406
Germes de **Fe** . . . 406
Nano-objets de **Fe** avec un couple de ligands acide/amine . . . 407
Nanoparticules de **Fe** avec de l'amine (**HDA**) seulement (référence "AM415") . . . 409
Synthèse de nanoparticules de complexe moléulaire à transition de spin (C4) . . . 409
B.4 Les monocouches auto-assemblées (**SAM**) . . . 411
B.4.1 Tapis moléculaires hydrophodes d'**OTS** (OctadecylTrichloroSilane) 411
Présentation . . . 411
Protocole de fonctionnalisation d'**OTS** . . . 413
B.4.2 Tapis moléculaires hydrophiles d'**APTES** (AminoPropylTriEtoxySilane) . . . 413
Présentation . . . 413
Protocole . . . 414
B.5 Protocole de nettoyage de substrats pour mesures électriques . . . 414

Acronymes & Symboles **417**

Introduction générale

La spintronique est aujourd'hui un domaine de recherche en plein essor dont les applications, tirées de ces nouvelles connaissances, appartiennent déjà quotidien. Elle est basée sur la manipulation de courants polarisés en spin, contrairement à l'électronique "conventionnelle", dans laquelle le spin de l'électron est ignoré. Son développement a été déclenché par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1, 2]. Aujourd'hui, le domaine de la spintronique se dirige vers de nouveaux axes très prometteurs, comme la manipulation électrique des moments magnétiques [3], la génération de micro-ondes par transfert de spin [4, 5, 6, 7], la spintronique dans les semi-conducteurs [8], la spintronique moléculaire [9], l'effet Hall de spin [10, 11], l'effet Hall quantique de spin [12], ou encore la spintronique à un électron [13].

Mes travaux de thèse se sont focalisés sur l'étude du transport polarisé en spin dans des nano-objets magnétiques et métalliques séparés par une barrière tunnel organique. Les objets étudiés ont tous été élaborés par synthèse chimique.

D'un point de vue plus général, les systèmes composés de nanoparticules (NPs) magnétiques espacés par une matrice isolante connaissent un engouement certain depuis que Fujimori y observa de la magnétorésistance tunnel (TMR) en 1995 [14]. Dans ces systèmes, en plus du transport polarisé en spin, s'ajoute une physique nouvelle liée au phénomène de blocage de Coulomb, qui devient prépondérant lorsque l'énergie de charge des NPs est suffisamment grande devant la température et la tension. Un certain nombre d'effets intéressants résultants de l'interaction entre ces deux phénomènes physique ont été prédits et/ou observés depuis une dizaine d'années. On peut citer i) l'augmentation de l'amplitude de TMR dans le régime de blocage de Coulomb [15, 16, 17, 18] ii) l'effet magnéto-Coulomb anisotrope, qui conduit, dans le régime de blocage de Coulomb, à pouvoir détecter électriquement les très faibles variations d'énergie induites par le retournement de l'aimantation de NPs [19, 20, 21, 22], iii) l'augmentation de l'efficacité du transfert de spin, liée au confinement des porteurs dans la nanoparticule par les barrières tunnel et à la réduction du nombre de moments magnétiques à retourner [23, 24]. Enfin, lorsque des assemblées de NPs sont mesurées, et non pas des objets uniques, la nature du transport électronique dans ces réseaux est déjà en soi une problématique complexe, objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux récents [25, 26, 27, 28, 29].
Chronologiquement, la voie "physique" fût la première à élaborer de telles structures grâce à la croissance par pulvérisation cathodique dans des bâtis de dépôt sous ultra-vide [30]. De nombreuses études récentes utilisent toujours cette approche [31, 32, 13]. Cependant, les structures obtenues souffrent souvent d'une grande dispersion de la taille des grains, des distances inter-granules et de leurs positions relatives vis-à-vis de leurs voisins. Ce

défaut est lié intrinsèquement à la méthode de croissance.

Une voie alternative, qui possède un certain nombre d'atouts, est la synthèse chimique de nano-objets [33] dont l'auto-assemblage peut être guidé à partir de solutions colloïdales vers l'intérieur de dispositifs de mesures. Les nano-objets issus de la chimie peuvent être plus monodisperses en taille que ceux présents dans des films granulaires ; de plus leur taille et la distance les séparant peuvent être contrôlées indépendamment. Cette nouvelle voie a déjà montré son habileté à moduler les formes, les anisotropies magnétiques, les matériaux magnétiques utilisés, la qualité cristallographique ainsi que les ligands de surface [34, 35]. Ce dernier point est extrêmement intéressant car les ligands qui stabilisent les nano-objets durant leur croissance sont généralement isolants, et peuvent par essence se comporter comme des barrières tunnel organiques [36, 37]. Un avantage, et non des moindres, est que leur nature peut être variée (groupement fonctionnel, longueur de chaîne, nature de la chaîne) par un échange post-synthèse de ligands [33], permettant d'intégrer des molécules aux propriétés prometteuses [38]. D'autres objets issus de la chimie peuvent présenter un intérêt en spintronique : les molécules ou les nano-objets à transition de spin. Ces composés peuvent basculer de façon réversible et contrôlable entre un état bas-spin (BS) et un état haut-spin (HS), par diverses perturbations physiques extérieures telles que la température [39], un champ magnétique [40], une pression [41] ou une irradiation lumineuse [42]. Cette transition de structure électronique entraîne un changement du volume du matériau, mais aussi de ses propriétés magnétiques, optiques et de transport. Un nom a été donné à cette thématique résultant de l'entrée de ces différents objets spécifiques à la chimie en spintronique : la spintronique moléculaire [9, 43].

En raison des difficultés expérimentales liées aux mesures électriques des nano-objets magnétiques issus de la chimie (synthèse, connexion, oxydation, dégradation), les études relatant leurs propriétés de magnétotransport sont pour l'instant peu nombreuses. Concernant les nano-objets magnétiques, le travail pionnier et pour l'instant inégalé reste le travail réalisé par Black et coll. en 2000 [36] sur une assemblée 2D de NPs de **Co**. Dans ce travail, de la TMR a été observée à basse température mais disparaissait au-dessus de 20 K. On notera également que Black et coll. ont eu recours à un recuit thermique à 400 °C de leur système sous une atmosphère réductrice, afin d'obtenir des résistances dans une gamme mesurable. Cette procédure, qui se traduit par une diminution de la distance inter-particulaire est susceptible de modifier radicalement les ligands organiques, voire de les endommager. Depuis, certaines études ont aussi été publiées sur les NPs d'oxydes magnétiques en raison de la relative facilité de leur synthèse et de leur manipulation [44, 45, 46, 47]. Cependant, le transport dans de tels systèmes est dominé soit, par des effets

intra-particules, soit par du désordre de spin à la surface des nano-objets [44, 45, 47]. C'est pourquoi, même si de la TMR a été observée dans ces systèmes, certains doutes subsistent quant à son origine [46]. Le seul moyen de s'affranchir de ces problèmes intrinsèques aux oxydes reste donc d'étudier des objets métalliques magnétiques, à l'image du travail pionnier de Black et coll.. Concernant les composés à transition de spin, plusieurs groupes de recherche ont concentré leur attention sur leur propriétés de transport en raison de leur grand intérêt pour les applications en nano-électronique et spintronique. On retrouve des études à la fois théoriques [48, 49] et expérimentales pour diverses géométries, comme dans le massif [50, 51, 52, 53, 54], dans des films [55], dans quelques, voire un nano-objet unique [56, 57] ou encore dans une molécule unique [58, 59]. Au final, seules deux études expérimentales ont mis clairement en évidence une transition de spin grâce au transport de charges dans des poudres de nano-objets [54] et un nano-objet unique [56]. Cependant, les propriétés de magnétotransport de ces nano-objets n'ont jamais été étudiées.

En 2005, le LPCNO, fort de la grande qualité des objets métalliques magnétiques synthétisés par l'équipe "nano-structure et chimie organométallique" et de l'acquisition de matériel permettant d'effectuer des mesures de magnéto-transport par l'équipe "Nanomagnétisme", décide de s'intéresser à cette problématique, qui a fait l'objet de la thèse de Reasmey Tan. Ses études se sont concentrées sur des NPs de **FeCo**, qui ont été étudiées soit sous la forme de super-cristaux, soit sous la forme de NPs déposées par goutte sur des électrodes interdigitées. Ces différents échantillons ont mis en évidence des propriétés exotiques de MR et de transport extrêmement intéressantes, mais pas de TMR [60, 61, 62, 37]. On peut noter que les techniques d'élaboration et de protection contre l'oxydation des échantillons mesurés étaient plutôt artisanales, et ne pouvaient pas garantir que les échantillons étaient complètement non-oxydés. Ces résultats, combinés à des résultats de la littérature, présentent un certain nombre de questions ouvertes autour des propriétés de magnétotransport de nano-objets magnétiques issues de la chimie :

- Pourquoi aucune TMR n'a-t-elle jamais été observée dans le système synthétisé au LPCNO ? Plus généralement, quel lien direct peut-il y avoir entre la synthèse (type de synthèse, conditions, précurseurs, ligands), l'élaboration (oxydation possible) et les propriétés de magnétotransport ?
- Les ligands organiques peuvent-ils constituer des barrières tunnel efficaces jusqu'à température ambiante ?
- Quelle est l'influence de la nature des liaisons chimiques (hybridation) des ligands organiques avec la surface des nano-objets sur leur polarisation en spin ?
- Peut-on augmenter l'amplitude de la TMR en choisissant des ligands avec des

chaînes insaturées ou munies de cycles aromatiques, comme cela a été prédit théoriquement [38] ?

Afin de progresser sur ces questions, notre démarche a consisté, d'une part à étudier des objets dont la synthèse était mieux comprise, contrôlée, et caractérisée. D'autre part nous avons développé un ensemble de technologies et procédés permettant d'élaborer des réseaux de nano-objets de manière reproductible et contrôlée, de taille variable, tout en s'assurant que les nano-objets étudiés ne soient jamais oxydés. Enfin, même si une mesure sur des assemblées de nano-objets est plus aisée expérimentalement, un des objectifs de cette thèse était de mesurer un nano-objet métallique et magnétique unique.

Ma première tâche a donc été de développer un procédé de connexion de nano-objets à des électrodes de mesures avec un protocole commun adaptable à n'importe quel type de nano-objet, sensible ou non à l'oxydation. Ce travail a été rendu possible grâce à l'arrivée d'une boîte à gants couplée à un bâti de dépôt de couches minces au sein du laboratoire. Pour l'élaboration d'assemblées, nous avons opté pour une technique de positionnement par diélectrophorèse (DEP) ; ce procédé a pu être effectué en boîte à gants grâce à la présence de passages électriques étanches. Pour la connexion de nano-objets uniques, nous avons développé un procédé complexe comportant entre autres une étape de nanoindentation de résine fine (en collaboration avec l'UMP CNRS Thalès) et une étape d'élaboration de monocouches de nano-objets par la technique de "dip coating", effectuée également en boîte à gants.

Concernant les objets étudiés, il faut noter que les groupes "nano-magnétisme" et "nano-structure et chimie organométallique" du LPCNO ont travaillé étroitement ces dernières années vers une compréhension toujours plus fine des mécanismes de synthèse, qui modulent les propriétés physiques et notamment l'interface métal/ligands. Pour cela, les synthèses sont stoppées progressivement et caractérisées selon leur nature : par spectroscopie Mössbauer (dans le cas de nano-objets contenant du **Fe**), UV, photo-électronique X, diffraction des rayons X, mesures d'aimantation, ou encore microscopie électronique en transmission **MET** haute résolution. Nous avons donc étudié différents types d'objets synthétisés au laboratoire, et ayant toujours à l'esprit l'impératif de la caractérisation à la fois des synthèses dont les objets étaient issus, mais aussi des échantillons élaborés.

Mes travaux de thèse sont regroupés et articulés dans ce manuscrit autour de quatre parties :

La première partie concerne l'état de l'art des thématiques balayées pendant ma thèse et comprend deux chapitres principaux. **Le chapitre 1** a pour objectif de présenter un état de l'art des techniques d'intégration de nano-objets magnétiques sensibles à l'oxydation à l'intérieur de dispositif de mesure. Ce chapitre se clôture par un résumé des différents paramètres pertinents qui gouvernent le dépôt de nano-objets sur des surfaces solides. **Le chapitre 2** présentera dans un premier temps les concepts fondamentaux des différents mécanismes de transport de charges au sein d'assemblées de nano-objets. Dans un deuxième temps, nous ferons un bref état de l'art de la manifestation de la TMR et/ou à fort champ qui ont été mesurées ces dernières années dans diverses structures (jonction tunnel magnétique, jonction tunnel moléculaire, structures granulaires, nano-objets issus de la chimie).

La seconde partie est consacrée aux techniques i) d'élaboration d'électrodes de mesures et ii) d'intégration de nano-objets magnétiques issus de la chimie au sein de ces électrodes. **Le chapitre 3** décrit les techniques de lithographie et de nanoindentation utilisées pour la fabrication des électrodes de mesures pendant ma thèse. Elles ont permis de mener à bien les diverses études expérimentales. **Le chapitre 4** se focalise sur les deux techniques de dépôts sélectionnées pour l'intégration des nano-objets sensibles ou non à l'oxydation à l'intérieur de dispositifs de mesures. Nous présenterons en premier lieu les nombreuses phases d'optimisation de la technique de dip coating en boîte à gants, suivi des résultats expérimentaux de dépôts de monocouches obtenus à partir de nano-objets magnétiques différents (jeux de ligands, taille) et sur des surfaces de natures différentes (SiO_2, Au, résine fine). Une technique de positionnement par DEP sera également présentée. Nous montrerons dans ce chapitre que la technique d'assemblage par DEP constitue une méthode d'élaboration simple et versatile pour l'étude des propriétés de transport d'assemblées de nano-objets de taille, de nature, et de forme différentes.

La troisième partie regroupe les mesures des propriétés de transport de charges et de magnéto-transport de nano-objets issus exclusivement de la chimie. **Le chapitre 5** s'inscrit dans la continuité des travaux obtenus durant la thèse de Reasmey Tan [63] qui avait mis en évidence des propriétés de magnéto-transport riches et complexes lors de l'étude de supercristaux de NPs de **FeCo**. Après avoir discuté des effets reproduits ou non, nous présentons un nouvel effet qui s'ajoute au palmarès des effets "exotiques" que possèdent déjà ces super-cristaux. **Le chapitre 6** présente les propriétés de transport à basse température d'assemblées de NPs de **Co**, sur lesquelles nous avons testé des approches d'échange de ligands. Les diverses études de caractérisation ainsi que les résultats de transport ont permis de valider notre méthode d'échange de ligands et de moduler

les propriétés de transport des assemblées. **Le chapitre 7** traite de l'étude des propriétés de magnéto-transport de trois types de nano-objets à base de **Fe** d'environ 10 nm de diamètre. Ces nano-objets diffèrent par leur forme et le couple de ligands organiques (acide/amine ou amine seulement) utilisés pour leur synthèse. Deux de ces systèmes ont pour la première fois présenté de la TMR jusqu'à température ambiante. Ce chapitre présentera également les propriétés de magnéto-transport de NPs de carbures de **Fe** qui mettent en évidence l'influence des précurseurs sur les propriétés de magnéto-transport. **Le chapitre 8** dressera un bilan comparatif des différents systèmes dont les propriétés de magnéto-transport ont été étudiées. Les effets associés, observés à faible et fort champ magnétique seront discutés en fonction du type de synthèse, des conditions, ainsi que des ligands et des précurseurs choisis. **Le chapitre 9** présentera des mesures de transport électronique en configuration perpendiculaire, sur des dispositifs dédiés aux mesures de NPs uniques. Ces mesures ont été obtenues dans le cadre de l'ANR "CHEMISPIN" en collaboration avec l'UMP CNRS-Thales (Palaiseau). **Le chapitre 10** présentera les résultats expérimentaux qui ont été obtenus en collaboration avec le groupe "Matériaux Moléculaires Commutables" du Laboratoire de Chimie de Coordination (Toulouse) concernant l'étude des propriétés de transport de charges sur des assemblées de nano-objets à base de complexe moléculaire à transition de spin.
Je conclurai en rappelant à chaque fois les résultats essentiels mis en évidence durant cette thèse.
Enfin je clôturerai ce manuscrit par quelques perspectives qui nous semblent les plus pertinentes avec parfois des propositions d'expériences qui permettront probablement d'acquérir une meilleure compréhension.

Bibliographie : Introduction générale

[1] G. Binasch et al. « Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange ». Dans : *Phys. Rev. B* 39 (7 1989), page(s): 4828–4830. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.4828 (cf. p. XV).

[2] M. N. Baibich et al. « Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 61 (21 1988), page(s): 2472–2475. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2472 (cf. p. XV).

[3] P. M. Braganca et al. « Reducing the critical current for short-pulse spin-transfer switching of nanomagnets ». Dans : *Applied Physics Letters* 87.11, 112507 (2005), page(s): 112507. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/87/112507/1 (cf. p. XV).

[4] W. H. Rippard et al. « Current-driven microwave dynamics in magnetic point contacts as a function of applied field angle ». Dans : *Phys. Rev. B* 70 (10 2004), page(s): 100406. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.100406 (cf. p. XV).

[5] Alexander Khitun et al. « Feasibility study of logic circuits with a spin wave bus ». Dans : *Nanotechnology* 18.46 (2007), page(s): 465202. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=46/a=465202 (cf. p. XV).

[6] T. Schneider et al. « Realization of spin-wave logic gates ». Dans : *Applied Physics Letters* 92.2, 022505 (2008), page(s): 022505. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/92/022505/1 (cf. p. XV).

[7] A. Dussaux et al. « Large microwave generation from current-driven magnetic vortex oscillators in magnetic tunnel junctions ». Dans : *Nat Commun* 1 (avr. 2010), page(s): 8. URL : http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1006 (cf. p. XV).

[8] W J M Naber, S Faez et W G van der Wiel. « Organic spintronics ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 40.12 (2007), page(s): R205. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/40/i=12/a=R01 (cf. p. XV).

[9] Stefano Sanvito. « Molecular spintronics ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 40 (6 2011), page(s): 3336–3355. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15047B (cf. p. XV, XVI, 128).

[10] JOHN SCHLIEMANN. « SPIN HALL EFFECT ». Dans : *International Journal of Modern Physics B* 20.09 (2006), page(s): 1015–1036. URL : http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S021797920603370X (cf. p. XV).

[11] Jairo Sinova et al. « Universal Intrinsic Spin Hall Effect ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92 (12 2004), page(s): 126603. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.126603 (cf. p. XV).

[12] E M Hankiewicz et G Vignale. « Spin-Hall effect and spin-Coulomb drag in doped semiconductors ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.25 (2009), page(s): 253202. URL : http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=25/a=253202 (cf. p. XV).

[13] A Bernand-Mantel et al. « A versatile nanotechnology to connect individual nano-objects for the fabrication of hybrid single-electron devices ». Dans : *Nanotechnology* 21.44 (2010), page(s): 445201. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=44/a=445201 (cf. p. XV, 106, 176).

[14] H. Fujimori, S. Mitani et S. Ohnuma. « Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films ». Dans : *Materials Science and Engineering : B* 31.1-2 (1995), page(s): 219 –223. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510794080321 (cf. p. XV, 136).

[15] J. Barnas et A. Fert. « Magnetoresistance Oscillations due to Charging Effects in Double Ferromagnetic Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 80 (5 1998), page(s): 1058–1061. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.1058 (cf. p. XV).

[16] S. Takahashi et S. Maekawa. « Effect of Coulomb Blockade on Magnetoresistance in Ferromagnetic Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 80 (8 1998), page(s): 1758–1761. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.1758 (cf. p. XV).

[17] Keiji Ono et al. « Magnetoresistance of Ni/NiO/Co Small Tunnel Junctions in Coulomb Blockade Regime ». Dans : *Journal of the Physical Society of Japan* 65.11 (1996), page(s): 3449–3451. URL : http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/65/3449/ (cf. p. XV).

[18] H. Sukegawa et al. « Significant Magnetoresistance Enhancement due to a Cotunneling Process in a Double Tunnel Junction with Single Discontinuous Ferromagnetic Layer Insertion ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 94 (6 2005), page(s): 068304. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.068304 (cf. p. XV).

[19] Pierre Seneor, Anne Bernand-Mantel et Frédéric Petroff. « Nanospintronics : when spintronics meets single electron physics ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 19.16 (2007), page(s): 165222. URL : http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=16/a=165222 (cf. p. XV).

[20] Anne Bernand Mantel. « Transport à un électron et effets magnéto-Coulomb dans une nanoparticule unique ». Thèse de doct. Docteur de l'université Pierre et Marie Curie, 2009 (cf. p. XV, 103, 106, 336, 337).

[21] Lapo Bogani et Wolfgang Wernsdorfer. « Molecular spintronics using single-molecule magnets ». Dans : *Nat Mater* 7.3 (mar. 2008), page(s): 179–186. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat2133 (cf. p. XV, 432).

[22] Hiroshi Shimada, Keiji Ono et Youiti Ootuka. « Driving the single-electron device with a magnetic field ». Dans : *Journal of Applied Physics* 93.10 (2003), page(s): 8259–8264. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/93/8259/1 (cf. p. XV).

[23] X. Waintal et O. Parcollet. « Current-Induced Spin Torque in a Nanomagnet ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 94.24 (2005), page(s): 247206 (cf. p. XV).

[24] M. B. A. Jalil et S. G. Tan. « Spin transfer and current-induced switching in a ferromagnetic single-electron transistor ». Dans : *Phys. Rev. B* 72.21 (2005), page(s): 214417 (cf. p. XV).

[25] I. S. Beloborodov et al. « Granular electronic systems ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 79 (2 2007), page(s): 469–518. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.469 (cf. p. XV, 110, 289, 290).

[26] T. B. Tran et al. « Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 78.7 (2008), page(s): 075437 (cf. p. XV, 108–111, 279, 289–291).

[27] Dong Yu et al. « Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92 (21 2004), page(s): 216802. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.216802 (cf. p. XV, 110, 111, 289, 291).

[28] H. Moreira et al. « Electron Cotunneling Transport in Gold Nanocrystal Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 107 (17 2011), page(s): 176803. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.176803 (cf. p. XV, 108, 110–112, 291).

[29] Moon Sung Kang et al. « Size- and Temperature-Dependent Charge Transport in PbSe Nanocrystal Thin Films ». Dans : *Nano Letters* 11.9 (2011), page(s): 3887–3892. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2020153 (cf. p. XV, 108, 110–112, 289–291).

[30] B. Abeles et al. « Structural and electrical properties of granular metal films ». Dans : *Advances in Physics* 24.3 (1975), page(s): 407–461. URL : http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737500101431 (cf. p. XV, 291).

[31] Kay Yakushiji et al. « Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles ». Dans : *Nat Mater* 4.1 (jan. 2005), page(s): 57–61. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1278 (cf. p. XV).

[32] F. Ernult et al. « Spin-dependent single-electron-tunneling effects in epitaxial Fe nanoparticles ». Dans : *Applied Physics Letters* 84.16 (2004), page(s): 3106–3108. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/84/3106/1 (cf. p. XV).

[33] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. « Synthesis and characterization of monodisperse nano crystals and close-packed nanocrystal assemblies ». Dans : *Annual Review of Materials Science* 30.1 (2000), page(s): 545–610. URL : http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.30.1.545 (cf. p. XVI, 136, 234, 377).

[34] Bruno Chaudret. « Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization ». Dans : *Comptes Rendus Physique* 6.1 (2005), page(s): 117 –131. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070504002142 (cf. p. XVI, 136).

[35] M. Respaud et al. « Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles ». Dans : *Phys. Rev. B* 57 (5 1998), page(s): 2925–2935. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.2925 (cf. p. XVI, 136).

[36] C. T. Black et al. « Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices ». Dans : *Science* 290.5494 (2000), page(s): 1131–1134. URL : http://www.sciencemag.org/content/290/5494/1131.abstract (cf. p. XVI, 108, 110, 136–138, 279, 289, 302).

[37] R. P. Tan et al. « Magnetoresistance and collective Coulomb blockade in superlattices of ferromagnetic CoFe nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. B* 79 (17 2009), page(s): 174428. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.174428 (cf. p. XVI, XVII, 109, 144, 150, 302).

[38] Alexandre R. Rocha et al. « Towards molecular spintronics ». Dans : *Nat Mater* 4.4 (avr. 2005), page(s): 335–339. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nmat1349 (cf. p. XVI, XVIII, 3, 28, 320, 363).

[39] R. Bau et al. « Spin crossover in iron(II)-complexes ». Dans : *Metal Complexes*. T. 44. Structure & Bonding. Springer Berlin / Heidelberg, 1981, page(s): 83–195. URL : http://dx.doi.org/10.1007/BFb0111269 (cf. p. XVI, 113).

[40] A. Bousseksou et al. « Dynamic response of the spin-crossover solid $Co(H_2(fsa)_2en)(py)_2$ to a pulsed magnetic field ». Dans : *Phys. Rev. B* 65 (17 2002), page(s): 172412. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.172412 (cf. p. XVI, 113).

[41] Gábor Molnár et al. « Raman Spectroscopic Study of Pressure Effects on the Spin-Crossover Coordination Polymers $Fe(Pyrazine)[M(CN)_4], 2H_2O(M = Ni, Pd, Pt)$. First Observation of a Piezo-Hysteresis Loop at Room Temperature ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.14 (2003), page(s): 3149–3155. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp027550z (cf. p. XVI, 113).

[42] N. Ould Moussa et al. « Selective Photoswitching of the Binuclear Spin Crossover Compound $[Fe(bt)(NCS)_2]_2(bpm)$ into Two Distinct Macroscopic Phases ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 94 (10 2005), page(s): 107205. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.107205 (cf. p. XVI, 113).

[43] Julio Camarero et Eugenio Coronado. « Molecular vs. inorganic spintronics : the role of molecular materials and single molecules ». Dans : *J. Mater. Chem.* 19 (12 2009), page(s): 1678–1684. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B819594N (cf. p. XVI).

[44] Hao Zeng et al. « Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 73.2 (2006), page(s): 020402 (cf. p. XVI, XVII, 137, 141).

[45] Seongjin Jang, Wenjie Kong et Hao Zeng. « Magnetotransport in Fe_3O_4 nanoparticle arrays dominated by noncollinear surface spins ». Dans : *Phys. Rev. B* 76.21 (2007), page(s): 212403 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[46] Nurit Taub, Alexander Tsukernik et Gil Markovich. « Inter-particle spin-polarized tunneling in arrays of magnetite nanocrystals ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321.13 (2009), page(s): 1933 –1938. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308012729 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[47] S. Wang et al. « Enhanced magnetoresistance in self-assembled monolayer of oleic acid molecules on Fe_3O_4 nanoparticles ». Dans : *Journal of Applied Physics* 94.1 (2009), page(s): 012507. URL : http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.3059571 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[48] Mohammad S. Alam et al. « Spin-State Patterns in Surface-Grafted Beads of Iron(II) Complexes ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 49.6 (2010), page(s): 1159–1163. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905062 (cf. p. XVII, 113).

[49] Daniel Aravena et Eliseo Ruiz. « Coherent Transport through Spin-Crossover Single Molecules ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 134.2 (2012), page(s): 777–779. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja2090096 (cf. p. XVII, 113).

[50] Lionel Salmon et al. « Re-investigation of the spin crossover phenomenon in the ferrous complex $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ ». Dans : *New J. Chem.* 33 (6 2009), page(s): 1283–1289. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B902811K (cf. p. XVII, 113).

[51] Tarik Mahfoud et al. « Electrical properties and non-volatile memory effect of the $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ spin crossover complex integrated in a microelectrode device ». Dans : *Applied Physics Letters* 99.5, 053307 (2011), page(s): 053307. URL : http://link.aip.org/link/?APL/99/053307/1 (cf. p. XVII, 113, 339).

[52] Kazuyuki Takahashi et al. « Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin-Low-Spin Conversion in the Molecular System $[Fe^{III}(qsal)_2][Ni(dmit)_2]_3$ ». Dans : *Inorganic Chemistry* 45.15 (2006), page(s): 5739–5741. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic060852l (cf. p. XVII, 113).

[53] Christophe Faulmann et al. « Electrical Conductivity and Spin Crossover : A New Achievement with a Metal Bis Dithiolene Complex ». Dans : *Inorganic Chemistry* 46.21 (2007), page(s): 8548–8559. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic062461c (cf. p. XVII, 113).

[54] Aurelian Rotaru et al. « Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials ». Dans : *Chem. Commun.* 48 (35 2012), page(s): 4163–4165. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30528C (cf. p. XVII, 113, 114, 248, 340, 345, 410).

[55] S. Shi et al. « Study of molecular spin-crossover complex $Fe(phen)_2(NCS)_2$ thin films ». Dans : *Applied Physics Letters* 95.4, 043303 (2009), page(s): 043303. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/95/043303/1 (cf. p. XVII, 113).

[56] Ferry Prins et al. « Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System ». Dans : *Advanced Materials* 23.13 (2011), page(s): 1545–1549. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821 (cf. p. XVII, 113–116, 345, 362, 409).

[57] Celine Etrillard et al. « Photoconduction in $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4), H_2O$ nanocrystals ». Dans : *Chem. Commun.* 47 (34 2011), page(s): 9663–9665. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CC11441G (cf. p. XVII, 113, 253, 254).

[58] Edgar A. Osorio et al. « Electrical Manipulation of Spin States in a Single Electrostatically Gated Transition-Metal Complex ». Dans : *Nano Letters* 10.1 (2010). PMID : 20000819, page(s): 105–110. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9029785 (cf. p. XVII).

[59] V. Meded et al. « Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule : Theory and experiment ». Dans : *Phys. Rev. B* 83 (24 2011), page(s): 245415. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245415 (cf. p. XVII, 113).

[60] Reasmey P. Tan et al. « Transport in Superlattices of Magnetic Nanoparticles : Coulomb Blockade, Hysteresis, and Switching Induced by a Magnetic Field ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 99 (17 2007), page(s): 176805. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.176805 (cf. p. XVII, 280).

[61] Reasmey P. Tan et al. « 3000% high-field magnetoresistance in super-lattices of CoFe nanoparticles ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320.6 (2008), page(s): L55 –L59. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009626 (cf. p. XVII, 280).

[62] Reasmey P. Tan, Julian Carrey et Marc Respaud. « Voltage and temperature dependence of high-field magnetoresistance in arrays of magnetic nanoparticles ». Dans : *Journal of Applied Physics* 104.2 (2008), page(s): 023908. URL : http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.2957061 (cf. p. XVII, 147–150).

[63] R.P.TAN. « propriétés magnétiques et de transport de nanoparticules magnétiques auto-organisées ». Thèse de doct. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE, 2008 (cf. p. XIX, 117, 144–146, 148, 170, 275, 279, 320).

Première partie

Etat de l'art

Chapitre 1

Auto-assemblage de nano-objets

1.1 Introduction

L'auto-assemblage est un concept physique universel, présent dans la nature de l'échelle atomique à l'échelle de l'univers. On lui attribue par exemple, la création de structures biologiques complexes et multi-dimensions telles que les cellules, ou encore d'induire l'organisation des étoiles en galaxies, qui elles-mêmes se structurent et s'auto-assemblent [65].

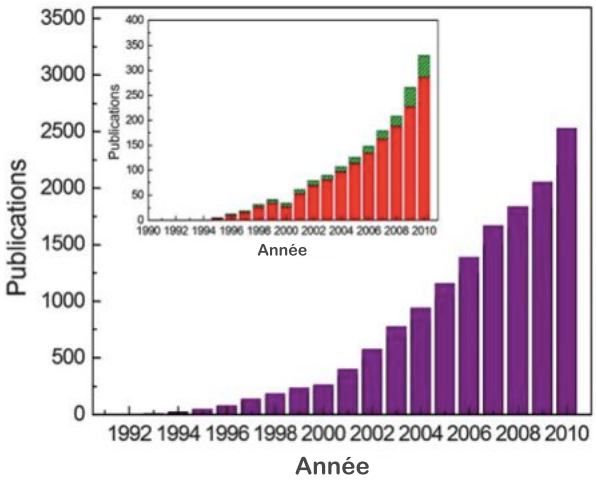


Figure 1.1 – *Statistique des publications recensées sur ISI Web of Science à partir des mots clés "Auto-assemblage" / "Auto-organisation" et "nanoparticules". Les histogrammes en rouge et en vert concernent respectivement les publications de réseaux désordonnées et ordonnés (d'après [64]).*

Finalement, l'auto-assemblage d'un système prend naissance dans la possibilité de trouver des configurations thermodynamiquement plus stables donc moins coûteuses en énergie. Lorsque la taille de ce système change, cela ne modifie que le rapport de prédominance des forces internes et externes, c'est-à-dire que plus le système se rapproche de l'infiniment petit (respectivement grand) plus les forces externes deviennent négligeables (respectivement prédominantes), comme par exemple pour les forces de gravitations. L'auto-assemblage peut être défini comme l'auto-organisation d'entités semblables, en motifs ou structures ordonnés sans l'intervention de l'homme, mais peut néanmoins se dérouler dans un environnement contrôlé [66]. Ce domaine suscite de plus en plus d'intérêt dans la communauté scientifique (voir figure 1.1), notamment aux échelles nano et mésoscopique et ce dans diverses disciplines (matériaux, chimie, physique, biologie, etc).

Depuis les années 90, de nombreux travaux de recherches ont été dédiés au contrôle des forces régissant la physique des dispersions colloïdales de nano-objets. En effet, une caractéristique étonnante de ces systèmes est leur aptitude à s'auto-organiser sur diverses

surfaces aussi bien liquides que solides. Une bonne compréhension des paramètres jouant sur la qualité de l'auto-organisation permet la formation de réseaux à la fois en 2D [67], en 3D [68], de géométrie bien définie [69], ou enfin guidés de manière précise à l'intérieur de nano-structures [70]. Les propriétés étonnantes de ces colloïdes suscitent une attention particulière en raison de leurs potentielles applications dans des domaines scientifiques émergents (magnétisme [71], spintronique [72, 38], photonique [73], plasmonique [74, 75, 76], nanobiotechnologie [77, 78, 79]). Les synthèses chimiques en phase liquide conduisent à la formation de nano-objets aux propriétés riches et modulables. De plus, ces derniers sont stabilisés le plus souvent directement en suspension colloïdale (voir annexe A.1), qui est un des paramètres clés et moteur du dépôt auto-organisé de nano-objets. Lorsqu'ils sont en suspension, leur comportement est gouverné par plusieurs forces telles que le mouvement brownien, les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes, les interactions magnétiques, les forces électrostatiques ou encore les forces hydrodynamiques (toutes ces forces sont détaillées en annexe : voir A.1.1).

De nombreux travaux de recherche ont cherché à contrôler une ou plusieurs de ces forces et à les compenser de façon à pouvoir diriger cet assemblage et parvenir à positionner les objets colloïdaux sur de larges étendues. Dans ce contexte, de nombreuses méthodes d'assemblage non conventionnelles ont été conduites pour réaliser un agencement à l'échelle nanométrique. Un moyen d'y parvenir est via les forces capillaires, qui sont à l'origine d'innombrables techniques de dépôts à partir de dispersions colloïdales de nano-objets (ces forces sont explicitées en détail en annexe : A.2). Nous ferons ensemble un tour d'horizon des principales techniques présentes dans la littérature, en nous attardant dans un premier temps sur les paramètres qui régissent l'assemblage convectif/capillaire en configuration de retrait horizontal, communément appelée "technique de dip coating". En effet, c'est la technique que nous avons retenue pour l'obtention de réseaux en 2D de nano-objets magnétiques déposés sur des dispositifs de mesure. Dans un second temps, nous ferons l'inventaire des techniques d'assemblage dirigé qui s'inspirent des méthodes classiques, évoquées précédemment. Ces dernières sont qualifiées de "dirigées", en raison de l'emplacement des zones d'assemblages qui sont définies préalablement. En général, l'assemblage est dirigé par structuration d'une surface d'accueil solide avec des motifs physiques ou chimiques. Les structures physiques sont des motifs topographiques en creux ou en relief, alors que les structures chimiques alternent des zones de composition chimique différente, offrant soit un contraste de charge (cationique ou anionique), soit un contraste d'énergie de surface (hydrophile ou hydrophobe). Cependant, il existe une approche différente de plus en plus répandue, communément appelée "technique de diélectrophorèse". Le principe consiste à piéger des nano-objets entre des électrodes de mesures grâce à l'application d'un champ électrique alternatif non-uniforme. Cette approche sera décrite également plus en

détails dans la suite, puisque c'est la technique d'assemblage dirigée que nous avons choisie et utilisée pour intégrer les nano-objets magnétiques du LPCNO dans des dispositifs de mesures de magnéto-transport.

1.2 Techniques d'assemblage de colloïdes

Depuis le début des années 1990, de nombreuses techniques de dépôts ont vu le jour afin d'élaborer des structures à partir de suspensions colloïdales. Le but étant que des colloïdes s'auto-assemblent et/ou s'auto-organisent sur des surfaces solides à l'échelle d'un wafer de silicium (plusieurs pouces). Tout l'enjeu consiste à approfondir les connaissances de l'influence des forces au sein d'une suspension colloïdale (interactions de Van Der Waals, les répulsions stériques ou coulombiennes, forces capillaires, etc), sur la morphologie des dépôts. Les différentes stratégies mises au point reposent sur l'utilisation des forces capillaires, électrostatiques, ou magnétiques, pour assembler de tels colloïdes sur de larges surfaces. L'état de l'art des différentes stratégies employées pour l'assemblage de nano-objets décrit dans la suite, permettra de positionner nos travaux de recherche. Cependant, devant la diversité des techniques existantes (voir une liste non exhaustive sous forme d'organigramme présentée ici : 1.2) et du riche panel de nano-objets synthétisés à ce jour (métalliques et/ou magnétiques, semi-conducteurs, polymères, etc,...), nous privilégierons la description des techniques et des résultats d'assemblage de colloïdes stabilisés qui se rapprochent de nos deux objectifs. D'une part, nous décrirons les différentes techniques d'assemblage permettant d'obtenir des réseaux en 2D de nano-objets magnétiques stabilisés stériquement, sur de larges surfaces solides de natures différentes (SiO_2, Au, résine, etc...). D'autre part, nous exposerons l'état de l'art des techniques permettant de guider et de positionner des colloïdes dans des dispositifs de mesures physiques qui constitue notre second objectif.
Pour chacun de ces objectifs, nous avons sélectionné une des méthodes qui nous paraissait la plus pertinente et appropriée par rapport à nos contraintes expérimentales (taille des nano-objets, précautions contre l'oxydation, etc...). C'est pourquoi, nous nous attarderons plus longuement sur les deux techniques sélectionnées (entourées en rouge dans l'organigramme 1.2) : d'une part la technique de dip coating, pour l'obtention de monocouches de nano-objets magnétiques, et d'autre part la technique de diélectrophorèse, qui permet d'attirer et de former des assemblées de différentes dimentionnalités directement à l'intérieur de dispositifs de mesures physiques.

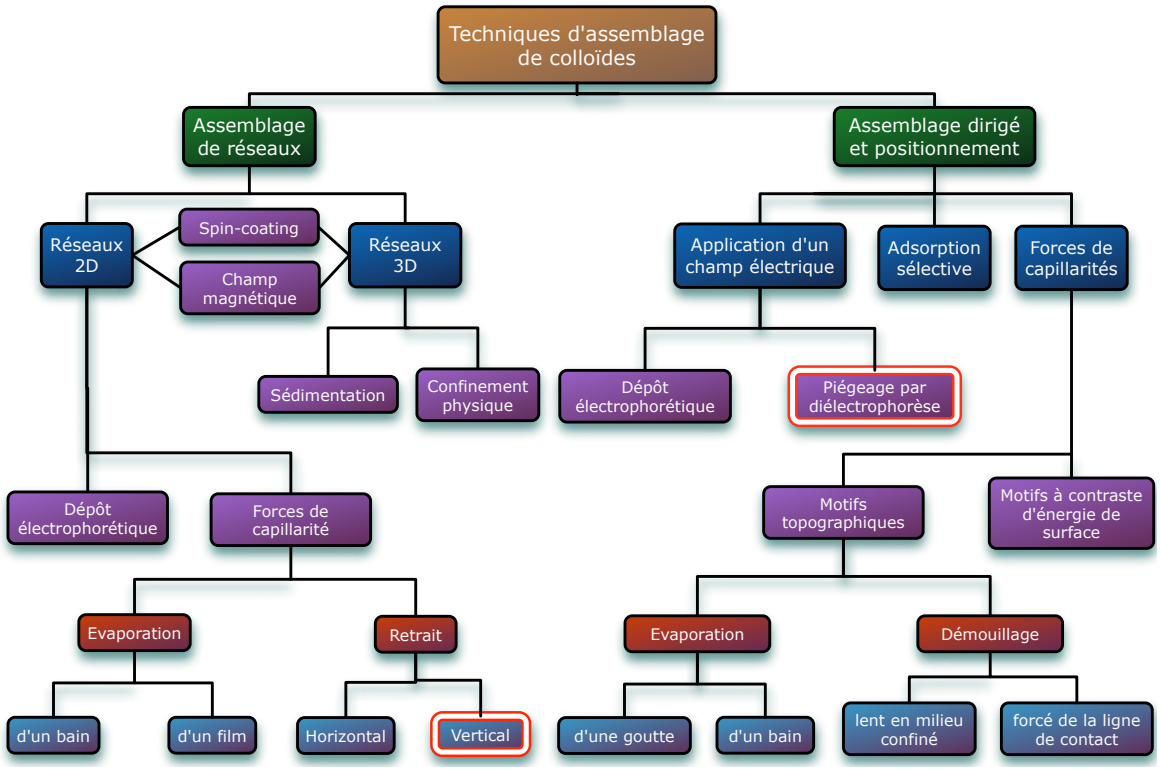


FIGURE 1.2 – *Tableau récapitulatif des techniques d'assemblage à partir de suspensions colloïdales. Les techniques entourées en rouge correspondent à celles que nous avons jugé adéquates pour atteindre nos objectifs (organigramme adapté de [80])*

1.2.1 Techniques d'assemblage de réseaux de nano-objets magnétique en 2D

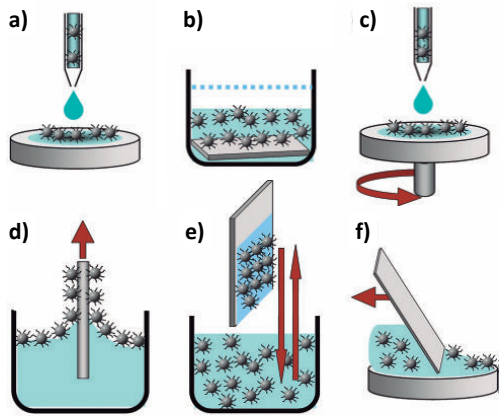


FIGURE 1.3 – *Représentation schématique des approches expérimentales utilisées pour le dépôt de monocouches et multicouches, de nano-objets notamment magnétiques.*
a) *Dépôt par goutte (drop casting),* ***b)*** *Dépôt in-situ,* ***c)*** *Dépôt par centrifugation (spin-coating),* ***d)*** *Technique de Langmuir-Blodgett (LB),* ***e)*** *Dépôt par assemblage convectif/capillaire par retrait vertical (également connu sous le nom de dip coating), et* ***f)*** *Dépôt par assemblage convectif/capillaire par retrait horizontal (également connu sous le nom de tape-casting ou doctor-blade-casting). Adapté de [81]*

Les principales méthodes de dépôts utilisées pour induire l'auto-assemblage de nano-

objets magnétiques sur des surfaces solides, sont présentées dans la figure 1.3.

Dépôt par goutte (Drop casting)

Parmi ces méthodes, la technique la plus simple et la plus utilisée, consiste à déposer une goutte d'une suspension colloïdale (figure 1.3 **a)**) sur une surface d'accueil solide [67, 82]. Cette méthode de dépôt a permis récemment de déposer une monocouche de nanoparticules de **Co** de 10 nm de diamètre (± 10%) en suspension dans du dichlorobenzène (T_{eb} = 181 °C), sur une surface de silicium chauffée à 150 °C (voir figure 1.4) [83]. On notera cependant, que l'organisation ne s'étend que sur quelques micromètres (≈ 4 μm voir SI [83]) de plus, aucune précaution contre l'oxydation n'a été prise lors du dépôt.

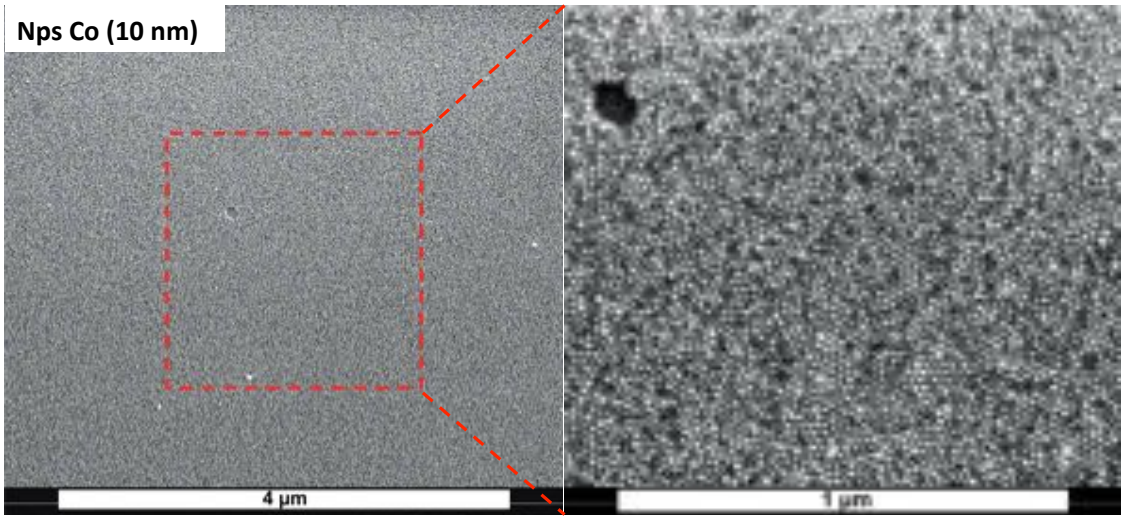


FIGURE 1.4 – *Clichés de **MEB** de nanoparticules de **Co** de 10 nm de diamètre (± 10 %) auto-assemblées en monocouche dans les conditions expérimentales optimisées (température du substrat égale à 150 °C). Issu de [83]*

Il est également possible, via cette même technique, de mélanger des nano-objets de différentes tailles mais aussi de natures différentes (métaux de transition, semi-conducteurs, oxydes magnétiques, etc...) [84]. La formation de réseaux binaires a été mise en évidence pour la première fois en 1989, et connaît depuis lors un réel engouement dans la communauté. D'un point de vue fondamental, ces structures permettent de mieux comprendre les mécanismes d'équilibres thermodynamiques, qui découlent d'un compromis entre toutes les forces internes. A terme on pourrait alors prédire les structures de cristallisations, dans le but d'affiner à souhait la réponse du dépôt à des stimuli externes (magnétiques, électriques, optiques ou mécaniques) [85]. Jusqu'ici, peu de groupes ont réussi à déposer et organiser des réseaux en 2D de types binaires ou ternaires. De plus les surfaces

d'organisations sont limitées à $\approx$ 10 μm^2. La formation des réseaux prenait plusieurs heures à cause de la dispersion des nano-objets dans des solvants à haut point d'ébullition (comme le tetrachloroethylene). Enfin, de tels réseaux n'ont pu être déposés que sur des membranes hydrophobes pour microscopie [86, 87, 88, 89, 90]. Très récemment, Dong et coll. ont développé une méthode efficace, s'inspirant des techniques de Langmuir Blodgett et Schaefer (détaillées plus loin). En effet, leur technique consiste à déposer une goutte de suspension colloïdale ($\approx$ 20 μL) au dessus d'une phase polaire de diéthylène glycol (**DEG**). La suspension colloïdale est formée de plusieurs types de nano-objets stabilisés avec des ligands hydrophobes de tailles et de natures différentes, dispersés dans un même solvant apolaire (hexane). La phase polaire est contenue dans un récipient en Téflon (1.5 $cm \times 1.5$ cm) à température ambiante. On notera que la surface d'accueil (membrane de **MET**, substrat isolant, etc) est préalablement immergée au fond du récipient. Dès que la goutte est déposée, le récipient est aussitôt recouvert pour limiter l'évaporation de l'hexane ($T_{bp} = 69$ °C), et ainsi maximiser le temps de diffusion des nano-objets pour une meilleure organisation. Après environ dix minutes, le réseau binaire ou ternaire de nano-objets est prêt à être transféré sur la surface d'accueil. Il suffit pour cela, d'enlever à l'aide d'une seringue, un certain volume de la phase polaire, jusqu'à ce que le dépôt rencontre la surface d'accueil. On s'affranchit ainsi de la contrainte de l'état (physique ou chimique) de la surface d'accueil, qui joue un rôle majeur au niveau de l'auto-assemblage. Cependant, il a été mis en évidence qu'une faible différence de polarité mène à des interruptions au niveau de la formation du dépôt. Par exemple, avec le diéthylène glycol, l'auto-assemblage est de bonne qualité alors qu'avec de l'éthylène glycol, ce n'est plus le cas [91]. Néanmoins, grâce à ce protocole Dong et coll. ont pu obtenir une monocouche d'un réseau binaire type AB (voir 1.5 **e)** et **f)**) constituée de nanoparticules de de 16.5 nm de **Fe3O4** et de nanoparticules d'or de 6.4 nm (voir 1.5 déposées à la fois sur une membrane pour **MET** en **a)** et sur une surface d'accueil solide de Si/SiO_2 en **b)**). Un cliché optique en insert à gauche montre que la qualité d'auto-organisation du dépôt s'étend sur des échelles millimétriques. D'autres systèmes binaires ont pu être obtenus, comme un couple de nanoparticules de 16.5 nm de **Fe3O4** avec des nanoparticules de 5.5 nm de **FePt** (voir 1.5 **g)**) ou en **h)** des nanoparticules de 28.9 nm de **NaYF4 Yb Er** et de nanoparticules de 13.4 nm de **Fe3O4**. On notera que les auteurs reportent dans ce même article le second résultat de dépôt de réseau ternaire de la littérature avec des nanoparticules de **Fe3O4** de deux diamètres différents, ainsi que des nanoparticules de **FePt** [92]. Cependant, à cause de la présence de la sous-phase polaire, cette technique n'aurait pas pu être utilisée pour le dépôt de nano-objets à la fois magnétiques et métalliques. En effet, de tels nano-objets seraient oxydés au contact de l'air et au contact de groupement fonctionnel type alcools.

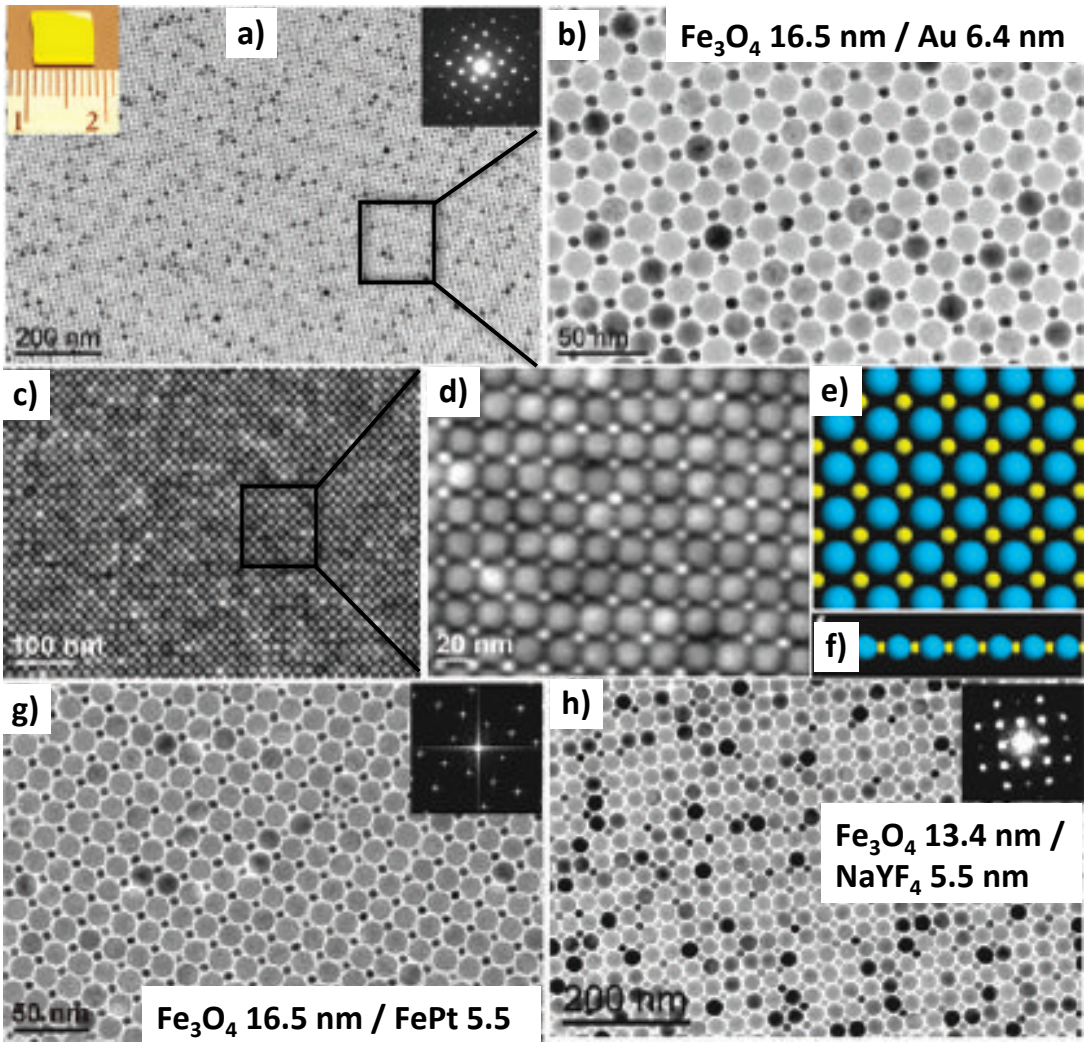


FIGURE 1.5 – *Résultats expérimentaux obtenus par Dong et coll. de réseaux binaire et ternaire de nanoparticules.*
a) *Clichés de* ***MET*** *avec en insert à droite une* ***FFT*** *d'une monocouche auto-assemblée de type AB de nanoparticules de 16.5 nm de* ***Fe3O4*** *et de nanoparticules d'or de 6.4 nm. Un cliché optique en insert à gauche montre une surface d'accueil solide de* $Si0_2/Si$ *recouverte du dépôt binaire. En* ***b)*** *on retrouve un agrandissement de* ***MET****. Des clichés de* ***MEB*** *respectivement à bas et fort grandissements sont montrés en* ***c)*** *et* ***d)****. Des modélisations représentent la cristallisation vue de haut en* ***e)*** *et de côté* ***f)*** *de la monocouche type AB.* ***g)*** *Cliché de* ***MET*** *d'une monocouche binaire de nanoparticules de 16.5 nm de* ***Fe3O4*** *et de nanoparticules de 5.5 nm de* ***FePt****.* ***h)*** *Cliché de* ***MET*** *d'une monocouche de type AB de nanoparticules de 28.9 nm de* ***NaYF4 Yb Er*** *et de nanoparticules de 13.4 nm de* ***Fe3O4****. Issu de [93])*

Dong et coll. ont également publié la même année une variante de la technique précédente sur le même type de nano-objets, qui permet toujours d'obtenir une monocouche, mais en ajoutant au-dessus des lignes plus épaisses de nano-objets espacées périodiquement. Pourtant le protocole n'est que sensiblement différent au protocole décrit précédemment. Ici, la goutte est d'une part déposée près du bord du récipient en Téflon, et

d'autre part l'évaporation de la suspension colloïdale n'est plus limitée par un couvercle. La phase polaire est remplacée ici par de l'acétonitrile qui offre une viscosité inférieure au **DEG**, permettant la formation de lignes périodiques au dessus de la monocouche. Comme précédemment la suspension colloïdale s'étale complètement dans le récipient au dessus de la phase polaire, mais désormais la forte évaporation du solvant apolaire piège la monocouche en cours de formation sur les bords du récipient. Finalement, en fin d'évaporation, la ligne triple se déplace sur la monocouche de part en part du récipient, laissant derrière elle des lignes de nano-objets micrométriquement espacées avec une hauteur d'environ six couches (voir sur la gauche de la figure 1.6 des schémas des étapes du dépôt, et sur la droite de la figure de **h)** à **o)** les résultats expérimentaux correspondants). On notera que la formation des lignes se manifeste seulement si le taux d'évaporation est assez fort. En effet, aucune ligne n'est visible pour des solvants possédant des hauts points d'ébullitions comme l'heptane (T_{bp} = 98 °C) ou l'octane (T_{bp} = 125 °C). La morphologie des lignes dépend quant à elle de la nature de la phase de dispersion apolaire, et des tensions de surfaces de la phase polaire et apolaire. La périodicité des lignes peut être modulée grâce à la concentration en nano-objets. Bien que le mécanisme de formation des lignes périodiques soit analogue aux techniques de "stick slip motion" (décrites plus loin), le déplacement de la ligne triple au dessus d'une phase liquide est inédite.
Cette technique offre des perspectives intéressantes car elle n'utilise pas de phases polaires à base d'eau ou d'alcools, qui sont proscrites à l'intérieur des boîtes à gants et oxydent les nano-objets magnétiques. Elle pourrait donc facilement être utilisée sous atmosphère contrôlée, pour obtenir des réseaux en 2D ou 3D de nano-objets magnétiques non oxydés, qui gardent ainsi leurs bonnes propriétés. D'autre part, cette technique est très simple à mettre en place expérimentalement, et s'applique de manière générale à des systèmes de natures et de tailles différentes, dont le dépôt formé peut être transféré sur n'importe quelle surface d'accueil.

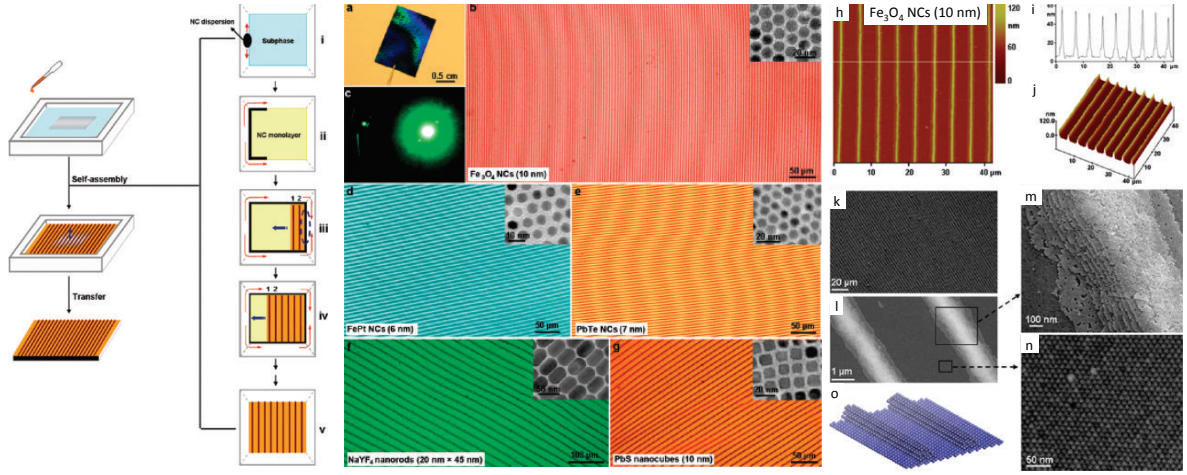


FIGURE 1.6 – *Résultats expérimentaux obtenus par Dong et coll. de réseaux binaire de nanoparticules et de lignes périodiques de nanoparticules.*
Sur la gauche est représenté un schéma de l'auto-assemblage et du transfert du dépôt constitué d'une monocouche et de lignes périodiquement espacées. La colonne de droite (i-v) illustre le processus de formation des lignes périodiques en vue de dessus. La première et la deuxième lignes formées sont indiquées par les chiffres "1" et "2", respectivement, afin de montrer la direction d'étalement du film colloïdal (indiqué par des flèches bleues) dans (iii) et (iv). L'ovale en pointillés (iii) montre le bord de la sous-phase polaire où les lignes commencent à se former. ***a)*** *Cliché de* ***MEB*** *d'un dépôt de nanoparticules de 10 nm de* ***Fe3O4*** *transférées sur une surface d'accueil de Si/SiO_2 affichant des couleurs iridescentes.* ***b)*** *Cliché optique du film obtenu, montrant le motif périodique de lignes présent sur une grande surface. En insert, un cliché* ***MET*** *des nanoparticules de 10 nm de* ***Fe3O4****.* ***c)*** *Diffraction d'un faisceau laser (longueur d'onde = 532 nm) d'un film transféré sur une lame de verre.* ***d-g)*** *Clichés de microscopie optique de films auto-assemblés comportant des lignes périodiques de nanoparticules de* ***FePt*** *de 6 nm, de* ***PbTe*** *de 7 nm, des nanobâtonnets de* ***NaYF4 Yb Er*** *de 20 nm à 45 nm, et des nanocubes de* ***PbS*** *de 10 nm, respectivement. Les inserts montrent des clichés de* ***MET****. Des couleurs arbitraires sont appliquées aux clichés de microscopie optique pour les distinguer.* ***h)*** *Mesures de* ***MFA*** *des lignes périodiques composées de nanoparticules de 10 nm* ***Fe3O4*** *($45 \times 45 \mu m^2$).* ***i)*** *Profil de hauteur des lignes.* ***j)*** *Image tridimensionnelle des lignes périodiques.* ***k, l)*** *Clichés de* ***MEB*** *à bas et fort grandissement respectivement. m) Zoom sur une ligne.* ***n)*** *Zoom sur la monocouche.* ***o)*** *Schéma en 3D du dépôt. Issu de [94])*

Dépôt in-situ (en milieu réactionnel)

Une autre technique appelée "technique de dépôt in-situ" consiste à immerger une surface d'accueil dans une suspension colloïdale ou directement dans le milieu réactionnel. Dans le premier cas, la technique consiste simplement à attendre que le solvant ait totalement fini de s'évaporer, mais on obtient alors un auto-assemblage préférentiellement en 3D [95, 96, 97]. Dans le second cas la surface d'accueil est introduite directement dans le milieu réactionnel pendant la synthèse des nano-objets. On s'affranchit alors d'une étape expérimentale supplémentaire. Cette technique a permis d'obtenir un dépôt auto-organisé d'une dizaine de couches de nanoparticules magnétiques et métalliques de **FeCo** (15 nm),

directement après synthèse sur un wafer de silicium (voir figure 1.7 **c)**) [98]. Un auto-assemblage spontané en milieu réactionnel sur une surface d'accueil solide de nano-objets magnétiques à forte anisotropie de forme, est également possible. On peut citer les résultats d'auto-assemblage de nano-bâtonnets de **Fe** polycristallins, dont le diamètre varie de 30 à 40 nm, obtenus par synthèse en milieu aqueux sur un substrat monocristallin de saphir ou sur (F-SnO2) [99]. Plus récemment, des nanobâtonnets monocristallins (111) de **Co** (4-8 nm de diamètre pour 10-100 nm de longueur [100]) ont été obtenus directement pendant la synthèse, et se sont spontanément auto-organisés perpendiculairement (voir vue de dessus 1.7 **d)**) par rapport à une surface d'accueil recouverte préalablement d'une couche continue de 10 nm de Pt, déposée par évaporation (T = 500 °C) sur de l'alumine (Al_2O_3 0001) (voir schéma en insert 1.7) [101]. On notera que ce dernier résultat a fait l'objet d'un dépôt de brevet protégeant la croissance auto-organisée de nano-objets [brevet n° 10/00405 (Février 2010) INSA-UPS-CNRS].

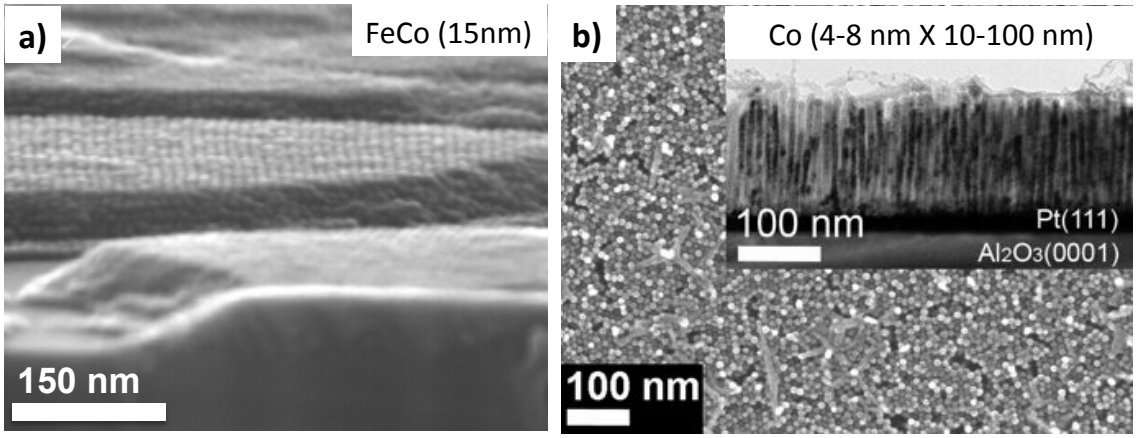


FIGURE 1.7 – *Méthode de dépôt in-situ de nano-objets magnétiques sur des surfaces d'accueil solides.*
*En **a)** et en **b)**, respectivement des clichés de **MEB** de dépôts in-situ pendant les synthèses : de nanopaticules de 15 nm de **FeCo** sur un substrat de silicium. La hauteur moyenne du dépôt est d'environ 10 couches [98, 102] ; et de nanobâtonnets de **Co** qui s'auto-organisent perpendiculairement à la surface sur un substrat recouvert d'une couche continue de 10 nm de Pt, déposée par évaporation sur de l'alumine (0001) [100, 103]*

Dépôt par spin-coating

La technique de spin coating (voir figure 1.3 **c)**) consiste à déposer une goutte d'une suspension colloïdale sur une surface d'accueil, solidaire par aspiration d'une centrifugeuse (spin coating en anglais). Cette technique est utilisée en routine pour de nombreux procédés de micro-technologie et notamment pour les techniques de lithographie (induction de résine photosensible, révélation, séchage des wafers). Les paramètres de contrôle d'un spin

coater sont : l'accélération, la vitesse de rotation et le temps de fonctionnement. Durant la centrifugation, le solvant s'évapore entraînant la formation d'un film mince de liquide. L'angle de contact décroit rapidement et les forces capillaires résultantes, agissent sur les nano-objets qui s'auto-assemblent. Alors que l'épaisseur est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation [104], en faisant varier la concentration des nano-objets, il est possible de contrôler la densité de la couche pour une vitesse de rotation donnée [105]. Cette méthode est compatible avec la réalisation de réseaux auto-organisés à l'échelle d'un wafer (voir figure 1.8), et permet d'auto-assembler sur diverses surfaces des nano-objets de tailles et de natures différentes.

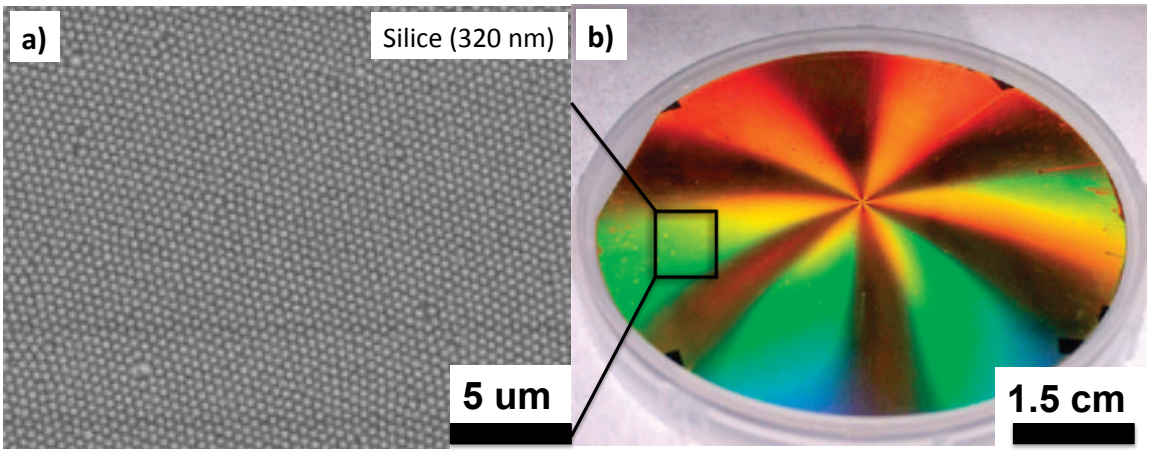


FIGURE 1.8 – *Méthode de dépôt de nano-objets en suspension colloïdale par spin coating :* ***a)*** *cliché de* ***MEB****,* ***b)*** *et cliché optique d'un dispositif pour diffusion Raman exaltée en surface (Surface-enhanced Raman scattering (SERS) en anglais) qui est une technique spectroscopique qui combine l'usage de la microsonde Raman avec l'analyse de composés déposés sur des nanostructures métalliques et " pointues ". Le signal Raman des molécules est très fortement exalté lorsque celles-ci sont liées à des structures nanométriques d'or ou d'argent. C'est pourquoi, des colloïdes de silice (320 nm) sont d'abord dispersés dans un monomère d'ETPTA (Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), puis la suspension colloïdale est disposée sur un wafer de silicium (4 pouces) préalablement fonctionnalisé à l'APTCS (3-acryloxypropyltrichlorosilane) et centrifugée à différents temps et vitesses de rotation. Le monomère est polymérisé en seulement 12 s à l'aide d'un système de traitement par rayonnement pulsé d'UV. Des épaisseurs de couches de chrome et d'or (respectivement 2 et 18 nm) sont finalement déposées sur le dépôt de nanoparticules par évaporation par faisceau d'électrons [106].*

Un résultat intéressant d'auto-organisation de nanocubes de **Fe3O4** de 8.6 nm de diamètre a été obtenu récemment grâce à la technique de spin coating sur une large surface solide de Germanium. Durant le dépôt, la limitation de l'évaporation (voir le cliché de **MEB** 1.9 **i)**) et l'application d'un champ magnétique d'environ 30 mT perpendiculairement appliqué au dépôt (voir 1.9 **h)**) ont permis d'améliorer considérablement l'organisation des nanocubes (pour comparer avec la référence voir le cliché de **MEB** 1.9 **j)**). On notera que le dépôt contient tout de même, comme le montre des mesures de **MFA**, des

zones assez épaisses (jusqu'à ≈ 60 couches) en plus de la monocouche.
On trouve également dans la littérature des dépôts de monocouches de nano-objets magnétiques de **Fe3O4** [107] **FePt** [108, 109, 110] (voir figure 1.9) ou de **Co** [111, 112, 83, 105] déposés sans précautions contre l'oxydation. On notera que l'élaboration de réseau binaire est également possible via cette technique [113] mais ne permet pas de déposer des nano-objets sur des surfaces d'accueil non planaires.

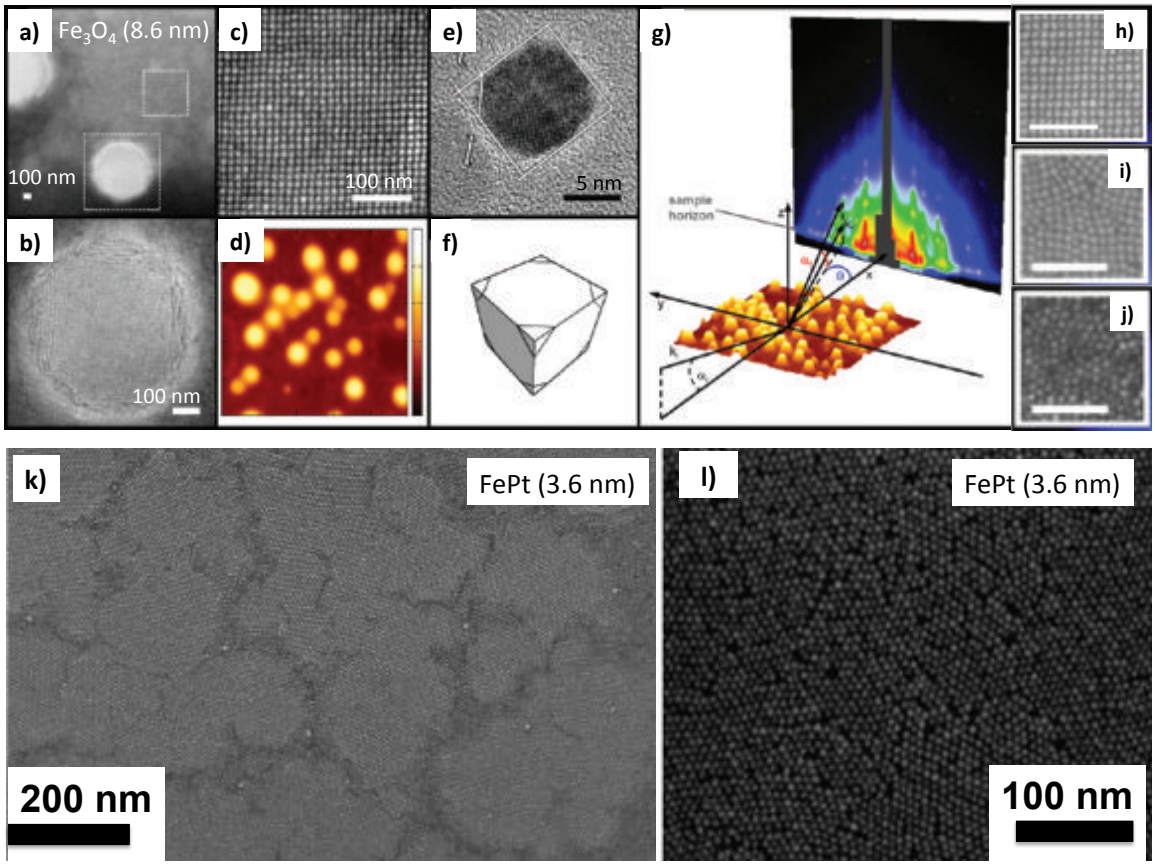


FIGURE 1.9 – *Caractérisation de mesocristaux de nanocubes de* ***Fe3O4****, de monocouches de nanocubes et schéma de la mesure* ***GISAXS****.*
*(**a-c**) Clichés de* ***MEB*** *à faible grandissement **a)** et en **b)**, et **c)** des clichés détaillés des nanocubes sur un substrat de Germanium indiqué par les carrés pointillés ; **b)** mésocristal, **c)** une monocouche de nanocubes auto-organisés. **d)** Cliché de* ***MFA*** *d'une zone de* $10\ \mu m^2$ *du même échantillon (l'échelle en Z vaut 500 nm au maximum). **e)** Clichés de* ***MET*** *des nanocubes après synthèse. **f)** Schéma d'un nanocube tronqué. t est la longueur de troncature des coins des nanocubes et l la longueur d'arête. g) Géométrie d'une configuration typique de mesure GISAXS. Le schéma montre le faisceau entrant de vecteur d'onde k_i à un angle R_i par rapport à la surface de l'échantillon. L'arrangement des nanocubes donne lieu à la dispersion d'un vecteur d'onde k_f et des angles de diffusion θ à l'intérieur du plan du film et R_f le long de la normale au film. Durant le dépôt, la limitation de l'évaporation (voir le cliché de* ***MEB*** *1.9 **i)**) et l'application d'un champ magnétique environ égal à* $30\ mT$ *(voir le cliché de* ***MEB*** *1.9 **h)**) ont permis d'améliorer considérablement l'organisation des nanocubes (on peut comparer avec la référence grâce au cliché de* ***MEB*** *1.9 **j)**). Les barres d'échelle représentent 100 nm.*
k) *Dépôt d'une monocouche de nanoparticules de 3.6 nm de* ***FePt*** *sur une surface d'accueil de 5 cm de diamètre de silicium [108]. **l)** Dépôt d'une monocouche de nanoparticules de 6 nm de* ***FePt*** *sur une surface d'accueil de 1.5 cm de Si/SiO_2. le taux de couverture atteint au maximum 65 % [109].*

Dépôts via les techniques de Langmuir-Blodgett et de Langmuir-Schaefer

Historiquement, la technique de Langmuir Blodgett est née de la première étude scientifique menée par Benjamin Franklin en 1774 qui s'étonna devant le fort étalement d'une goutte d'huile (constituée de molécules amphiphiles à l'instar des surfactants) lorsqu'il déposa cette dernière sur la surface d'un étang. Il faudra attendre les années 1890, pour qu'Agnès Pockels développe un premier prototype, et étudie notamment l'influence d'ajout de corps gras sur la tension superficielle de l'eau. Son prototype est muni d'un récipient pouvant contenir une certaine quantité d'eau, et des barrières amovibles qui permettent de déplacer le film d'huile formé à la surface lors du dépôt d'une goutte. Avec l'aide de Lord Rayleigh, elle publie ses premiers travaux dans le journal "Nature" [114]. Dans un même temps, Rayleigh confirma les premiers calculs de Franklin, qui stipulent que le film d'huile s'étale à la surface de l'eau jusqu'à atteindre une seule couche moléculaire. On notera qu'au passage, ce calcul lui permit de retrouver la valeur du nombre d'Avogadro, qui démontre une nouvelle fois à cette époque, le caractère atomique de la matière. Finalement, c'est seulement quelques années plus tard, que le physicien américain Langmuir et son assistante Miss Blodgett développent la théorie et les concepts expérimentaux de la fabrication et de l'étude des monocouches moléculaires à l'interface air/liquide. C'est la raison pour laquelle les films formés d'une seule couche moléculaire à l'interface air/liquide, sont communément appelés "films de Langmuir".

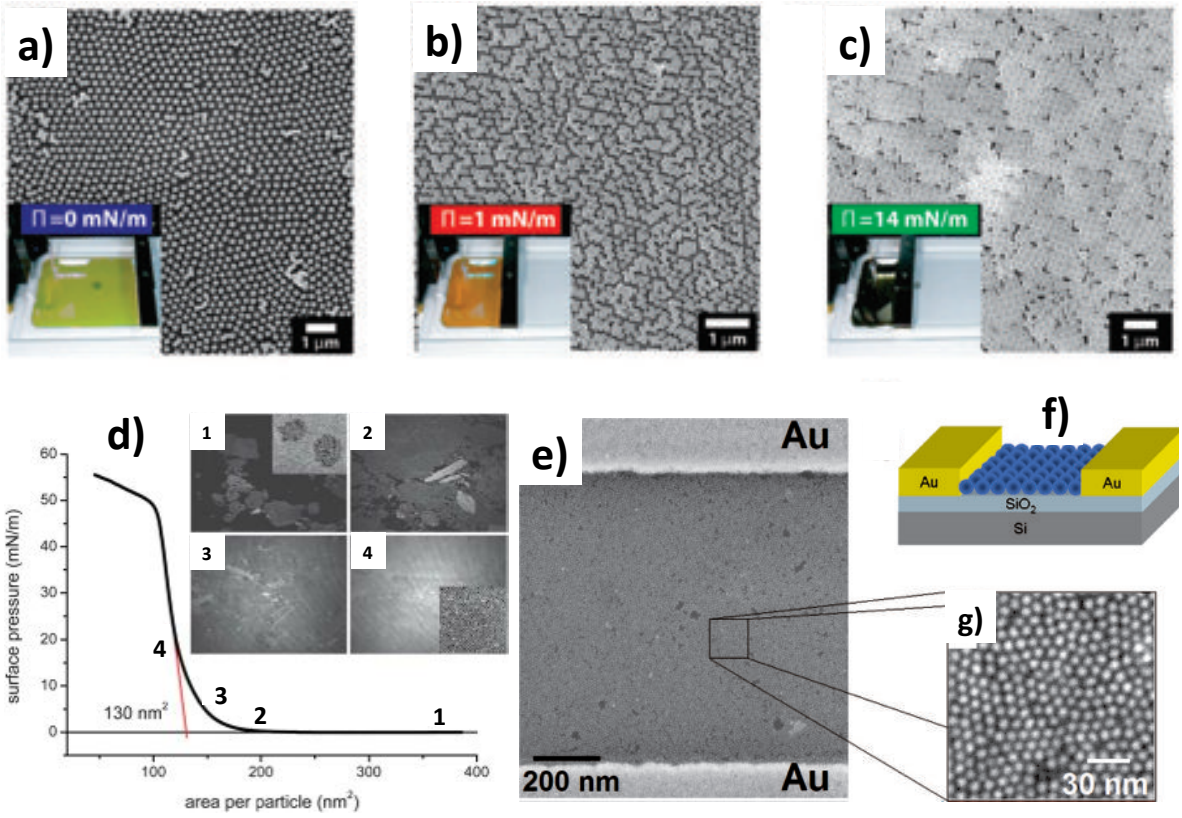


FIGURE 1.10 – *Clichés de **MEB** de dépôt de nanocubes de 50 nm d'argent par la méthode de Langmuir Blodgett à différentes pressions :*
*en **a)** 0, en **b)** 1, et en **c)** 14 $mN.m^{-1}$. Grâce aux clichés de microscopie optique en insert, on remarque que la couleur du dépôt dépend de la pression subie par les nano-objets et donc de leurs compacités [115]. **d)** Isotherme de compression d'un dépôt de nanoparticules de **Fe3O4** (10.1 nm) avec les clichés de **MAB** correspondants aux différentes étapes de compression (1-4). En insert les clichés **MET** respectifs [116]. **e)** Cliché de **MEB** d'un dépôt par Langmuir Schaefer de nanoparticules de **CoPt** (8 nm) sur une surface d'accueil isolante patternée d'électrodes de mesures (Au). **f)** Schéma du device, **g)** Grandissement local du dépôt [117].*

De nos jours, le principe d'obtention de tels films de Langmuir reste similaire. Il se déroule en deux étapes, l'épandage et la compression. Lors de l'épandage, une suspension de molécules amphiphiles ou de colloïdes, dispersée dans un solvant approprié, est déposée à l'interface de la phase polaire (eau ou **glycol** ou **DEG**). Après évaporation du solvant, ces entités forment un film peu dense. La compression est faite à l'aide d'une ou de deux barrières mobiles (voir figure 1.10 **a)**, **b)**, **c)**), qui diminuent l'aire disponible pour chaque entité, jusqu'à l'obtention d'une monocouche dense. Cette monocouche peut être également organisée si les entités possèdent les bonnes propriétés. Au cours de la compression, les caractéristiques du film de Langmuir à la surface du liquide polaire sont obtenues en mesurant l'évolution de la tension superficielle au moyen d'un capteur de Wilhelmy [118]. Le tracé de l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire allouée à chaque entité, à une température fixe, s'appelle une isotherme de compression (voir figure 1.10

d) 1-4). L'allure d'une isotherme dépend de la nature et de la quantité des entités, de la sous-phase polaire, ou encore de la vitesse de compression. La pression de surface est donc le reflet d'une certaine organisation des entités à la surface de la phase polaire.
Il est possible de stabiliser la pression de surface à une certaine valeur et de transférer la monocouche formée à la surface d'un substrat solide quelconque (voir figure 1.3 **d)**). On notera que la pression de surface est maintenue constante durant toute la procédure de transfert. Selon les vitesses d'immersion et d'émersion et la nature du substrat, la monocouche est transférée lors de la descente ou de la remontée verticale de celui-ci lors d'un premier cycle. D'autres monocouches peuvent ensuite être déposées les unes sur les autres, à chaque passage du substrat au travers de l'interface air-liquide. On obtient de cette façon un matériau multicouche d'architecture contrôlée. On notera qu'il est également possible de transférer le film de Langmuir en approchant la surface d'accueil parallèlement à la surface polaire [119, 110, 120] ou avec un certain angle [117]. Cette variante est connue sous le nom de technique de Langmuir-Schaefer, et a permis récemment de transférer une monocouche de nanoparticules de **CoPt** (8 nm) sur des échelles millimétriques ou même directement sur des électrodes de mesures physiques (voir figure 1.10 **e)**, **f)**, **h)**. On notera que Weller et coll. ont effectué des mesures de transport électronique en fonction de la température, à travers la monocouche de nano-objets magnétiques.
Les techniques de Langmuir-Blodgett ou Schaefer ont été utilisées en premier lieu pour auto-assembler des molécules amphiphiles [121, 122, 123] et n'ont été étendues qu'à postériori aux nano-objets de tailles, de formes, et de natures différentes. Le lecteur pourra consulter ces revues pour un listing plus exhaustif [124, 125]. On trouve dans la littérature notamment des dépôts de nano-objets magnétiques : γ-**Fe2O3** [126, 127], **Fe3O4** [128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 116, 136, 137], $CoFe_2O_4$ [138], **Co** [139], **FePt** [140, 110], **CoPt** [117, 141, 142].

Dépôt convectif/capillaire par retrait de la ligne triple en configuration verticale ou horizontale :

Technique de dip coating : retrait vertical de la surface d'accueil

Après avoir beaucoup travaillé théoriquement et expérimentalement sur l'assemblage par forces capillaires de réseaux en 2D et en 3D de colloïdes [143, 144, 145, 146], Dimitrov et Nagayama ont imaginé une technique de fabrication de réseaux 2D dans laquelle la croissance du réseau est assistée mécaniquement [147, 148]. Dans leur approche, une surface d'accueil positionnée verticalement est retirée lentement hors d'une suspension colloïdale dans laquelle elle a été préalablement immergée (voir schéma de dip coating 1.11 **a)**).

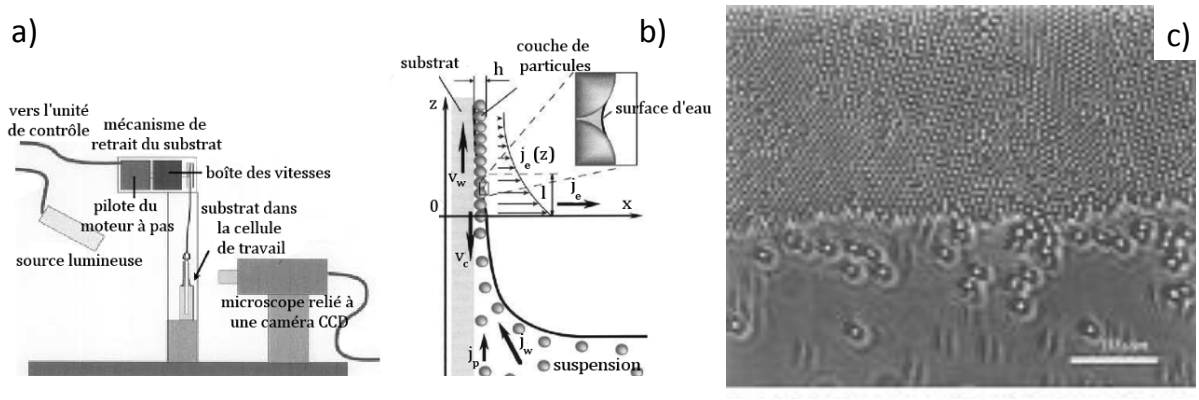


FIGURE 1.11 – ***a)*** *Schéma de la méthode de dépôt de colloïdes en suspension colloïdale par dip coating (retrait vertical d'une surface d'accueil immergée).*
b) *Schéma des flux de colloïdes et de solvant à l'origine de la formation de la monocouche. V_w est la vitesse de retrait de la surface d'accueil et v_c est le taux de croissance du réseau de colloïdes. j_w est le flux du solvant (eau dans cette expérience), j_p est le flux de particules (colloïdes) et j_e est le flux d'évaporation. Enfin, h est l'épaisseur du réseau après formation.* ***c)*** *Cliché de microscopie optique pris lors d'un dépôt par dip coating de sphères de polystyrène de 814 nm de diamètre. Issu de [148].*

Comme les molécules des solvants organiques utilisées pour disperser les colloïdes ont plus d'affinité avec une surface d'accueil solide qu'entre elles, la suspension colloïdale remonte par ascension capillaire le long de la surface d'accueil. Lors de son retrait hors de la suspension, on peut donc moduler la valeur de l'angle de contact dynamique, qui régit à la fois le taux d'évaporation et impose l'épaisseur du futur dépôt, grâce à un moteur pas à pas ($\approx 1\ \mu m.s^{-1}$ en vitesse minimale) ou piézoélectrique ($\approx 40\ nm.s^{-1}$). Comme l'angle dynamique est relativement faible, une forte évaporation du milieu dispersif est générée au niveau de la ligne de triple. Ce flux convectif entraîne les colloïdes en suspension dans sa direction, où la formation d'un réseau est initiée (voir figure 1.11 **b)**). Finalement, les forces de capillarité d'immersion attirent les colloïdes entre eux pour former un réseau préférentiellement *hcp* (hexagonal compact), même si une transition provisoire de cristallisation vers du fcc (cubique face centrée) est attendue dès que le nombre de monocouches augmente [149]. La vitesse de retrait de la surface d'accueil est idéalement choisie de façon à ce qu'elle soit constante et équivalente à la vitesse de croissance du réseau. De cette manière, le réseau de colloïdes est continu (voir figure 1.11 **c)**). Cette technique présente l'avantage de travailler à concentration constante de colloïdes, de plus, l'épaisseur du réseau mais aussi la géométrie (réseaux en 2D ou lignes périodiques) peuvent être régulées en ajustant la concentration des colloïdes et/ou la vitesse de retrait (ce point est discuté en détails dans la suite 1.3.1).

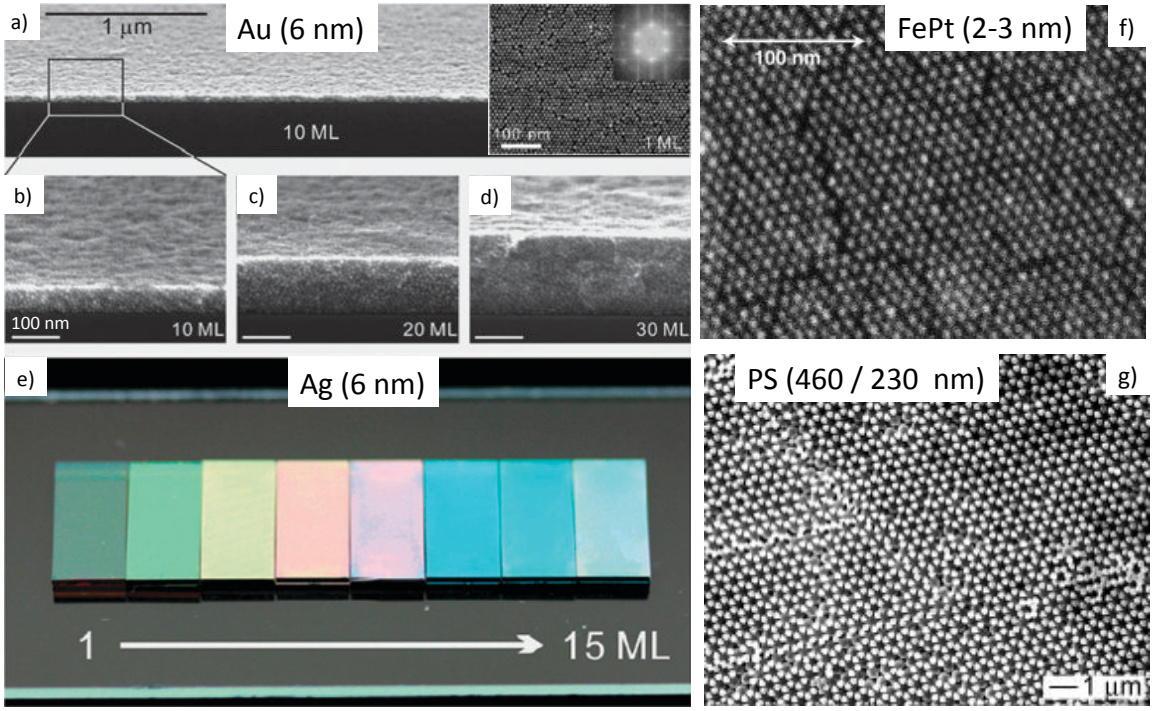


FIGURE 1.12 – *Résultats majeurs de la littérature des dépôts de nano-objets obtenus par dip coating.*
a)-d) *Clichés de* ***MEB*** *de dépôts de nanoparticules obtenus par dip coating sur des surfaces d'accueil de silicium. Avant chaque dépôt d'une nouvelle couche, un plasma* 0_2 *qui désorbe les ligands du dessus des nanoparticules est effectué. En effet, la barrière stérique ne permettrait pas de déposer une nouvelle couche de nanoparticules.* ***a)*** *Plan large et rapproché* ***b)*** *d'un cliché de* ***MEB*** *en coupe transverse d'un dépôt d'une épaisseur de 10 couches avec en insert un cliché de* ***MEB*** *de la première couche.* ***c)-d)*** *Clichés de* ***MEB*** *en cross-section d'un dépôt d'une épaisseur de 20 et 30 couches respectivement.* ***e)*** *Cliché de microscopie optique de dépôts de nanoparticules d'argent (6 nm) de différentes épaisseurs (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 monocouches). Les couleurs résultantes des dépôts s'expliquent par deux bandes de résonance plasmon (un pic situé à 468 nm et le second qui dépend de l'épaisseur) [150].* ***f)*** *Cliché de* ***MEB*** *d'un dépôt par dip coating de nanoparticules de* ***FePt*** *(2-3 nm) [151].* ***g)*** *Cliché de* ***MEB*** *d'un réseau binaire obtenu par dip coating de nanoparticules de Polystyrène (PS) avec des diamètres de (460-230 nm) [152].*

La technique de dépôt de colloïdes par dip coating, constitue une méthode efficace, à la fois pour obtenir des monocouches auto-organisées sur de larges surfaces [153, 154, 155, 156, 157, 151, 152, 150] mais aussi des multicouches [153, 155, 157, 158, 159]. Un autre avantage de cette technique, est sa facilité à être mise en place expérimentalement, ce qui devient un critère d'autant plus important lorsqu'on souhaite manipuler des nano-objets magnétiques en boîte à gants pour éviter leur oxydation. Les résultats majeurs de la littérature, obtenus par la technique de dip coating, ont été reportés sur la figure 1.12. De **a)** à **e)** on retrouve les résultats obtenus par Lin et coll. qui ont réussi à déposer des nanoparticules d'or et d'Argent de 6 nm de diamètre sur de larges surfaces solides dont l'épaisseur

du dépôt peut être contrôlée grâce à un protocole innovant. En effet, la première monocouche (ML) de nanoparticules, stériquement stabilisées par une couche hydrophobe de ligands (octadecanethiol) en suspension dans un solvant apolaire (toluène), est déposée de manière "classique" par dip coating. Puis, pour élaborer un dépôt multicouche, Lin et coll. ont mis au point une étape intermédiaire de plasma O_2 (7 W en RF). Ce dernier est appliqué avant le dépôt de chaque couche supplémentaire, afin de désorber les ligands sur le dessus de la monocouche, qui par gène stérique ne permettraient pas d'en déposer une seconde et ainsi de suite. Cette étape intermédiaire est une alternative intéressante à la technique de dépôt classique dite de "Layer by Layer" (LBL) qui se déroule d'une part en milieu aqueux et nécessite d'autre part d'intercaler des couches moléculaires faisant la cohésion par interactions électrostatiques entre chaque couche de nanoparticules [160]. Le bon déroulement de l'étape de plasma O_2 peut être mis en évidence par une simple mesure d'angle de contact, étant donné que les nanoparticules deviennent hydrophiles sur la moitié haute de leur surface (c'est pourquoi elles sont qualifiées de "Janus" en référence au dieu Grec possédant deux visages). Grâce à ce protocole, un nombre de couche modulable (allant de la monocouche unique jusqu'à 30 monocouches) sur des surface centimétriques a été obtenu (voir figure 1.12 **e)**). On notera qu'au delà de la première monocouche, dans le cas de l'utilisation de nano-objets magnétiques, on ne peut appliquer cette stratégie qu'à des oxydes.
La technique de dip coating a permis à Shukla et coll. d'obtenir une monocouche de nanoparticules magnétiques de **FePt** de 2-3 nm sur une surface d'accueil solide (voir figure 1.12 **f)**) [151]. Cependant aucun plan large ni aucune précision ne mentionne l'étendue de l'auto-organisation.
Il est également possible via cette technique, d'obtenir des dépôts binaires de nano-objets. Un cliché de **MEB** d'un réseau binaire de nanoparticules de Polystyrène (PS) avec des diamètres de (460-230 nm) est présenté sur la figure 1.12 en **g)** [152].

On notera qu'il faut être attentif quant à l'utilisation du terme de dip coating. En effet, ce terme est également utilisé dans la littérature lorsqu'une surface d'accueil est immergée dans une suspension colloïdale, et y reste un certain temps défini par l'expérimentateur. Le mécanisme de dépôt n'est donc plus capillaire/convectif dans ce cas, mais utilise le phénomène de physisorption. En effet, les nano-objets qui s'approchent de la surface d'accueil (notamment grâce au mouvement Brownien) peuvent s'adsorber de manière aléatoire en fonction de l'intensité des forces de Van der Waals (nature de la surface d'accueil, des nano-objets et du milieu dispersif) [156, 161].

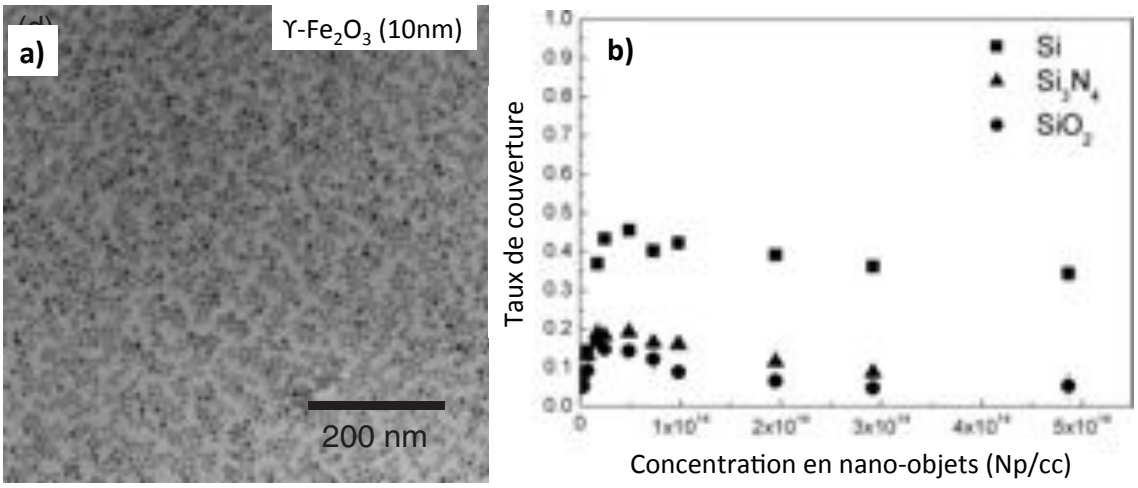


FIGURE 1.13 – *Méthode de dépôt par dip coating (immersion) de nano-objets magnétiques sur des surfaces d'accueil solides.*
En ***a)*** *un cliché de microscopie après 15 immersions d'une surface de silicium dans une suspension colloïdale de nanoparticules de 10 nm de* γ*-**Fe2O3** et en* ***b)*** *un résumé du taux de couverture en fonction de la concentration en solutés et de la nature de la surface d'accueil [162].*

Grâce à cette technique, Yoon et coll. ont déposé sur différents substrats (silicium, Si_3N_4 et oxyde de silicium) une monocouche de nanoparticules de γ -**Fe2O3** (10 nm), à partir de nano-objets stériquement stabilisés avec de l'**OA** en suspension dans de l'octane (voir figure 1.7 **a)**). Cependant, l'adsorption irréversible, individuelle et aléatoire des nano-objets, offre (au meilleur des cas) un taux de couverture expérimental de 45 % et de 25 %, respectivement pour des surfaces de silicium et d'oxyde de silicium (voir figure 1.7 **b)**) et ce, sans aucune auto-organisation même à courte portée. On notera que la limite théorique de 55 % ("jamming limit" en anglais) est proche du résultat expérimental obtenu sur une surface de silicium [163]. Pour outrepasser cette limite, Yoon et coll. ont alors répété jusqu'à quinze fois le protocole précédent. Ainsi ils ont augmenté le taux de couverture jusqu'à 61 et 76 %, respectivement sur des surfaces de silicium et d'oxyde de silicium. On notera que cette technique met en évidence une interaction privilégiée de nano-objets entourés de ligands hydrophobes avec des surfaces solides hydrophobes (interactions de Van der Waals plus fortes).
Récemment, une autre astuce proposée par Ni et coll. a permis de dépasser la "Jamming limit" en une seule étape. Dans leur protocole, une surface d'accueil est immergée dans un tube contenant la suspension colloïdale de nano-objets d'intérêts (nanoparticules d'or de 12 nm dans cette article), puis on centrifuge le tube dans les conditions expérimentales optimisées. Le choix du temps ainsi que de la vitesse de centrifugation ont permis de moduler la géométrie du dépôt allant d'une monocouche peu dense, à dense jusqu'à un dépôt multicouche [164].

Technique de tape-casting ou doctor blade casting : retrait horizontal de la surface d'accueil

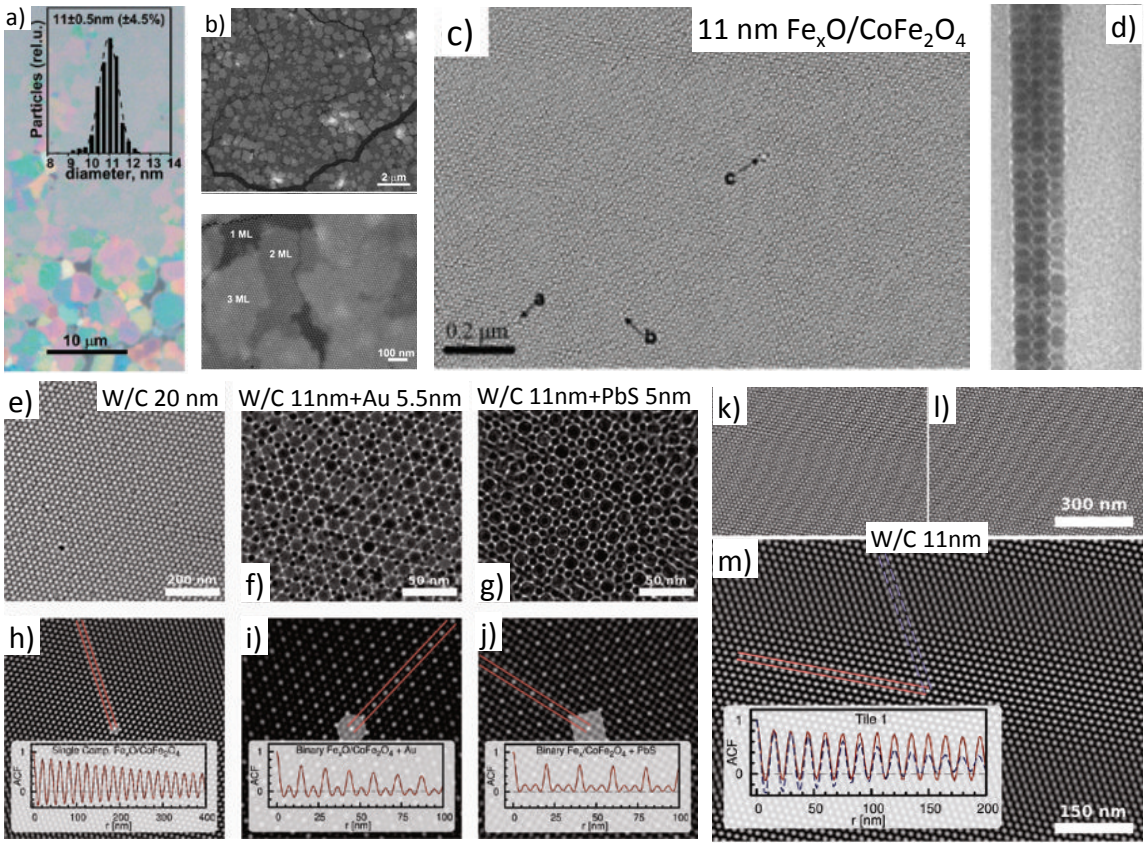


FIGURE 1.14 – *Résultats majeurs de la littérature des dépôts de nano-objets obtenus par blade casting.*
En ***a)*** *un cliché de microscopie optique de nanoparticules de 11 nm ± 4.5% (distribution de taille en insert) de Wustite/Ferrite de Cobalt ($Fe_x/CoFe_2O_4$ nommées W/C) déposées sur une couche de platine à la surface d'un substrat de silicium. En* ***b)*** *des clichés de* ***MEB*** *à différents grandissements d'une zone représentative du dépôt. L'épaisseur oscille entre 1 et 3 monocouches (ML). En* ***c)*** *un agrandissement sur une zone de monocouche de nanoparticules, des flèches mettent en évidence les rares défauts de cristallisation. En* ***d)*** *un cliché de* ***MET*** *en cross-section d'un dépôt obtenu sur le même système mais sous forme cubique [165]. En* ***e)*** *un cliché de* ***MEB*** *d'une monocouche de nanoparticules de 20 nm de Wustite/Ferrite de Cobalt. En* ***f)*** *un cliché de* ***MET*** *d'un dépôt binaire à symétrie hexagonale de nanoparticules de 11 nm de Wustite/Ferrite de Cobalt et de nanoparticules d'Au de 5.5 nm. En* ***g)*** *un cliché de* ***MET*** *d'un dépôt binaire à symétrie cubique de nanoparticules de 11nm de Wustite/Ferrite de Cobalt et de nanoparticules de PbS de 5 nm. De* ***h*** *à* ***j*** *des fonctions d'auto-corrélations en 2D et en 1D selon l'axe principal (en insert) respectivement construit à partir des clichés des dépôts en* ***e)****,* ***f)****,* ***g)****. En* ***k)*** *et* ***l)*** *on retrouve deux clichés de* ***MEB*** *pris à deux endroits différents d'une monocouche de nanoparticules de Wustite/Ferrite de Cobalt de 11 nm. L'analyse de l'organisation de la monocouche avec la fonction d'auto-corrélation en 2D en* ***m)*** *met en évidence une anisotropie de la qualité de cristallisation des nanoparticules [166].*

La technique de tape-casting ou doctor blade casting est une technique de dépôt similaire à celle du dip coating (utilisant les phénomènes capillaire/convectif), mais en configuration de retrait horizontale. En effet une goutte d'une suspension colloïdale est piégée entre une surface d'accueil et une lame (voir figure 1.3 **f)**). Le déplacement de la ligne triple est alors généré, soit par la mise en mouvement de la surface d'accueil, soit de la lame. Le déplacement horizontal plutôt que vertical permet un meilleur contrôle du déplacement de la ligne triple sur la surface d'accueil, qui par conséquent permet d'obtenir une meilleure qualité de l'auto-assemblage et de l'organisation. De plus, la température de la surface d'accueil peut être désormais contrôlée, grâce à un module Peltier placé en contact en dessous de cette dernière. Cependant, cette technique est plus gourmande en place ce qui la rend difficilement transférable à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée.
A l'instar de la technique de dip coating, cette méthode a permis notamment d'obtenir des multicouches [167] et des monocouches auto-organisées sur de larges surfaces à partir de suspensions colloïdales de nano-objets non magnétiques [168, 169, 157, 170, 171, 172, 88, 173, 174, 175], ou magnétiques [176, 177, 165, 166]. Les résultats majeurs de la littérature concernant les dépôts de monocouches de nano-objets magnétiques, obtenus via cette technique, ont été reportés sur la figure 1.14. En **a)** on retrouve un cliché de microscopie optique d'un dépôt de nanoparticules de 11 nm $\pm$ 4.5 % (distribution de taille en insert) de Wustite/Ferrite de Cobalt ($Fe_x/CoFe_2O_4$ nommées W/C) déposées sur une couche de platine à la surface d'un substrat de silicium. Des clichés de **MEB** en **b)**, d'une zone représentative du dépôt, révèlent la formation d'îlots de quelques micromètres carrés dont l'épaisseur oscille entre 1 et 3 monocouches (ML). En **c)**, un agrandissement d'une zone où le dépôt est monocouche, met en évidence la qualité de la cristallisation après dépôts (seuls quelques rares défauts sont localisés par des flèches noires). Le même système de nano-objets mais sous forme cubique a pu être également déposé sur une surface d'accueil solide, comme on peut le voir sur un cliché de **MET** en cross-section en **d)** [165].
En **e)** est présenté un cliché de **MEB** d'une monocouche de nanoparticules de 20 nm de Wustite/Ferrite de Cobalt obtenue par le même groupe via la technique de blade casting, ainsi que des réseaux binaires comme on peut le voir en **f)** sur un cliché de **MET** d'un dépôt binaire à symétrie hexagonale de nanoparticules de Wustite/Ferrite de Cobalt (11 nm) et d'Au (5.5 nm), et en **g)** sur un cliché de **MET** d'un dépôt binaire à symétrie cubique de nanoparticules de Wustite/Ferrite de Cobalt (11 nm) et de PbS (5 nm). De **h)** à **j)** des fonctions d'auto-corrélations en 2D et en insert en 1D (selon l'axe principal) respectivement construites à partir des clichés des dépôts en **e)**, **f)**, **g)** mettent en évidence la qualité de la cristallisation des dépôts. En **k)** et **l)** on retrouve deux clichés de **MEB** de nanoparticules de Wustite/Ferrite de Cobalt de 11 nm pris à

deux endroits différents. L'analyse de l'organisation de cette monocouche présentée en **m)** grâce à la fonction d'auto-corrélation en 2D met également en évidence une anisotropie directionnelle de la qualité de la cristallisation des nanoparticules. Il n'y a cependant pas de cliché de microscopie optique ou de **MEB** à faibles grandissements permettant de se rendre compte de l'homogénéité du dépôt à des échelles dépassant quelques micromètres [166].

Dépôt de colloïdes en 2D chimiquement assisté

Le dépôt de colloïdes chimiquement assisté est une approche intéressante pour l'obtention de monocouches de nano-objets magnétiques sur de larges surfaces. En effet, cette approche améliore la stabilité des dépôts grâce à l'ajout de molécules possédant des terminaisons chimiques fonctionnelles capables de lier fortement les nano-objets magnétiques à une surface d'accueil. Outre le gain en stabilité, les fortes liaisons chimiques possibles des nano-objets avec la surface, favorise clairement un dépôt en 2D (monocouche) plutôt qu'en 3D (agrégats de nano-objets) [178, 179]. Ce type d'approche peut être obtenu par trois voies différentes qui sont :

-La fonctionnalisation de la surface des nano-objets avec des molécules munies de groupements chimiques fonctionnels capables d'interagir fortement avec la surface (voir figure 1.15 **i)**).
-La fonctionnalisation de la surface d'accueil avec des molécules munies de groupements chimiques fonctionnels capables d'interagir fortement avec la surface des nano-objets (voir figure 1.15 **ii)**).
-La combinaison des deux stratégies précédentes (voir figure 1.15 **iii)**).

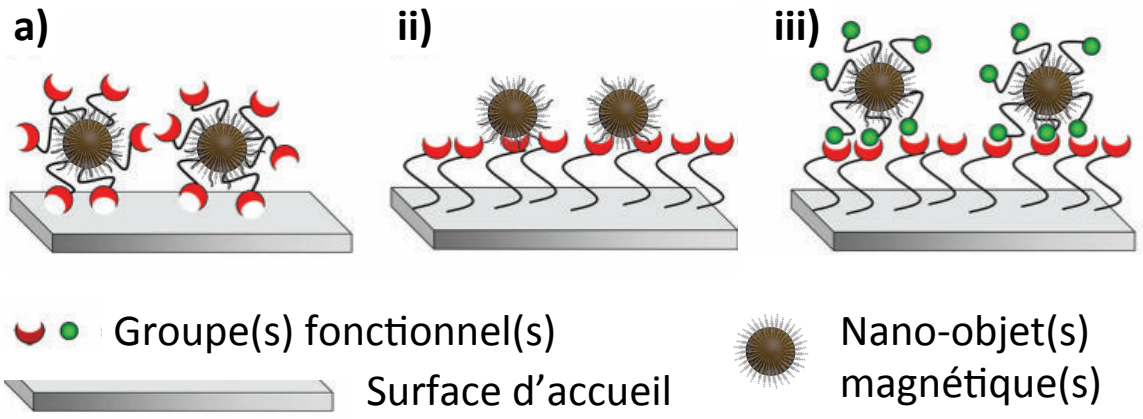


FIGURE 1.15 – *Présentation schématique de la technique de dépôt chimiquement assisté. Les trois voies possibles sont :*
*en **i)** la fonctionnalisation de la surface des nano-objets avec des molécules munies de groupements chimiques fonctionnels capables d'interagir fortement avec la surface. En **ii)** la fonctionnalisation de la surface d'accueil avec des molécules munies de groupements chimiques fonctionnels capables d'interagir fortement avec la surface des nano-objets. Enfin en **iii)** la combinaison des deux stratégies précédentes (Schéma adapté de [81]).*

Pré-fonctionnalisation des nano-objets magnétiques

Immobilisation des nano-objets par réaction d'hydrosilylation :

Nous avons vu précédemment que les nano-objets magnétiques sont généralement stabilisés naturellement après synthèse, grâce à des ligands greffés sur leurs surfaces par leur groupement fonctionnel alors que leur chaîne aliphatique hydrophobe pointe vers le solvant. Les nano-objets sont par conséquent, de manière intrinsèque, peu réactifs d'un point de vue chimique avec une surface d'accueil (silicium, oxyde de silicium, or, etc...). C'est pourquoi il est intéressant de remplacer les ligands issus de la synthèse par des ligands possédant deux groupements fonctionnels qui sont capables de réagir à la fois avec la surface des nano-objets magnétiques et la surface d'accueil. Par exemple, un échange de ligands (molécules d'acide oléique **OA**) greffés sur la surface de nanoparticules de **Fe3O4** (8 nm) par des molécules de trimethoxy-7-octen-1-yl-silane ($H_2C = CH(CH_2)_6Si(OCH_3)_3$ (voir figure 1.16 **a)**) a permis d'immobiliser des nano-objets par une liaison covalente (C-Si) entre une surface de silicium possédant des groupements hydroxyles, et les groupements vinyles ($C = C - R$) autour des nano-objets, par une réaction d'hydrosilylation thermiquement activée (voir figure 1.16 **b)**). A l'issue de ce procédé, une monocouche a pu être obtenue sur une surface d'accueil de silicium (voir figure 1.16 **c)**) [178]. La même année, un résultat similaire (même protocole et même système de nanoparticules) a été obtenu par un autre groupe grâce à l'échange des ligands utilisés pendant la synthèse par des molécules bi-fonctionnelles d'acide 10-undecynoique ($HC \equiv (CH_2)_8COOH$) [180].

En gardant cette même stratégie, des nanoparticules magnétiques ont pu être greffées grâce à l'activation, par un rayonnement UV, de la liaison covalente avec la surface d'accueil. Cette voie est intéressante car à la différence des résultats précédents (qui sont thermiquement activés), ce procédé se déroule à température ambiante ce qui évite les phénomènes indésirables comme la modification de la taille, de la morphologie ou des phases cristallines des nano-objets. Grâce à ce protocole, une monocouche de nanoparticules de **Fe3O4** (5 nm), stabilisées directement en fin de synthèse par des molécules d'acide 10-undecynoique ($HC \equiv -(CH_2)_8COOH$) a été obtenue (voir figure 1.16. En **g)** on retrouve le mécanisme d'activation de la liaison covalente (par un rayonnement UV nommé $h\nu$) et en **h)** un représentation en 3D d'une mesure de **MFA** [181].
Une nouvelle méthode de synthèse a été mise au point pour obtenir des nanoparticules de ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) directement stabilisées en fin de synthèse (ce qui lui vaut l'appellation de "one-pot") avec des molécules bi-fonctionnelles d'acide undécanoïque ($CH_3(CH_2)_9COOH$) (voir figure 1.16 **d)**), ce qui simplifie grandement le procédé. Une monocouche a été obtenue via ce procédé comme on peut le voir sur des clichés de **MFA** et de **MET** en cross-section respectivement sur la figure 1.16 en **e)** et en **f)**. On notera qu'ici la liaison est thermiquement activée [182].
Un autre résultat combinant la synthèse "one-pot" et l'activation par rayonnement UV d'un dépôt de monocouche de nanoparticules de **Fe3O4** est présenté en **i)** [183, 184]. On notera que tous ces résultats ne montrent pas clairement le taux de couverture obtenu sur de larges surfaces, de plus les clichés de microscopie ne permettent pas dans la plupart des cas d'apprécier la qualité de la cristallisation.

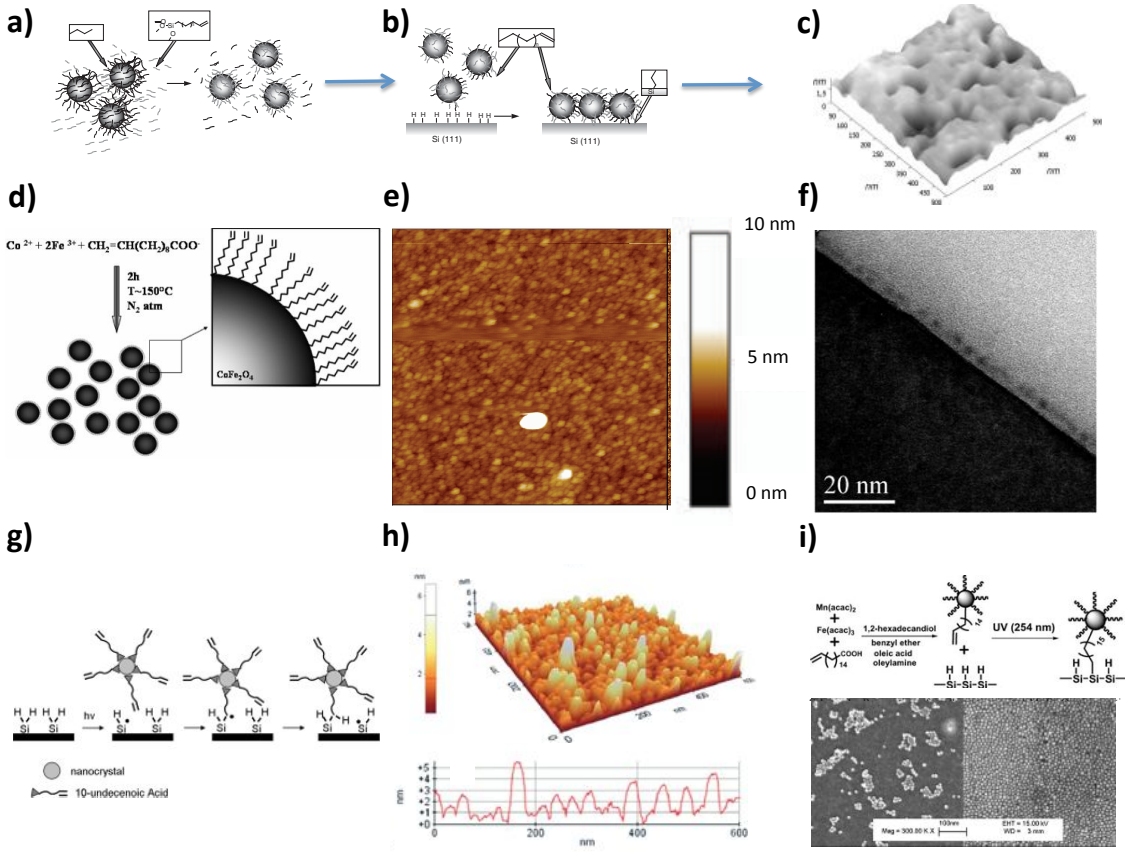


FIGURE 1.16 – *Pré-fonctionnalisation des nano-objets magnétiques.*
a) *Représentation schématique du mécanisme d'échange de molécules d'**OA** greffées à la surface de nanoparticules de **Fe3O4** (8 nm) par des molécules de trimethoxy-7-octen-1-yl-silane ($H_2C = CH(CH_2)_6Si(OCH_3)_3$), et en* ***b)*** *de l'immobilisation par liaison covalente des nano-objets sur une surface de silicium possédant des groupements hydroxyles avec les groupements vinyles ($C = C-R$) autour des nanoparticules, par une réaction d'hydrosilylation thermiquement activée. En* ***c)*** *une représentation en 3D de mesures de **MFA** du dépôt monocouche résultant de la bi-fonctionnalisation des nano-objets magnétiques [178].*
En ***d)*** *la représentation schématique du procédé permettant d'obtenir des nanoparticules de ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) directement stabilisées en fin de synthèse avec des molécules bi-fonctionnelles d'acide undécanoïque ($CH_3(CH_2)_9COOH$). En* ***e)*** *et en* ***f)*** *respectivement des clichés de **MFA** et de **MET** en cross-section d'une monocouche obtenue avec de tels nano-objets où la liaison est thermiquement activée [182].*
g) *Représentation schématique du mécanisme d'activation de la liaison covalente, induite par un rayonnement UV, de molécules d'acide 10-undecynoique ($HC \equiv -(CH_2)_8COOH$) greffées en post-synthèse à la surface de nanoparticules de **Fe3O4** de 5 nm et d'une surface de silicium. En* ***h)*** *une représentation en 3D (en haut) avec le profil 1D (en bas) associé d'une mesure de **MFA** d'une surface de silicium après dépôt [181].* ***i)*** *Un autre résultat obtenu avec des nanoparticules de **Fe3O4** de la littérature utilisant la même approche. Le mécanisme est schématisé en haut et en bas on retrouve deux clichés de **MEB** pris après un dépôt fait en l'absence (à gauche) et en présence (à droite) d'un rayonnement UV [183].*

Technique de "Cross-linking" ou "Echange-précipitation" :

Toujours en utilisant la technique d'échange de ligands, Leibowitz et coll. ont développé une voie différente permettant d'obtenir des monocouches ou bien des multicouches sur une surface d'accueil solide [185]. Leur stratégie consiste dans un premier temps a introduire une surface d'accueil au fond d'une suspension colloïdale, puis d'introduire des molécules dites "pontantes" dont les deux groupements fonctionnels identiques vont pouvoir se greffer sur deux nano-objets par échange de ligands. Lorsqu'un film assez conséquent est formé, ce dernier va précipiter et se physisorber directement sur la surface d'accueil. L'épaisseur du dépôt peut alors être contrôlée via le temps d'immersion.
Un premier avantage de cette technique est que la surface d'accueil introduite peut être d'une nature quelconque (par exemple une surface isolante hydrophile patternée d'électrodes de mesures métalliques). De plus, il en est de même pour les molécules pontantes. Ce second point est très intéressant car ces dernières peuvent grandement influencer les propriétés de magnéto-transport voire même les dominer. En effet, la nature même de ces molécules pourrait moduler le type de transition ou d'effet désiré [186, 187, 188, 189, 38]. Cette technique constitue donc une alternative puissante pour l'étude des propriétés collectives ou uniques de molécules qui peuvent être conductrices ou isolantes et/ou magnétiques [190].

Pré-fonctionnalisation de la surface d'accueil

Une autre possibilité beaucoup étudiée depuis les années 1980, est la modification des propriétés chimiques de surfaces solides par des monocouches moléculaires auto-assemblées (**SAM** : voir une description en annexe B.4). En effet, lorsque de telles molécules en solution se greffent sur des surfaces solides immergées, les groupements fonctionnels actifs restant après la fonctionnalisation permettent d'interagir fortement avec des nano-objets d'intérêts jusqu'à les immobiliser sur la surface (voir figure 1.15 **ii)**) [179, 191]. Enfin, on rince abondemment la surface solide avec la phase de dispersion des nano-objets lors de son émersion, afin d'éliminer ceux qui ne seraient pas fortement liés avec la surface solide.

Des nanoparticules de **FePt** (3 nm) ont pu être assemblées sous forme de monocouche, grâce à la modification chimique préalable d'une surface de silicium avec des molécules de (3-(2-aminoethylamino)propyl) trimethoxysilane $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH-CH_2CH_2NH_2$ dont l'acronyme est APTS) [192]. Le dépôt résultant est très résistant comme on peut le voir sur la figure 1.17 avant (en **a)**) et après un recuit in-situ (en **b)**) à plus de 800 °C pendant 30 min. En effet, le taux de couverture n'est que faiblement diminué et les

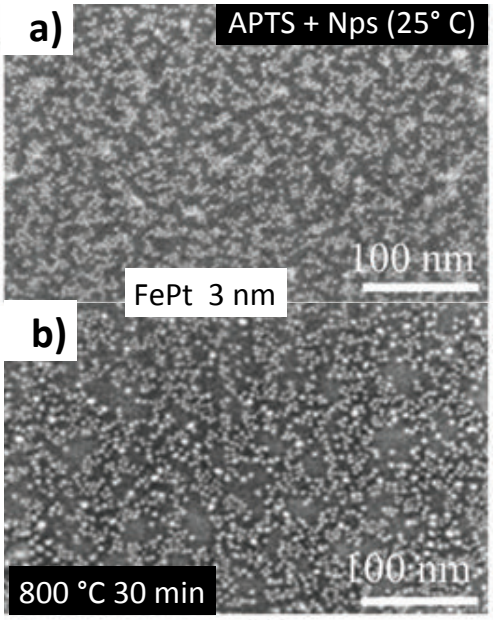


FIGURE 1.17 – *Résultats expérimentaux de dépôt de monocouches chimiquement assisté par pré-fonctionnalisation d'une surface d'accueil. En* ***a)*** *un cliché de* ***MEB*** *d'une monocouche de nanoparticules de* ***FePt*** *formée sur une surface solide chimiquement modifiée avec une* ***SAM*** *possédant des groupements fonctionnels amines ((3-(2-aminoethylamino)propyl) trimethoxysilane dont l'acronyme est APTS). En* ***b)*** *un cliché* ***MEB*** *d'une monocouche de nanoparticules de* ***FePt*** *après un recuit à plus de 800 °C pendant 30 min [192].*

nano-objets ne montrent aucune agrégation dûe à la forte température. Ce type de recuit est habituellement subi par des nano-objets de **FePt** pour transformer la structure fcc (cubique face centrée) intrinsèquement désordonnée, en structure ordonnée de type fct (tétragonale face centrée), afin d'améliorer les propriétés magnétiques (comme une augmentation souhaitée du champ coercitif).

Pichon et coll. ont également eu recours à la pré-fonctionnalisation de surfaces solides pour obtenir des monocouches de nanoparticules de **Fe3O4**/γ-**Fe2O3** stabilisées avec des molécules d'**OA** de 11.8 nm de diamètre (voir figure 1.18 **a)**). La force des interactions de tels nano-objets avec des **SAM** possédant différents groupes fonctionnels ($R-COOH$ voir **e)**, $R-OH$ voir **d)**, $R-CH_3$ **c)**) greffés sur des surfaces d'or a été étudiée [191, 193, 137]. Ces travaux ont mis notamment en évidence que le groupement fonctionnel (R-COOH) possède la meilleure affinité sur ces systèmes magnétiques, grâce à la coordination bidentate des acides carboxyliques qui augmente considérablement le taux de couverture des nano-objets. Au contraire, une **SAM** avec un groupement fonctionnel R-CH_3 empêche l'immobilisation des nano-objets sur la surface d'accueil conduisant à un faible taux de couverture.

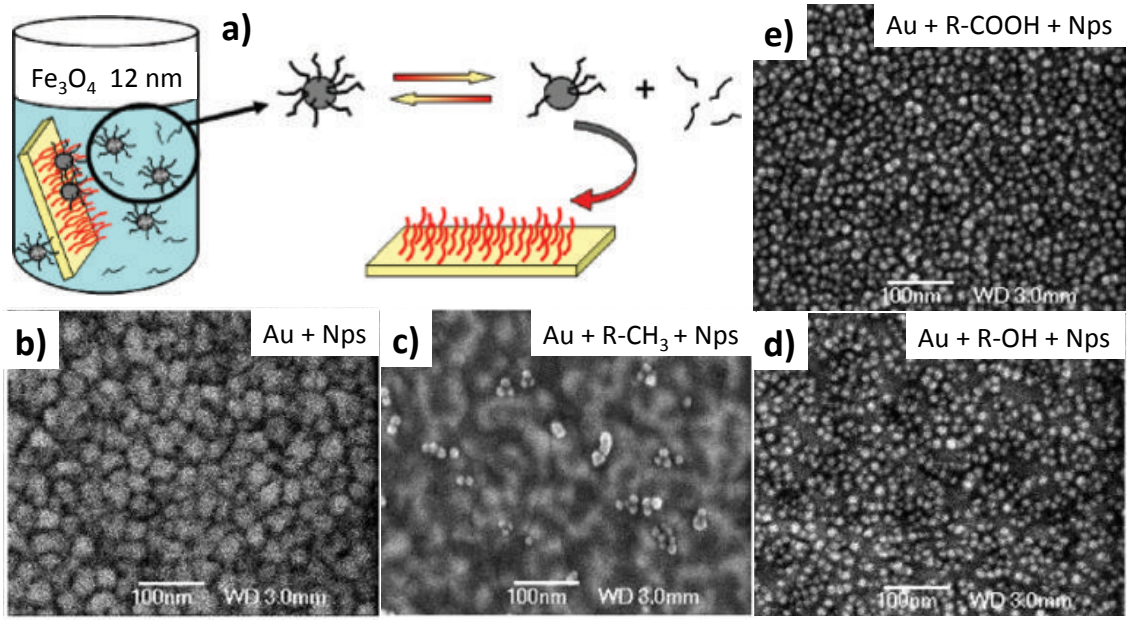


FIGURE 1.18 – *Résultats expérimentaux de dépôt par dip coating (immersion) de nanoparticules d'oxyde de* ***Fe*** *de 10 nm chimiquement assisté par pré-fonctionnalisation d'une surface d'accueil.*
a) *Représentation schématique du procédé d'immobilisation de nanoparticules d'oxyde de* ***Fe*** *stabilisées par des ligands d'****OA*** *sur des* ***SAM*** *possédant différents groupements chimiques fonctionnels. Clichés de* ***MEB*** *pris après l'immersion d'une surface d'or respectivement : non modifiée en* ***b)****, fonctionnalisée par une* ***SAM*** *de molécules dont le groupement fonctionnel est R-CH_3 en* ***c)****, R-OH en* ***d)*** *et enfin R-COOH en* ***e)*** *dans une suspension de nano-objets d'oxyde de* ***Fe*** *de 12 nm [191].*

Récemment, ce même groupe a montré qu'une surface d'accueil fonctionnalisée aidait à augmenter l'ordre de cristallisation lors de la formation de monocouches obtenues par compression d'un film de nanoparticules d'oxyde de **Fe** de 10 nm par la technique de Langmuir-Blodgett (voir la figure 1.19).

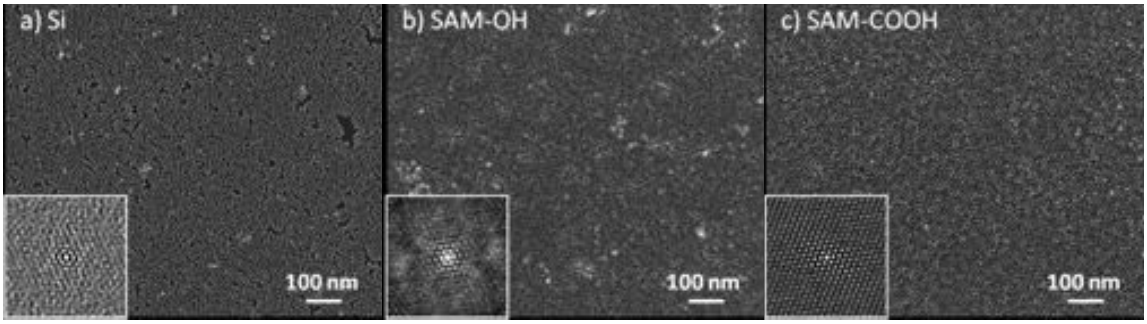


FIGURE 1.19 – *Résultats expérimentaux de dépôt par Langmuir-Blodgett de nanoparticules d'oxyde de* ***Fe*** *chimiquement assisté par pré-fonctionnalisation d'une surface d'accueil.*
Clichés de ***MEB*** *de monocouches après dépôt,* ***a)*** *sur une surface d'accueil non fonctionnalisée,* ***b)*** *fonctionnalisée avec une* ***SAM*** *de R-OH,* ***c)*** *fonctionnalisée avec une* ***SAM*** *de R-COOH. En insert les fonctions d'autocorrélations en 2D (ACFs) permettant de quantifier la qualité de cristallisation locale des monocouches.[137].*

En effet, les ACFs (en insert) calculées à partir de clichés de **MEB** des monocouches transférées respectivement, sur une surface d'accueil non fonctionnalisée en **a)**, fonctionnalisée avec une **SAM** de R-OH en **b)** et de R-COOH en **c)** montrent clairement une amélioration progressive de l'ordre local. De plus, cette amélioration peut être corrélée avec l'augmentation progressive des affinités chimiques entre la surface d'accueil et les nanoparticules. On notera que le meilleur résultat est obtenu pour une **SAM** de molécules dont le groupement fonctionnel est en R-COOH qui permet une double liaison avec les nanoparticules (chélation) [137].

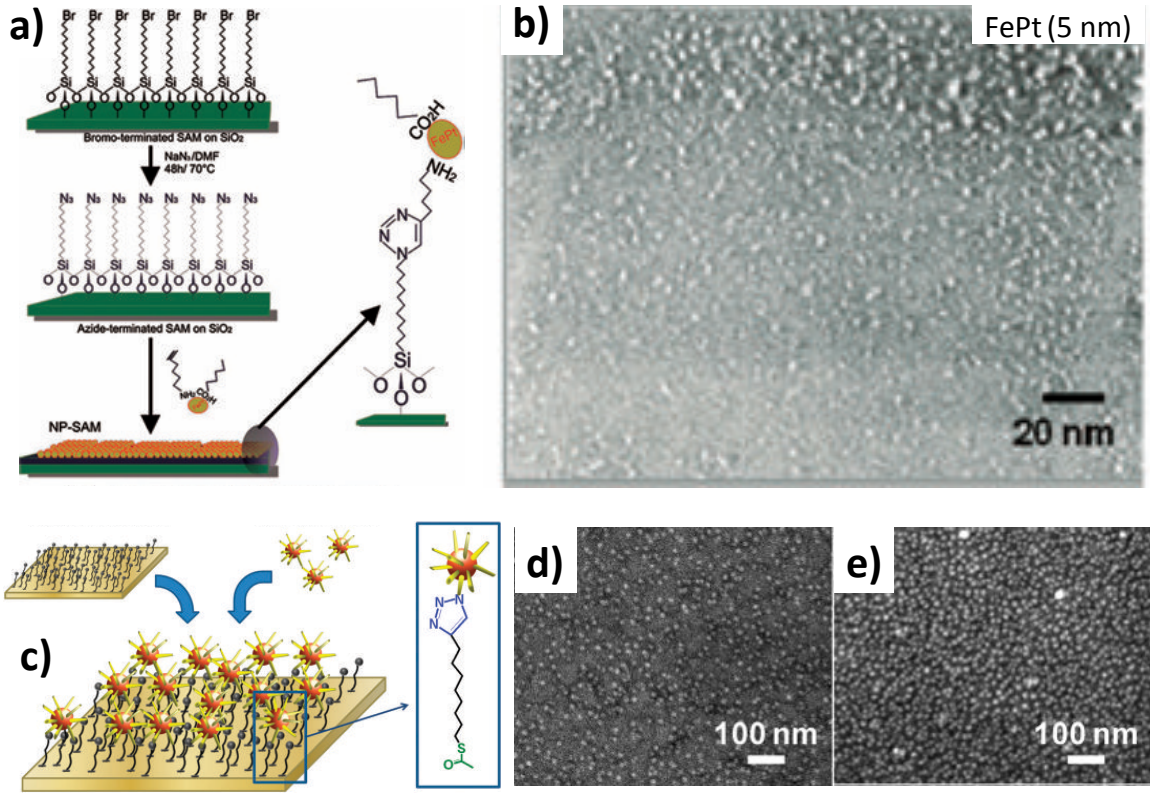


FIGURE 1.20 – *Résultats expérimentaux de dépôt par click-chemistry de nanoparticules de* ***FePt*** *chimiquement assisté par pré-fonctionnalisation d'une surface d'accueil et des nanoparticules.* ***a)*** *Représentation schématique du mécanisme de "Click-chemistry" grâce à la formation d'un groupement triazole qui lie par liaison covalente la surface d'accueil et les nanoparticules. Cette formation née de l'interaction entre le groupement fonctionnel d'azoture (issu d'une* ***SAM*** *à la surface d'une couche d'oxyde silium) et les groupements fonctionnels alcynes à la surface des nanopartiules.* ***b)*** *Cliché de* ***MEB*** *pris après dépôt par "Click-chemistry" mettant en évidence l'immobilisation des nanoparticules sur la surface d'oxyde silicium [194].* ***c)*** *Représentation schématique du mécanisme d'immobilisation par liaison covalente de nanoparticules d'oxyde* ***Fe*** *sur une surface d'accueil d'or. Clichés de* ***MEB*** *de la surface d'or après 1 h et 24 h d'immersion respectivement en* ***d)*** *en* ***e)*** *dans la suspension colloïdale [195].*

La modification chimique combinée de la surface d'accueil et de la surface des nano-objets conduit à une interaction sélective et encore plus stable (voir figure 1.15 **iii)**). Kinge et coll. ont récemment utilisé cette stratégie combinée à une méthode de "Click-chemistry" pour immobiliser des nanoparticules magnétiques [194]. Les ligands en fin de synthèse ($\approx 5\ nm$) ont été remplacés par des molécules d'acide 5-hexanoïque et des groupes de 6-amino-1-hexyne pour former par substitutions des alcynes. Puis, une surface d'oxyde de silicium est fonctionnalisée avec une **SAM** dont les groupements fonctionnels sont composés d'azotures qui réagissent par la formation de groupe triazole grâce aux

groupements alcynes à la surface de nanoparticules de **FePt** (voir figure 1.20 **a)**). Un cliché de **MEB** après dépôt montre l'immobilisation des nanoparticules sur la surface d'accueil (voir figure 1.20 **b)**). Le dépôt a été ultérieurement recuit pour améliorer les propriétés magnétiques des nanoparticules [194].
Plus récemment, des nanoparticules d'oxyde de **Fe** ont pu être immobilisées sur une surface d'or via les mêmes stratégies combinées de "Click-chemistry" et de fonctionnalisation. Le mécanisme réactionnel est présenté sur la figure 1.20 en **a)** ainsi que deux clichés de **MEB** pris après 1 h d'immersion de la surface d'accueil en **c)** et 24 h en **d)** [195].

1.2.2 Dépôt dirigé et positionnement de colloïdes

Certaines des techniques de dépôts vues précédemment permettent, lorsqu'elles sont associées à des défauts « intentionnels » structurés sur la surface d'accueil, de diriger des assemblées auto-organisées de nano-objets sur cette dernière.
Généralement, un tel assemblage est dirigé grâce à des défauts topographiques ou chimiques structurés par lithographie (douce ou conventionnelle), mais on trouve également dans la littérature des techniques d'écriture sérielle par "dip-pen" ou encore le piégeage de nano-objets par application d'un champ électrique [196]. Nous allons décrire plus en détails ces techniques, en nous focalisant toujours sur les résultats de la littérature impliquant des nano-objets magnétiques issus de la chimie.

Structuration chimique

La structuration de défauts chimiques consiste à reproduire des motifs à contraste d'énergie de surface qui alternent des zones hydrophiles/hydrophobes sur une surface d'accueil (par exemple un couple de molécules d'**APTES**/**OTS** greffées sur du SiO_2). Lorsque la ligne triple d'une suspension colloïdale balaye une telle surface, la suspension mouille de manière sélective les zones hydrophiles, ce qui a pour effet de déformer localement la ligne triple, d'augmenter l'évaporation, et d'inciter l'assemblage des colloïdes dans ces régions précisément. Ainsi, les zones hydrophiles représentent des sites préférentiels pour l'assemblage par forces de capillarité et de convection. La littérature compte de nombreuses approches pour la fabrication de motifs à contraste d'énergie de surface [197, 198, 199, 200, 201]. La plupart des groupes de recherche qui se sont intéressés à l'assemblage dirigé par fonctionnalisation de la surface d'accueil, utilisent des **SAM** [199, 200, 201]. Il existe principalement trois stratégies pour obtenir des **SAM** sur une surface d'accueil dont la géométrie et la surface sont bien définies [202, 203] :
La première consiste à localiser directement le dépôt de **SAM** sur la surface d'accueil.

Pour ce faire, on utilise généralement les techniques de micro-contact printing (μCP) [197, 204, 198, 199, 200] (voir figure 1.21 **i) a)** et **b)**), de nanolithographie "dip-pen" (voir figure 1.21 **ii)**) [205, 206, 207] ou enfin l'absorption sélective de **SAM** de différentes natures sur des surfaces d'accueil pré-patternées (voir figure 1.21 **iii)**)[208, 209].

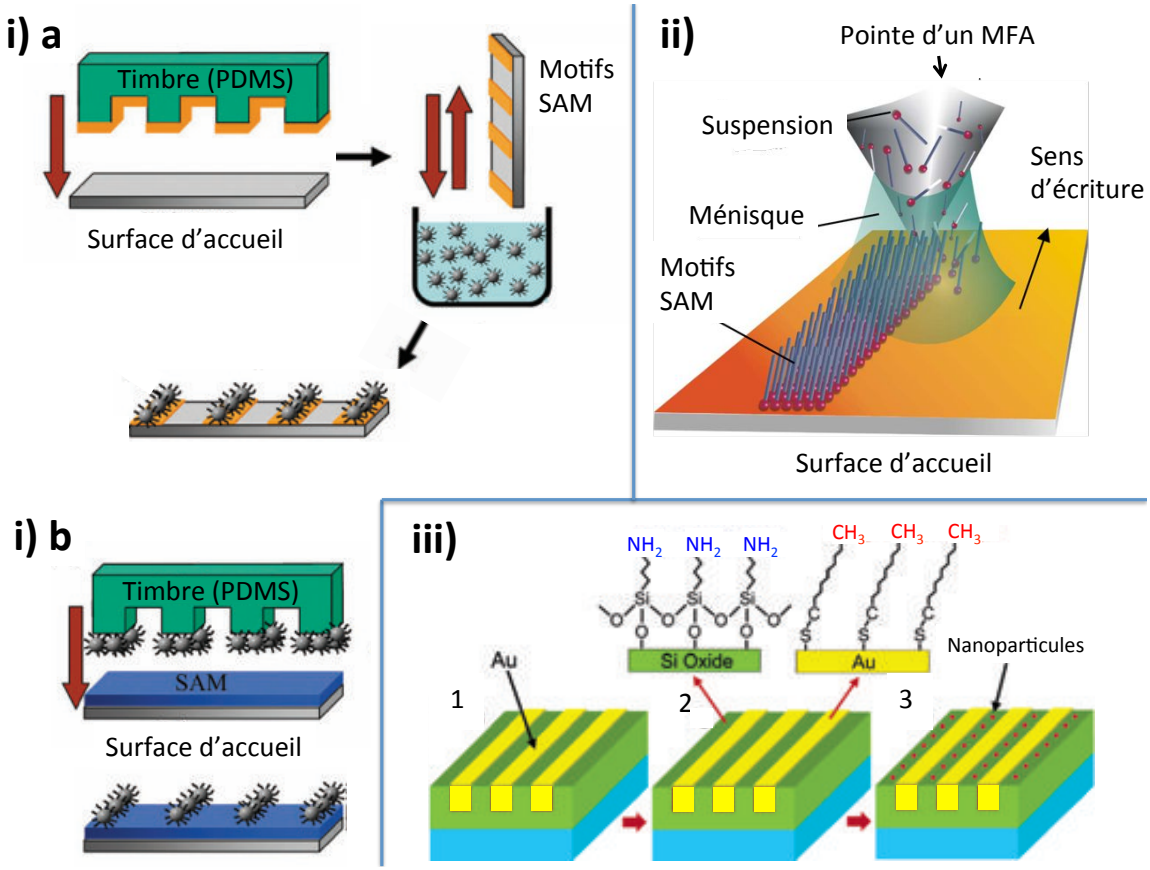


FIGURE 1.21 – *Techniques de structuration chimique de **SAM** sur des surfaces d'accueil solide.* ***i) a*** *Représentation schématique de la méthode indirecte de dépôt dirigé de **SAM** par micro-contact printing (μCP), associée à une méthode de dépôt capillaire/convective (dip coating sur le schéma) pour le dépôt de colloïdes sur une surface d'accueil solide. En* ***b*** *une représentation schématique de la méthode directe. Schémas adaptés de [81].*
ii) *Représentation schématique de la méthode NDP. Une pointe de **MFA** est immergée dans une solution contenant des molécules ou des colloïdes d'interêts. lorsque la pointe est en mouvement et en contact avec la surface d'accueil, il se crée un ménisque d'eau par condensation. Les entités sont alors tranférées sur la surface d'accueil par les mécanismes de capillarité et de convection [210].*
iii) *Représentation schématique de la méthode d'absorption sélective de **SAM** de différentes natures sur une surface d'accueil pré-patternée.* ***1*** *Surface d'accueil pré-patternée d'électrodes d'or par lithographie conventionnelle.* ***2*** *Adsorption sélective de **SAM** de différentes natures sur la surface d'accueil pré-patternée : par exemple, des molécules munies de groupements fonctionnels "thiols" se greffent préférentiellement sur les électrodes d'or, alors que des molécules d'**APTES** se greffent sur l'oxyde de silicium.* ***3*** *Le contraste hydrophile/hydrophobe dans cette configuration permet de déposer des nano-objets magnétiques entre les électrodes (Schéma adapté de[209]).*

La technique de (μCP) est une technique de lithographie douce qui repose sur l'utilisation d'un timbre élastomère, généralement moulé avec des polymères de **PDMS**. Ce matériau, liquide avant réticulation, peut reproduire la structure d'un moule en silicium qui présente à sa surface les motifs topographiques souhaités. On notera que le moule est élaboré par lithographie conventionnelle, et traité au préalable chimiquement pour le rendre anti-adhésif en phase liquide, grâce à un greffage covalent d'une **SAM** de molécules d'**OTS**. On trouve dans la littérature deux méthodes différentes pour obtenir des dépôts localisés de colloïdes via la technique de (μCP). Une méthode qualifiée de directe et une seconde d'indirecte.

La méthode indirecte, qui est la plus largement utilisée, permet d'imprimer des molécules sur une surface d'accueil grâce à un timbre de **PDMS**, dont l'échelle des surfaces peuvent varier du micromètre au nanomètre (le protocole est schématisé sur la figure 1.21 **i) a**. Tout d'abord, la surface du timbre de **PDMS** est imprégnée par une solution contenant des molécules d'intérêt (couche orange sur la figure), puis par la simple mise en contact de ce timbre avec une surface d'accueil, les motifs moléculaires s'impriment de manière localisée [197]. La flexibilité du timbre permet un bon contact avec la surface et permet une structuration de haute résolution aussi bien sur des surfaces planes que non planes. Après la fabrication des motifs moléculaires par μCP, l'assemblage dirigé des colloïdes est effectué grâce aux forces de capillarité et de convection, soit par retrait vertical d'un substrat immergé [211, 201, 212], soit par évaporation de gouttes [199, 198], ou encore par évaporation en milieu confiné [200]. Cette méthode dite indirecte a notamment permis de déposer des nanoparticules magnétiques sur des surfaces solides [213, 214, 215, 216, 217]. Par exemple, des résultats expérimentaux obtenus récemment via cette méthode par Jie et coll. sont présentés sur la figure 1.22. Les géométries de dépôts dirigés obtenues à partir de nanoparticules d'or, de **Co**, de **FePt**, de **Fe3O4**, de **Ni** sur une surface d'accueil d'or, vont de la monocouche peu dense au dépôt multicouche, grâce à l'ajustement de paramètres comme le temps d'immersion et/ou la concentration de la suspension colloïdale. Les groupements fonctionnels libres obtenus via la méthode de μCP indirecte permettent une adsorption sélective des nanoparticules magnétiques sur la surface d'accueil : les **SAM** pourvues de groupements fonctionnels "thiols" permettent le greffage de nanoparticules de nature quelconque (métal ou oxyde), alors que les **SAM** pourvues de groupements fonctionnels "diols" n'ont permis d'immobiliser que les systèmes à base de **Fe3O4** et de **Co**. On notera que les dépôts par dip coating (immersion) ont été faits sous atmosphère ambiante. Les systèmes de **Co** et de **Ni** présentent donc un oxyde natif à leur surface. De plus, les dépôts obtenus ne présentent pas d'auto-organisation.

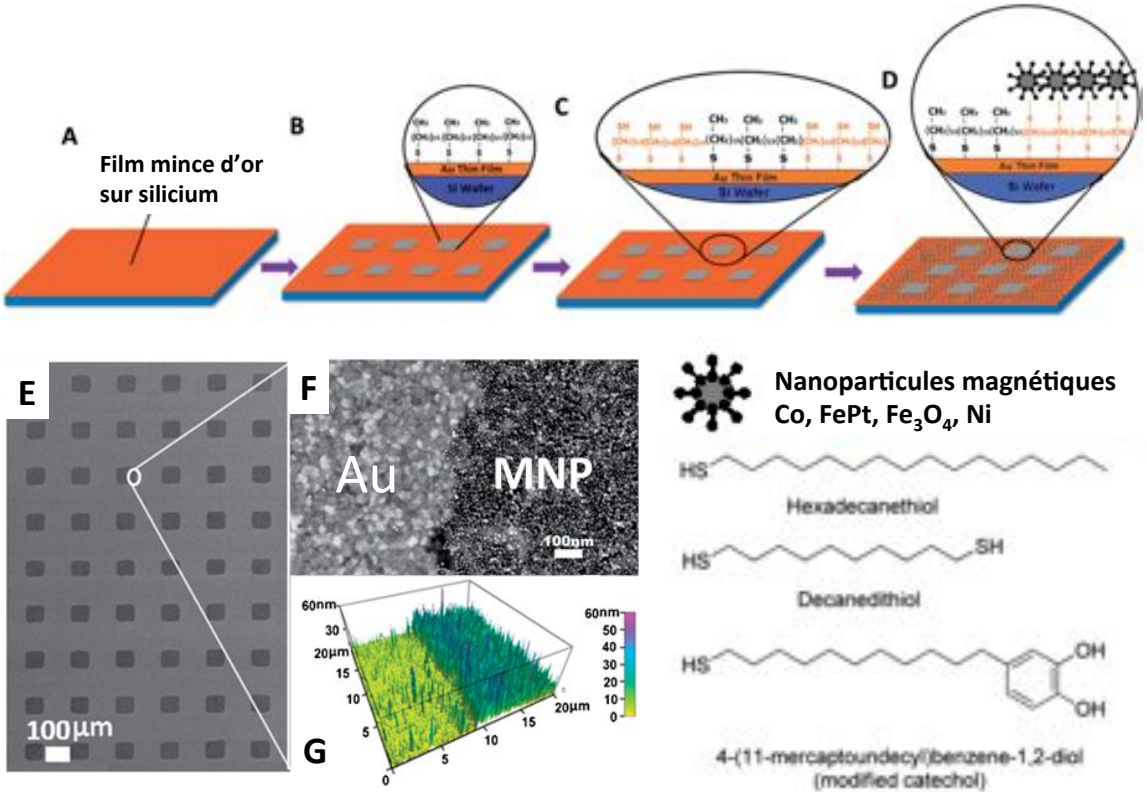


FIGURE 1.22 – *Résultats expérimentaux de dépôt de monocouches de nanoparticules magnétiques par la méthode de µCP indirecte.*
A-D *Représentation schématique des différentes étapes du procédé.* ***A*** *Surface d'or nue.* ***B*** *Surface d'accueil après le µCP de molécules d'hexadecanethiol (ou de catechols modifiés).* ***C*** *Les zones où l'or est nu sont remplies avec des molécules de decanedithiol.* ***D*** *Dépôt après immersion de la surface d'accueil chimiquement structurée, dans une suspension colloïdale de nanoparticules magnétiques (Co, FePt, Fe_3O_4).* ***E*** *Cliché de* ***MEB*** *du dépôt final, mettant en évidence des motifs de 50 µm où les nanoparticules magnétiques ne se sont pas déposées. Cliché de* ***MEB*** *en* ***F*** *et de* ***MFA*** *en* ***G****, pris à l'interface des* ***SAM*** *d'hexadecanethiol/decanedithiol respectivement à gauche et à droite. Schéma adapté de [217].*

La méthode directe consiste dans la mise en contact d'un timbre de **PDMS**, préalablement structuré et dont les reliefs sont déjà recouverts de colloïdes physisorbés, avec une surface d'accueil solide. Après quelques minutes, les colloïdes présents sur les reliefs sont transférés directement sur la surface d'accueil. Les colloïdes peuvent être physisorbés à la surface du timbre de deux manières : soit par contact direct avec une monocouche de colloïdes, déposée préalablement sur une première surface solide par une des méthodes décrites dans le chapitre précédent (voir 1.2.1). Soit directement grâce à une des méthodes décrites dans le chapitre précédent où la surface d'accueil est le timbre de **PDMS**.

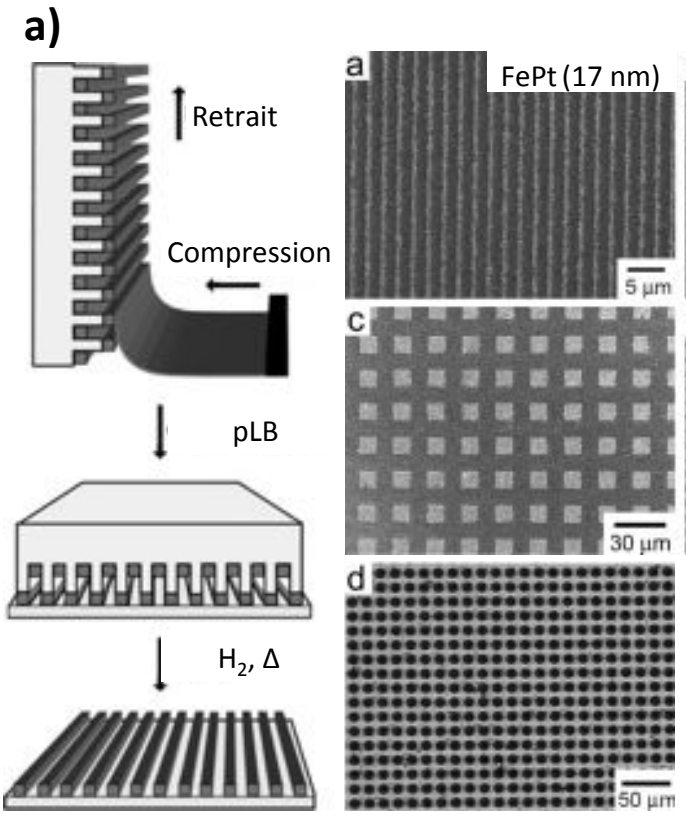


FIGURE 1.23 – *Résultats expérimentaux de dépôt de monocouches de nanoparticules magnétiques par la méthode de µCP directe.*
a) *Représentation schématique du procédé pLB suivi d'un traitement thermique (Δ) sous H_2. Des clichés de* ***MEB*** *des dépôts de nanoparticules de* ***FePt*** *résultants sont présentés : en* ***b)*** *des lignes de largeur micrométrique (1 µm), en* ***c)*** *des carrés de 2 µm de côté et en* ***d)*** *des ronds de 10 µm de diamètre [218].*

Cette méthode a notamment permis de déposer des nanoparticules magnétiques sur des surfaces solides [194, 127, 218, 139, 219, 140]. En effet, en combinant la méthode directe de µCP (voir 1.21 **i) b)**) et la technique de "click-chemistry" (voir 1.2.1), Kinge et coll. ont directement déposé, par immersion du timbre dans une suspension colloïdale de nanoparticules de **FePt** (5 nm), des monocouches de géométrie contrôlée [194].
Un timbre préalablement structuré peut également être fonctionnalisé via la technique de Langmuir-Blodgett (connue sous le nom de pLB pour patterned Langmuir-Blodgett en anglais) représentée sur la figure 1.23 en **a)** [127, 218, 139]. Grâce à cette approche Yang et coll. ont déposé des films de Langmuir de nanoparticules de γ-**Fe2O3** (≈ 13 nm) [127] et de Pt/**Fe2O3** (≈ 4 nm en structure en coeur-coquille) directement sur un timbre en **PDMS**, puis ils l'ont transféré ultérieurement sur une surface d'accueil solide (en silicium). Des motifs uniformes de géométries différentes de nanoparticules magnétiques ont

ainsi été obtenus (lignes micrométriques périodiquement espacées (voir figure 1.23 **b)**), des carrés (voir figure 1.23 **c)**) ou encore des ronds (voir figure 1.23 **d)**). On notera que la hauteur des dépôts est d'environ six couches. Grâce à un traitement thermique, ces dépôts ont pu être transformés en films de **FePt** avec phase cristalline en $L1_0$, sans pour autant avoir modifié la morphologie des assemblées de nanoparticules [218].
Un avantage de la technique de pLB, est le contrôle de l'épaisseur finale du dépôt grâce à la formation de monocouches via la technique de dépôt de Langmuir-Blodgett [139, 140]. Par exemple, la formation de motifs de monocouches de nanoparticules de **FePt** (7 nm) et de nanoparticules en structure coeur-coquille de **FePt**/SiO_2 (25 nm) cristallisée en symétrie h_{cp} ont été reportées par Korgel et coll. [140]. Ces dernières ont pu être transférées directement sur un timbre structuré avec des cercles, des carrés, et des lignes dont les dimensions s'étendent de 1.5 μm à 20 μm puis sur une surface solide de silicium. De plus, des motifs multicouches peuvent facilement être obtenus en répétant simplement le protocole précédent, c'est-à-dire déposer à nouveau une monocouche sur le timbre structuré puis transférer la monocouche du timbre vers la monocouche structurée déjà présente sur la surface solide de silicium.

Une seconde stratégie pour localiser une **SAM** sur une surface d'accueil, peut également être obtenu par la méthode de nanolithographie "dip-pen" (NDP), développée par Mirkin et coll. [205, 206]. La technique de NDP consiste à immerger une pointe de **MFA** dans un réservoir contenant une suspension d'entités (molécules, colloïdes) à déposer. Lors du retrait de la pointe hors de la suspension, les entités restent adsorbées sur la pointe alors que le solvant s'évapore. On procède ensuite au déplacement de la pointe sur la surface d'accueil en mode contact, selon le motif prédéfini (voir le schéma figure 1.21 **ii)**). Or, sous atmosphère ambiante lorsque la pointe et le substrat sont en contact, il se forme un ménisque provenant de la condensation des molécules d'eau adsorbées sur ces surfaces. Les entités adsorbées sur la pointe peuvent alors diffuser vers le substrat à travers ce ménisque, dont la taille dépendra majoritairement du rayon de courbure de la pointe, de l'état de surface du substrat et de la pointe mais également du degré d'hygrométrie. Cette technique permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les **SAM** déposées localement sur des surfaces solides grâce à cette technique ont permis notamment de diriger des nano-objets non magnétiques [220, 221], ou magnétiques [222, 223, 224, 225], des protéines [226], des virus [227] ou encore des nanotubes de carbone [228, 229, 230].
Il existe également une variante de cette technique appelée t-NDP pour nanolithographie "dip-pen" thermiquement assistée. En effet, des résistances chauffantes au niveau du cantilever permettent de contrôler l'état de viscosité des entités dissoutes dans un polymère.

Lorsque la température augmente et que la pointe se déplace en contact avec la surface d'accueil, la viscosité largement réduite permet aux entités de se déposer. A l'inverse si on arrête de chauffer, la viscosité augmente et le dépôt s'arrête (voir figure 1.24 **a)**) [231]. Sheehan et coll. ont récemment utilisé la technique de t-NDP pour déposer localement sur une surface d'accueil solide, des nanoparticules magnétiques de **Fe3O4** de 7 nm prisonnières d'une matrice de **PMMA** [232]. Ils ont obtenu des lignes d'une épaisseur comprise entre 78 et 400 nm grâce au contrôle de la température et la vitesse de déplacement de la pointe (voir figure 1.24 **b)**). On notera que la matrice de polymère a pu être retirée après dépôt grâce à un plasma O_2. Finalement on obtient un dépôt en 1D composé d'une ligne unique de nanoparticules magnétiques (voir figure 1.24 **c)**).

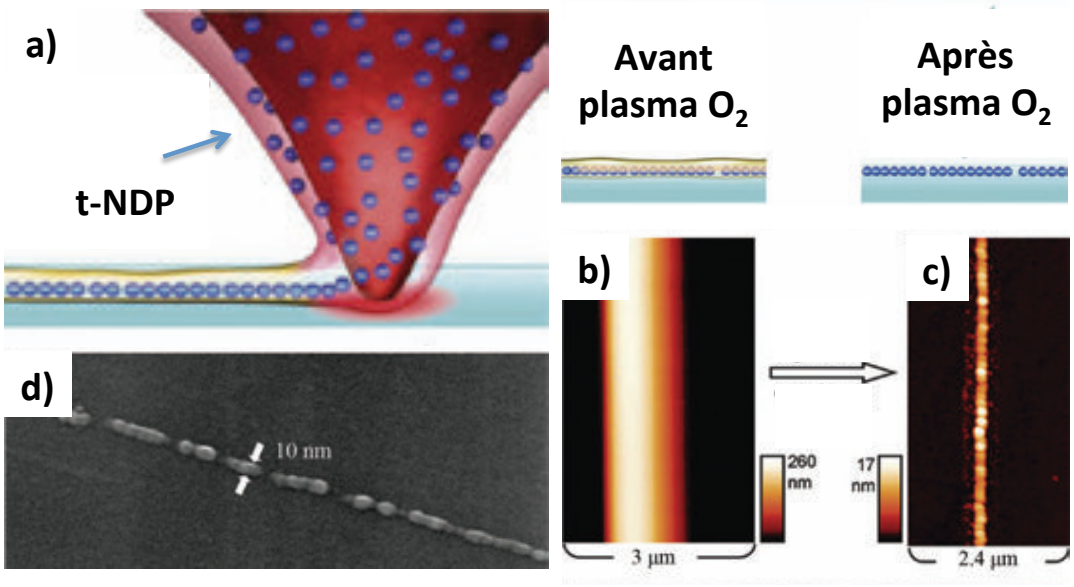


FIGURE 1.24 – *Technique de t-NDP (nanolithographie "dip-pen" assistée thermiquement).* ***a)***, ***b)*** *Une solution visqueuse de nanoparticules magnétiques de* ***Fe3O4*** *emprisonnées dans un polymère de* ***PMMA*** *est déposée grâce à une pointe de* ***MFA*** *thermiquement assistée.* ***c)*** *Le polymère peut être éliminé après dépôt grâce à un plasma O_2.* ***d)*** *On obtient après plasma des lignes de nanoparticules magnétiques sur une surface solide. Schéma adapté de [232]*

Enfin, une troisième stratégie pour localiser une **SAM** sur une surface d'accueil est l'absorption sélective de **SAM** de différentes natures sur des surfaces d'accueil pré-patternées (voir 1.21 **iii)**). Par exemple, lorsqu'une surface d'accueil isolante d'oxyde de silicium pré-patternée d'électrodes d'or, est immergée dans une solution de molécules bi-fonctionnelles d'**APTES**, ces dernières se greffent préférentiellement sur l'oxyde. Enfin, si on immerge à nouveau la surface d'accueil dans une solution de molécules munies seulement d'un groupement fonctionnel thiol, ces dernières se greffent sur les électrodes d'or. On obtient ainsi un contraste d'énergie de surface (hydrophile/hydrophobe) similaire à celui décrit précédemment par μCP, qui permet ensuite via la méthode de dépôt

la plus adéquate, de déposer des nano-objets magnétiques qui seront immobilisés (dans cet exemple) préférentiellement sur l'oxyde de silicium.

Une deuxième voie pour structurer un contraste d'énergie de surface sur une surface d'accueil solide, est d'éliminer localement des molécules de **SAM** déjà greffées sur la surface d'accueil. Cela inclut une désorption locale des molécules grâce à différentes techniques comme l'utilisation de rayonnement UV [233, 234], l'application d'un champ électrique local grâce à un **STM** [203, 235], mais aussi grâce à un **MFA** [203, 236, 237, 238, 239, 240]. Pour ces trois techniques, la zone où les molécules ont été désorbées peut être à nouveau fonctionnalisée avec une **SAM** de nature différente ou au contraire laissée nue.
Par exemple, une **SAM** d'**OTS** greffée sur une surface d'accueil de silicium a tout d'abord été localement convertie en groupement COOH par traitement électrochimique (application d'une tension) grâce à la pointe conductrice d'un **MFA**. Cette structuration chimique a permis ultérieurement d'immobiliser de manière sélective des nanoparticules magnétiques de γ-**Fe2O3** et de **FePt** sur des surfaces d'accueil solides [241, 242, 243].

Structuration topographique

La structuration topographique permet de localiser des nano-objets sur une surface d'accueil, grâce à des structures de taille et de géométrie bien définies combinées à une des techniques de dépôts capillaire/convective décrites précédemment [244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 70, 254]. En effet, des motifs topographiques, généralement en creux, sont reproduits sur une surface solide ou souple par une méthode de lithographie (détaillée dans la suite). Puis, la ligne triple d'une suspension colloïdale est retirée ou évaporée sur la surface d'accueil topographiquement structurée. Lorsque la ligne de triple balaye cette dernière, elle est localement déformée par la présence des motifs qui génère des forces de capillarité confinant les colloïdes à l'intérieur des motifs.

Les surfaces d'accueil peuvent être structurées par diverses techniques : (photolithographie conventionelle, lithographie par faisceau d'électrons et leurs dérivés : " step-and-flash imprint lithography" (SFIL) [255, 256, 257], microtransfer molding (μTM) [258, 259], micro injection molding in capillaries (MIMIC) [260, 261, 262], nanoimprint lithography (NIL) [263, 264, 265]. Dans le cas des substrats souples, nous avons vu précédemment que le **PDMS** est un matériau qui peut reproduire la structure d'un moule présentant des motifs micro- ou nanométriques. Après réticulation et démoulage, ce timbre peut être utilisé directement comme support topographique pour diriger l'assemblage sur de larges étendues.

On notera que la technique MIMIC a été également utilisée par Cavallini et coll. pour structurer directement des lignes de nanoparticules de **Fe3O4** (13 nm) de largeur micrométrique (voir figure 1.25 **a)**). Pour ce faire, un timbre préalablement structuré a été mis directement en contact avec une surface solide (comme lors des transferts décrits précédemment). Puis, une suspension colloïdale contenant des nano-objets d'intérêts injectée tout près des espaces vides du timbre. La suspension s'engouffre spontanément par capillarité dans les structurations du timbre qui se remplissent. Cette méthode originale a permis la structuration en une seule étape de lignes périodiquement espacées de nanoparticules de **Fe3O4** dont l'épaisseur peut atteindre une seule couche. De plus, la morphologie et les motifs finaux peuvent être contrôlés par la concentration en nanoparticules de la suspension et le type de solvant (voir figure 1.23 **d)** et **e)** respectivement concentré et dilué) [219].

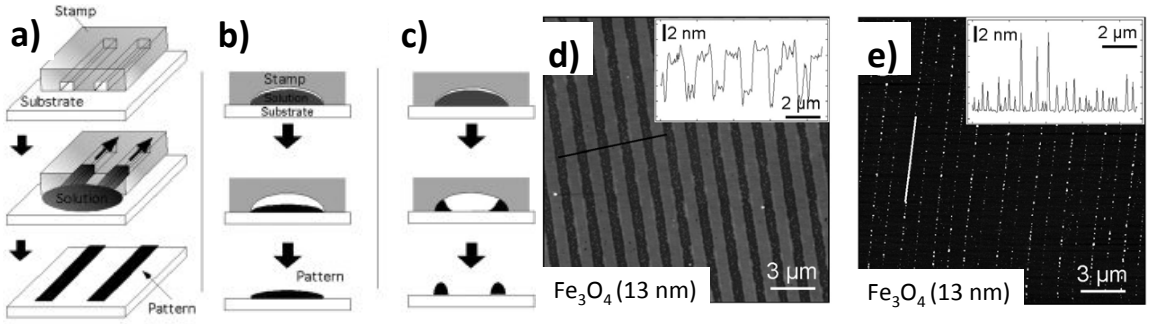


FIGURE 1.25 – *Dépôt de nanoparticules de **Fe3O4** de 13 nm localisé par la technique de MIMIC. **a)** Représentation schématique illustrant les étapes du procédé. Les étapes sont détaillées dans le cas où la concentration de la suspension colloïdale est forte ou faible respectivement en **b)** et **c)**. Des clichés de **MFA** des motifs obtenus montrent que leurs morphologies dépendent notamment du volume de la suspension colloïdale injectée à l'intérieur des canaux micrométriques : **d)** 100 % et en **e)** 25 % du volume total [219].*

En 1996, Kim et coll. ont été les premiers à introduire l'utilisation de motifs pour structurer des réseaux à 2D ou à 3D [261]. Puis, Xia et coll. ont montré que l'assemblage pouvait avoir lieu en milieu confiné, dans une cellule microfluidique constituée de deux lamelles de verre [248]. La lamelle inférieure est structurée avec des motifs topographiques par photolithographie alors que la lamelle supérieure comporte une cavité permettant de remplir la cellule. Une suspension colloïdale est injectée dans la cellule, puis cette dernière est légèrement inclinée de manière à inciter le démouillage de la suspension colloïdale. Les forces de capillarité engendrées par la déformation de la ligne de contact en présence des motifs pendant le démouillage du liquide entraînent les colloïdes dans les motifs. Ainsi, le groupe de recherche de Xia a assemblé des billes de polystyrène de diamètres variés (150 nm- 2.5 μm) dans des motifs de diverses géométries et tailles [246, 266, 247, 267] (voir

figure 1.26). Le milieu confiné présente l'avantage de protéger le procédé d'assemblage du flux d'air extérieur et d'éventuelles contaminations de la suspension colloïdale. Cependant, cette méthode rencontre des difficultés à intégrer des colloïdes de taille inférieure à 150 nm.

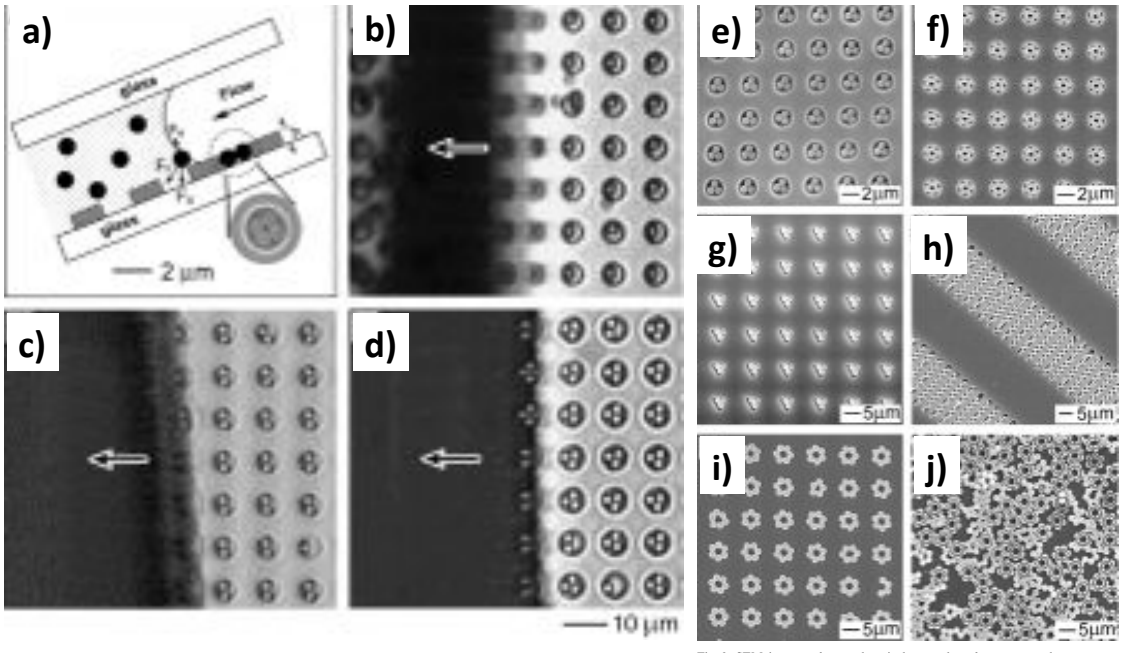


FIGURE 1.26 – *Structuration topographique : assemblage de nanoparticules en milieu confiné.* ***a)*** *Représentation schématique de l'assemblage de nanoparticules en milieu confiné, dans une cellule microfluidique constituée de deux lamelles de verre. De* ***b)*** *à* ***j)*** *Clichés de* ***MEB*** *d'assemblages de sphères de polystyrène de différentes tailles et selon différentes géométries [248].*

Plus tard, Wolf et coll. ont combiné la structuration topographique grâce à un timbre de **PDMS** avec la technique de dépôt par blade casting. Ainsi ils ont obtenu des assemblages de nanoparticules sur des surfaces d'accueil solides avec des tailles et des formes variées d'une grande précision (voir figure 1.27).

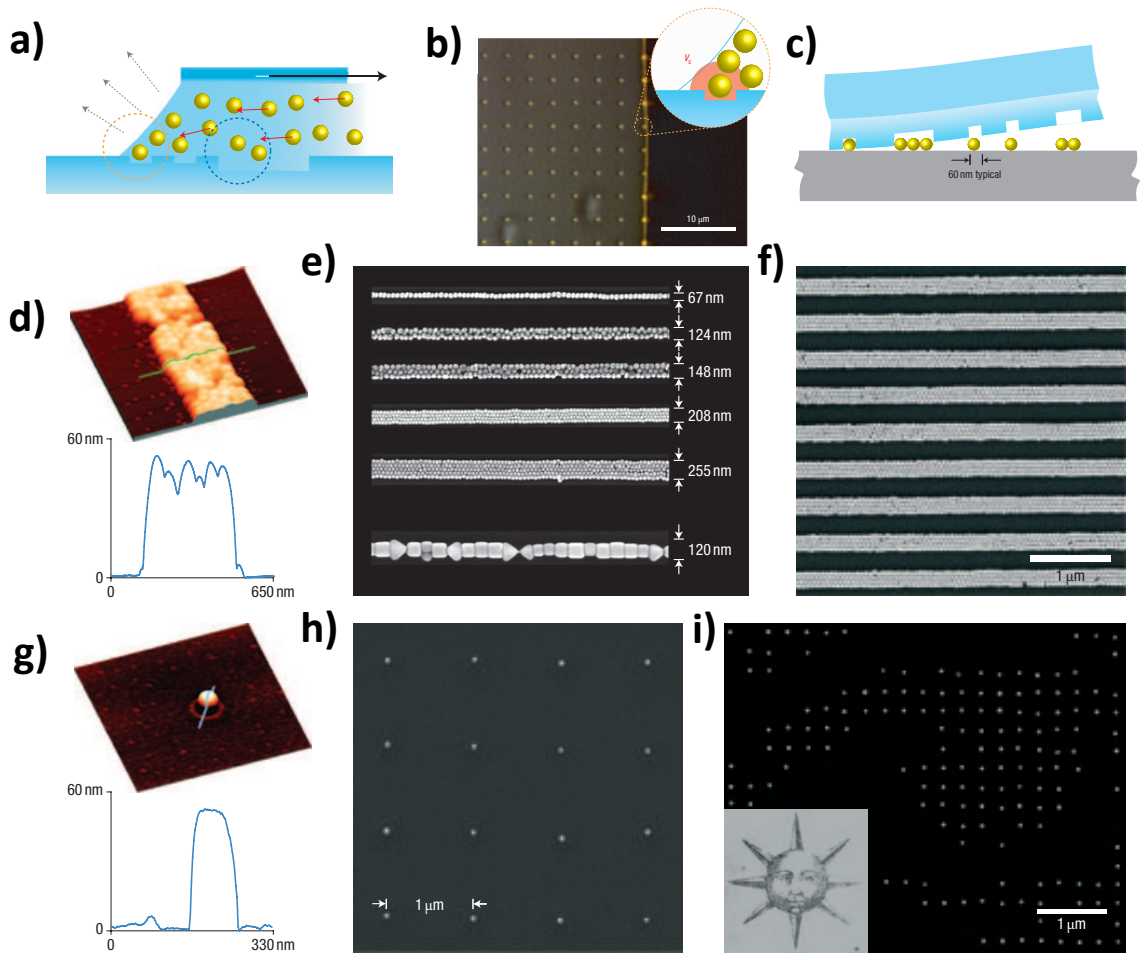


FIGURE 1.27 – *Représentation schématique de l'assemblage dirigé par démouillage forcé.*
a) *Le ménisque d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 60 nm est retiré le long d'un timbre de* ***PDMS*** *topographiquement structuré.* ***b)*** *Cliché de microscopie optique pris lors du retrait du ménisque. Les zones jaunes correspondent aux nanoparticules déposées.* ***c)*** *L'assemblée de nanoparticules est "imprimée" sur une surface d'accueil solide. Via cette technique la position des nanoparticules est plus précise que par la fonctionnalisation par µCP.*
Les lignes sont directement positionnées sur une surface solide de SiO_2 alors que les nanoparticules isolées sont déposées sur une couche de 30 nm de ***PMMA****. Clichés de* ***d)*** ***MFA*** *et de* ***e)*** ***MEB*** *de lignes de nanoparticules de 60 nm de diamètre. La ligne la plus en bas en* ***e)*** *contient des nanocubes d'argent de 100 nm de côté.* ***f)*** *Lignes périodiques de 200 nm de large (4 lignes en parallèle de nanoparticules d'or).*
Clichés de ***g)*** ***MFA*** *et de* ***h)*** ***MEB*** *de réseaux de nanoparticules espacées d'1 µm périodiquement en 2D.* ***f)*** *Grandissement d'un motif complexe (soleil) reproduit avec des nanoparticules d'or de 60 nm [70].*

Enfin, Chen et coll. ont récemment utilisé la lithographie conventionnelle et électronique (EBL) pour structurer topographiquement des surface solides. Ces dernières ont permis de diriger des nanoparticules magnétiques de FeO/$CoFe_2O_3$ en coeur-coquille de 18 nm et des nanocubes de **Fe3O4** de 50 nm (voir figure 1.28) à l'intérieur d'une surface structurée de creux. Les nanoparticules ont été déposées grâce à la technique de dépôt par

goutte (drop-casting). Cependant cette technique ne permet pas de déposer sélectivement les nanoparticules, c'est pourquoi celles qui étaient présentes sur la surface ont été enlevées par polissage mécanique. En contrôlant la concentration, la dimension des nanoparticules et des creux, des nanoparticules magnétiques ont pu être dirigées de manière unique dans des creux de 25 nm (voir figure 1.28) [268].

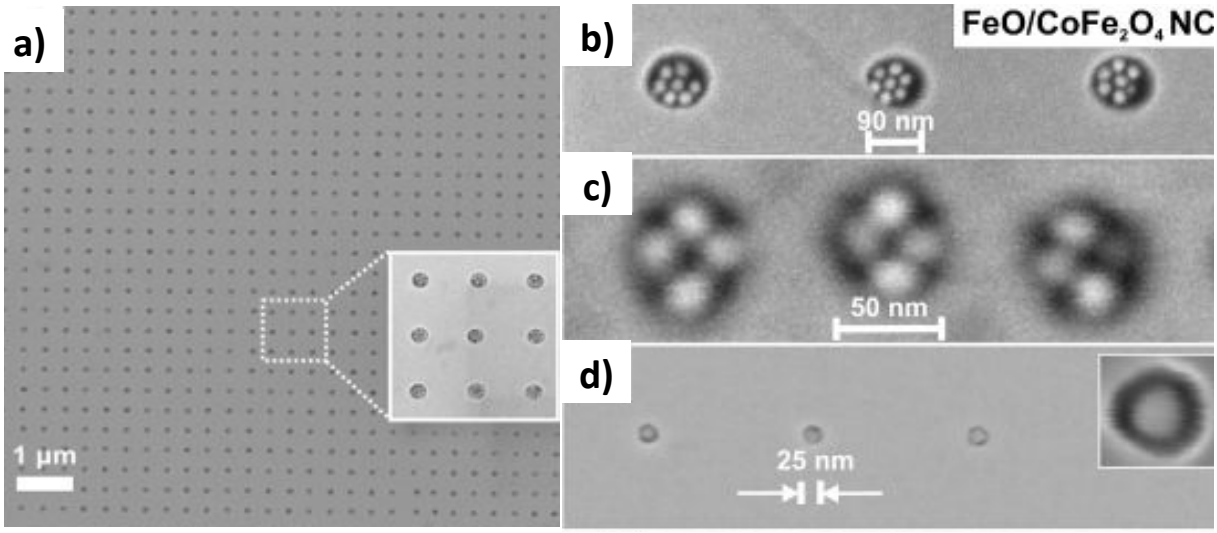


FIGURE 1.28 – *Dépôt dirigé par structuration topographique de nanoparticules magnétiques de $FeO/CoFe_2O_3$ en coeur-coquille de 18 nm et des nanocubes de* ***Fe3O4*** *de 50 nm.*
a) *Cliché de* ***MEB*** *à faible grandissement d'un réseau de creux de 110 nm remplis de nanoparticules magnétiques. De* ***b)*** *à* ***d)*** *des clichés de* ***MEB*** *montrant le contrôle du nombre de nanoparticules par creux jusqu'à une seule nanoparticules pour un creux de 25 nm [268].*

Dépôt dirigé par diélectrophorèse (DEP)

Introduction : Effets électrocinétiques au sein d'une suspension colloïdale

Lorsqu'un champ électrique de fréquence variable (DC pour une fréquence nulle à plusieurs MHz) uniforme et/ou non uniforme est appliqué au sein d'une suspension colloïdale, des phénomènes d'électro-osmose, d'électrothermie, d'électrophorèse et de diélectrophorèse apparaissent. Ces effets électrocinétiques, concurrents, permettent de mouvoir des colloïdes au sein d'un milieu de dispersion aqueux et/ou non aqueux. Néanmoins, en ajustant les propriétés de la suspension colloïdale (conductivité, composition ionique, permittivité...) et les propriétés du champ électrique (fréquence, tension et géométrie des

électrodes) il est possible d'amplifier un effet électrocinétique par rapport aux autres [269]. Dans un premier temps, nous allons décrire brièvement l'origine physique de ces effets en explicitant plus en détails le phénomène de diélectrophorèse (DEP). En effet, une technique de dépôt dirigé basée sur le phénomène de DEP permet de diriger et d'aligner des nano-objets directement entre des électrodes. Nous allons voir que de nombreuses applications de la DEP ont pu être développées grâce à l'accès aux techniques de micro et nano-fabrication. Ce sont les capacités à créer des électrodes et des espaces inter-électrodes de petites dimensions qui permettent l'établissement de champs électriques de fortes intensités. Plus particulièrement, ce sont les forts gradients de champs électriques qui permettent de localiser des colloïdes en des positions déterminées. Par exemple, des électrodes séparées de 10 μm ayant une différence de potentiel électrique de 1 V produisent un champ électrique global de $\frac{1\ V}{10\ \mu m} = 10^5\ V.m^{-1}$. Pour des raisons de facilité de fabrication, la majorité des configurations sont co-planaires, c'est à dire que les électrodes qui sont soumises à une différence de potentiel électrique sont dans le même plan. Ce type de configuration implique que la distribution spatiale du champ électrique dans la solution s'atténue rapidement lorsqu'on s'éloigne des électrodes. De plus, les gradients sont localisés au niveau des bords des électrodes. Les colloïdes en suspension sont donc soumis aux forces de DEP seulement si ils sont suffisamment proches des bords des électrodes, typiquement d'une valeur égale à la taille du colloïde.

Electro-osmose

Lorsqu'une suspension contenant des électrolytes est mise en contact avec des électrodes, une double couche électrique se forme à la surface de ces dernières. Si l'on applique un champ électrique continu ou alternatif, on produit sous certaines conditions un flux électro-osmotique qui meut la suspension colloïdale. Ce phénomène se produit indépendamment du type de champ utilisé (uniforme ou non uniforme) lorsque ce dernier est continu. Si le champ est alternatif et uniforme, l'équilibre du mouvement des charges n'induit aucun déplacement des colloïdes. En revanche, dans une configuration où le champ électrique alternatif n'est pas uniforme, il apparait un déplacement de la suspension. Dans le cadre de paire(s) d'électrodes coplanaires, comme le montre l'exemple de la figure 1.29 **a)**, une différence de potentiel $\pm\ V$ appliquée entre les électrodes, donne naissance à un champ $\vec{E}$ en dehors de la double couche et une charge induite sur chacune des électrodes.

La double couche électrique est alors soumise à une force $\vec{F_c}$ due à l'action du champ tangent $\vec{E_x}$, induisant le mouvement de la suspension et donc des colloïdes. La figure 1.29 **a)** schématise le dispositif pour une demi-période du signal électrique alternatif. Pendant l'autre demi-période, la direction du champ tangent et le signe de la charge induite sont

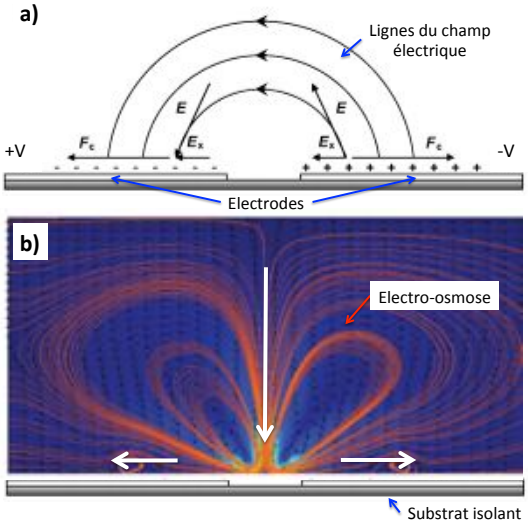


FIGURE 1.29 – *Mécanisme du phénomène d'électro-osmose induit par un champ électrique non uniforme alternatif.* ***a)*** *Durant chaque demi-cycle, les contre-ions s'accumulent sur chaque électrode. Les composantes tangentielles du champ électrique (E_x) engendrent des forces de Coulomb (F_c) qui sont dans des directions opposées au gap d'électrodes quelque soit la polarité à l'instant t.* ***b)*** *Simulation du flux électro-osmotique, mettant en évidence la direction des flux au dessus d'électrodes de 100 µm de large séparées par un gap de 20 µm (vue de côté). Schéma adapté de [270].*

opposés. Sur un cycle entier, la direction de la force reste constante et donne naissance à une force non nulle dans le temps et donc à un flux continu. Comme on peut le voir grâce à une simulation sur la figure 1.29 en **b)**, ce flux attire et positionne les colloïdes présents au dessus du gap d'électrodes, tout en éloignant tangentiellement ceux qui sont présents au dessus des électrodes [270, 271].
Dans le cas d'un champ électrique alternatif, l'électro-osmose prédomine à basse fréquence car les charges induites dans la double couche ont le temps nécessaire pour suivre la cadence du champ appliqué. A contrario, au-delà d'une certaine fréquence critique, la double couche n'arrive plus à suivre la cadence du champ, et l'influence de l'électro-osmose sur le comportement de la suspension s'estompe progressivement au profit des autres forces. La fréquence critique au dessus de laquelle ce phénomène est négligeable peut être estimée par l'expression :

$$f_c = 1/(2\pi\tau), \qquad \tau = \varepsilon_0\varepsilon_r/\sigma$$

où ε_r et σ sont respectivement la permittivité relative et la conductivité électrique du milieu de dispersion de la suspension. Par exemple, pour des milieux de dispersion comme l'éthanol ou le **THF**, les fréquences critiques sont égales respectivement à $\approx$ 110 Hz et $\approx$ 350 Hz (les caractéristiques de ces deux milieux sont résumées dans ce tableau : B.1).

Effet électrothermique

Lorsqu'un champ électrique $\vec{E}$ est appliqué aux bornes d'une paire d'électrodes, plongée dans une suspension de conductivité électrique σ, l'apport d'énergie électrique augmente la température de la suspension par effet Joule [272, 270]. Lorsque le champ est

non-uniforme, il y aura une variation spatiale de la diffusion de chaleur et donc l'apparition d'un gradient de température ΔT au sein de la suspension qui peut être estimé grâce à l'expression [273] :

$$\Delta T = \frac{V_{rms}^2 \ \sigma}{2k}$$

où k est la conductivité thermique du milieu de dispersion et V_{rms} la tension efficace appliquée. A son tour, ce gradient génère des gradients de conductivité (σ) mais aussi de permittivité électrique (ε_r), induisant ainsi des mouvements de charges mobiles au sein de la suspension et finalement de la suspension elle-même. La force électrothermique crée des flux de convection de la suspension en forme de vortex dont la norme et le sens peuvent varier en fonction de la viscosité de la suspension, de σ, de ε_r et de la fréquence. Comme l'effet électrothermique dépend d'une valeur variable de la conductivité du milieu, il peut donner naissance soit à de forts flux ou au contraire à des flux négligeables, lorsque la conductivité ou la tension appliquée sont très faibles. Par exemple, l'augmentation de température par effet Joule après l'application d'une tension de 7 V_{rms} aux bornes d'une paire d'électrodes vaut : 6.2 $\times 10^{-6}$ K et 24 $\times 10^{-6}$ K respectivement pour de l'éthanol et du **THF** (les caractéristiques de ces deux milieux sont résumées dans ce tableau : B.1).

Diélectrophorèse (DEP) et électrophorèse (EP)

Lorsqu'une solution colloïdale aqueuse ou non est soumise à un champ électrique alternatif, la répartition des charges au sein des colloïdes et autour d'eux va être modifiée. En effet, les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident plus. Il y a donc apparition d'un moment dipolaire induit ($\vec{p}$) proportionnel au champ électrique appliqué. Les colloïdes peuvent ainsi être mis en mouvement au sein du milieu de dispersion en fonction de leurs propriétés électriques et de celles du champ électrique appliqué :

- Dans le cas d'un colloïde chargé soumis à un champ électrique continu ou alternatif uniforme (voir un exemple sur la figure 1.30 **c)**) ou non-uniforme avec une fréquence suffisamment faible (voir un exemple sur la figure 1.30 **a)**, **b)**), ce dernier se déplace vers l'électrode de signe opposé à sa charge : c'est l'électrophorèse (EL) [274].

- Dans le cas d'un colloïde globalement neutre soumis à un champ alternatif ou continu, ou d'un colloïde chargé dans un champ alternatif de fréquence suffisamment élevée, ces derniers sont mis en mouvement à condition que le champ soit non-uniforme (voir un exemple sur la figure 1.30 **a)**, **b)**) : c'est la diélectrophorèse (DEP) [275].

Les premières études relatant un effet diélectrophorétique remontent à 1927, avec les

expériences de Muth. Celui-ci constate la formation de colliers de perles de particules, suite à l'application d'un champ électrique de hautes fréquences [276]. Il faut attendre les travaux de Pohl en 1951, pour qu'un nom soit donné à ce type de phénomène. Il décide d'employer le terme de diélectrophorèse, pour désigner le déplacement d'un objet neutre suite à l'application d'un champ électrique non uniforme [277]. Le mot combine le mot grec –phoresis (mouvement) et le préfixe diélectro- qui renvoie au principe de polarisation d'un diélectrique sous l'action d'un champ électrique.

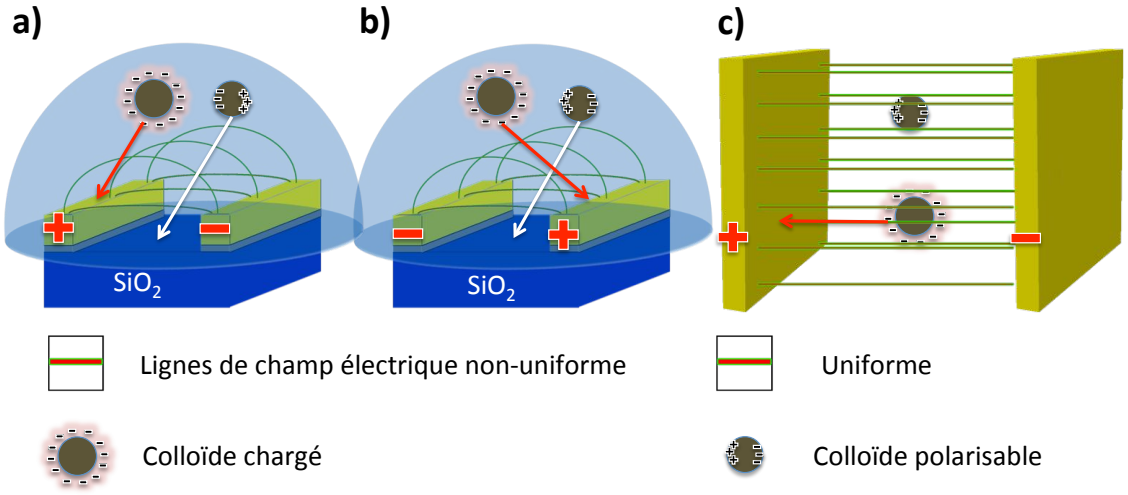


FIGURE 1.30 – *Comportement d'un colloïde chargé et d'un colloïde polarisable.*
***a)**, **b)** Dans un champ électrique non uniforme, un colloïde plus polarisable que le milieu où il est en suspension, se dirige vers les gradients de champ les plus intenses (en direction du gap d'électrodes). Un colloïde négativement chargé est attiré en direction de l'électrode polarisée de manière opposée à ce dernier.*
***c)** Dans un champ électrique uniforme les forces de DEP sont nulles alors que les forces d'EL attirent le colloïde négativement chargé vers l'électrode polarisée positivement.*

De par leurs similitudes, l'EL et la DEP peuvent être confondues. Toutefois, il faut se rappeler que la DEP correspond à un mouvement de translation d'une matière causé par les effets de polarisation dans un champ électrique obligatoirement non-uniforme. Ce phénomène se distingue de la réponse d'un corps chargé plongé dans un champ électrique (uniforme ou non) appelé l'électrophorèse (voir figure 1.30). Les différences entre ces deux mécanismes de réaction de la matière sont à la fois nombreuses et subtiles :

- La DEP implique un mouvement du colloïde qui est indépendant du signe du champ électrique appliqué (un champ non-uniforme alternatif ou même continu peut être utilisé). L'EL peut également mouvoir des colloïdes, mais la direction du mouvement dépend à la fois de sa charge et du sens du champ électrique (inverser le sens du champ électrique inverse la direction de propagation du colloïde).
- La DEP est un phénomène proportionnel à la taille du colloïde ; plus celle ci est impor-

tante, plus le phénomène sera facilement observable. L'EL est observable avec des colloïdes de toute taille.
- La DEP nécessite habituellement un champ fortement non-uniforme pour observer un effet, contrairement à l'EL qui peut s'appliquer avec des champs uniformes ou non-uniformes.
- La DEP est sensible aux propriétés respectives des colloïdes et du milieu, notamment aux propriétés diélectriques.

Modèles théoriques :

Les forces de DEP ($\vec{F}_{DEP}$) qui agissent sur un colloïde polarisable (nanoparticule, nano-bâtonnet, nanotube, feuillet), sont proportionnelles au moment dipolaire induit ($\vec{p}$) et au gradient du champ électrique appliqué ($\vec{\nabla}E$) :

$$\vec{F}_{DEP} = \vec{p} \cdot \vec{\nabla}\vec{E}$$

La force moyenne de DEP appliquée sur une nanoparticule (Np) ou un nano-objet avec une anisotropie de forme (Nb), dans l'approximation d'une forme ellipsoïdale, est donnée par l'expression [278, 279] :

$$\vec{F}_{Np,Nb}(\omega) = 2\pi\ C_{Np,Nb}\ \varepsilon_m\ Re\left[CM_{Np,Nb}\ (\omega)\right] \left|\vec{\nabla}\vec{E}\right|^2$$

où $C_{Np,Nb}$ est un paramètre qui dépend de la géométrie du nano-objet et $Re\left[CM_{Np}(\omega)\right]$ est la partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti qui dépend de la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$). Le signe de ce facteur détermine le signe de la force engendrée :

- Si $Re\left[CM_{Np,Nb}\ (\omega)\right] > 0$: Les colloïdes sont attirés vers les zones de fort gradient de champ électrique. Cette configuration est communément appelée DEP positive.
- Si $Re\left[CM_{Np,Nb}\ (\omega)\right] < 0$: Les colloïdes sont repoussés vers les zones de faible gradient de champ électrique. Cette configuration est communément appelée DEP négative.

On notera que ce phénomène est utilisé dans de nombreuses applications, essentiellement biologiques. En effet, depuis la preuve de faisabilité de son utilisation sur des objets de faibles tailles à la fin des années 1970 par Pohl [275] et la démonstration de manipulation d'objets biologiques à la fin des années 1980 par Masuda et coll. [280, 281], le phénomène de DEP positive et négative est devenu un outil de plus en plus utilisé dans le domaine de la biologie et des applications médicales pour déplacer, trier, et obtenir des informations sur des particules biologiques ciblées [282, 283, 284, 285, 286].

Modèle théorique appliqué à une sphère

Pour une nanoparticule (Np) :

$$C_{Np} = r^3,\ [CM_{Np}(\omega)] = \frac{\varepsilon^*_{Np}(\omega) - \varepsilon^*_m(\omega)}{\varepsilon^*_{Np}(\omega) + 2\varepsilon^*_m(\omega)}$$

Les permittivités complexes de la nanoparticule ε^*_{Np} et du milieu de dispersion ε^*_m, qui dépendent de la fréquence angulaire (ω) du champ électrique appliqué, sont définies comme :

$$\varepsilon^*_{Np,Nb,m} = \varepsilon_{Np,Nb,m} \times \varepsilon_0 - j\frac{\sigma_{Np,Nb,m}}{\omega}$$

où $\varepsilon_{Np,Nb,m}$ et $\sigma_{Np,Nb,m}$ sont respectivement les permittivités réelles et conductivités électriques à température ambiante, de la nanoparticule, ou du nano-bâtonnet ou du milieu de dispersion. ε_0 est la permittivité du vide.

Modèle théorique appliqué à un nano-objetà forte anisotropie de forme

Pour un nano-bâtonnet (Nb) dans l'approximation d'une forme ellipsoïdale :

$$C_{Nb} = r_L r_S^2,\ \left[CM^{S,L}_{Nb}(\omega)\right] = \frac{\varepsilon^*_{Nb}(\omega) - \varepsilon^*_m(\omega)}{3((\varepsilon^*_{Nb}(\omega) - \varepsilon^*_m(\omega))A^{S,L} - \varepsilon^*_m(\omega))}$$

La partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti peut être réécrite comme :

$$\frac{(\sigma_{Nb} - \sigma_m)\sigma_m + A^{S,L}(\sigma_{Nb} - \sigma_m)^2 + (\varepsilon_0\,\omega)^2\left[(\varepsilon_{Nb} - \varepsilon_m)\varepsilon_m + A^{S,L}(\varepsilon_{Nb} - \varepsilon_m)^2\right]}{\left[\sigma_m + A^{S,L}(\sigma_{Nb} - \sigma_m)\right]^2 + (\varepsilon_0\,\omega)^2\left[(\varepsilon_{Nb} - \varepsilon_m)\varepsilon_m + A^{S,L}(\varepsilon_{Nb} - \varepsilon_m)^2\right]}$$

Dans la limite des fréquences basses, la partie réelle du facteur se réduit à :

$$Re\left[CM^{S,L}_{Nb}(\omega)\right] = \begin{cases} \frac{\frac{\sigma_m}{\sigma_{Nb}-\sigma_m} + A^{S,L}}{3\left[\frac{\sigma_m}{\sigma_{Nb}-\sigma_m} + A^{S,L}\right]^2} & \text{pour} \quad \omega \to 0 \\ \frac{1}{3A^{S,L}} & \text{pour} \quad \omega \to 0 \quad et \quad \sigma_{Nb} \gg \sigma_m \end{cases}$$

où r_S et r_L sont respectivement les rayons du grand axe et du petit axe, lorsque la forme du nano-bâtonnet est approchée par une forme ellipsoïdale. $A^{S,L}$ désigne les facteurs dépolarisants définis par l'intégrale elliptique le long du petit axe (S) et du grand (L) de

l'ellipsoïde. Ils s'expriment en fonction de l'excentricité $e^2 = \left(1 - \left(\frac{r_S}{r_L}\right)^2\right)$ comme :

$$A^L = \frac{1-e^2}{2e^3}\left[ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 2e\right], \quad A^S = \left(\frac{1-A^L}{2}\right)$$

Pour que les forces de DEP soit prépondérantes, l'énergie potentielle électrique doit surpasser l'énergie thermique qui tend à mouvoir les nano-objets de manière aléatoire. Cela se traduit grâce à l'équation ci-dessous [287] :

$$2\pi\ C_{Np,\ Nb}\ \varepsilon_m\ Re\left[CM_{Np,Nb}\ (\omega)\right] E^2 \gg \frac{3}{2} K_B T$$

Il existe finalement un champ électrique critique en dessous duquel les forces de DEP sont négligeables :

$$E \geq \sqrt{\frac{3K_BT}{4\pi\ C_{Np,\ Nb}\ \varepsilon_m\ Re\left[CM_{Np,Nb}\ (\omega)\right]}}$$

Lorsque des nano-objets possèdent une forte anisotropie de forme, en plus de générer des forces de translation, le champ électrique appliqué induit au sein de ces derniers un moment dipolaire préférentiellement aligné le long de leurs grands axes. Une telle séparation de charges électriques génère un couple d'orientation (ou torque en anglais) qui aligne préférentiellement le grand axe du nano-objet parallèlement aux lignes de champ. Le couple d'orientation dépend donc fortement du facteur de forme du nano-objet mais aussi du champ électrique local appliqué qui s'exprime comme [287] :

$$< \tau >= 2\pi\ C_{Nb}\ \varepsilon_m\ (A^s - A^L)\ Re\left[CM^S_{Nb}\ (\omega) CM^L_{Nb}\ (\omega)\right] E^2 sin(2\varphi)$$

Ici φ est l'angle formé entre les lignes de champ électrique non uniformes et le grand axe du nano-objet. L'orientation moyenne adoptée par les nano-objets grâce au couple d'orientation est également en compétition avec l'énergie thermique. Dans le cas de dipôles induits le long du grand axe d'un nano-objet, l'énergie potentielle d'orientation suffit à aligner le nano-objet si la condition ci-dessous est remplie :

$$2\pi\ C_{Nb}\ \varepsilon_m\ (A^s - A^L)\ Re\left[CM^S_{Nb}\ (\omega) CM^L_{Nb}\ (\omega)\right] E^2 \geq \frac{3}{2} K_B T$$

Il existe donc un champ électrique critique en dessous duquel le couple d'orientation est également négligeable :

$$E \geq \sqrt{\frac{3K_BT}{4\pi\ C_{Nb}\ \varepsilon_m\ (A^s - A^L)\ Re\left[CM^S_{Nb}\ (\omega) CM^L_{Nb}\ (\omega)\right]}}$$

On notera que toutes les équations décrites précédemment ne sont de bonnes approxi-

mations qu'à condition que le nano-objet soit suffisamment petit devant les échelles de variation du champ électrique. En effet, lorsqu'un nano-objet avoisine les dimensions du gap d'électrodes, ce dernier ressent de fortes variations d'intensité du champ électrique. Dans ces conditions, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques pour calculer de manière quantitative le déplacement et l'orientation de tels nano-objets en suspension. Liu et coll. ont utilisé l'analyse des tenseurs de Maxwell pour modéliser les forces de DEP et du couple d'orientation subis par un nano-bâtonnet conducteur, placé dans une région de fort gradient de champ électrique au voisinage d'électrodes (voir figure 1.31 **a)**, **b)**). Ils ont également étudié la dépendance de ces forces en fonction du paramètre λ, défini comme le rapport de la longueur du grand axe du nano-objet et de la séparation des électrodes.

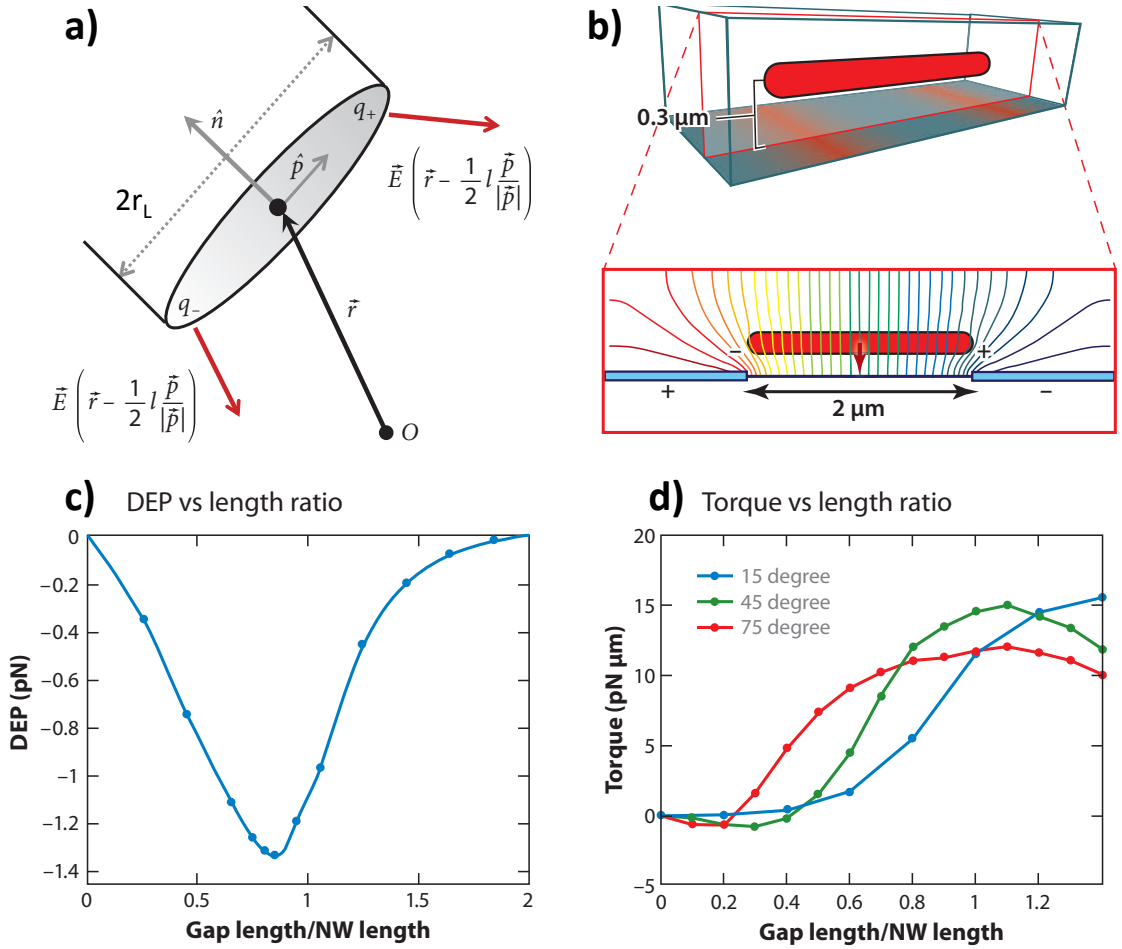


FIGURE 1.31 – *Dépendance des forces de DEP et du couple d'orientation en fonction de la séparation des électrodes et de la dimension du grand axe d'un nano-bâtonnet.*
a) *Schéma simplifié d'un nano-bâtonnet modélisé par un dipôle parfait induit par un champ électrique non-uniforme [288].* ***b)*** *Simulation du champ électromagnétique d'un nano-bâtonnet métallique de 2 µm de long centré à une hauteur de 300 nm au dessus de deux électrodes parallèles. La présence du nano-bâtonnet perturbe les lignes de champ non-uniformes, démontrant la nécessité d'une méthode de résolution numérique grâce à l'analyse des tenseurs de Maxwell.* ***c)*** *Résultats de simulations des forces de DEP et* ***d)*** *de couple d'orientation (torque) subis par le nano-bâtonnet pour différentes valeurs de séparations des électrodes (gap length) et de dimensions du grand axe du nano-bâtonnet (NW length) [273].*

D'une part, Liu et coll. montrent que les forces de DEP subies par un nano-objet sont maximales pour une gamme de valeurs optimales (λ_{max}) comprises entre 0.85 et 1 (voir 1.31 **c)**). En effet, l'intensité du champ électrique est maximale au niveau des arêtes des électrodes. Par conséquent, pour $\lambda < \lambda_{max}$, le champ électrique ressentit par le nano-objet est plus faible. De même, pour $\lambda > \lambda_{max}$, les forces de DEP autour du nano-objet diminuent également, car l'intensité du champ électrique est la plus faible au centre des électrodes.
D'autre part, grâce aux mêmes simulations, ces derniers démontrent que le couple d'orien-

tation maximal est obtenu pour une gamme de valeurs optimales λ_{max}, comprises entre 0.5 et 2. Lorsque $\lambda > 2$, le couple d'orientation est diminué de part la réduction d'intensité du champ électrique. Le couple d'orientation est qualifié de positif car il tend à aligner le grand axe du nano-objet parallèlement aux lignes de champ. Si $\lambda < 0.5$, la longueur de polarisation effective des nano-objets migre du grand axe vers le petit axe, générant un couple très faible ou un couple qualifié de négatif (qui pousse le grand axe du nano-objet à s'aligner perpendiculairement aux lignes de champ).

Résultats expérimentaux majeurs de la littérature

Dès 1997, Bezryadin et coll. ont démontré qu'il était possible d'utiliser la DEP avec un champ électrique continu (DC) non-uniforme afin de piéger des nanoparticules de **Pd** de 20 nm de diamètre dans un gap d'électrodes d'environ 10 nm [289]. Burke et coll., ont utilisé les forces de DEP à travers un nanotube de carbone pour piéger des nanoparticules d'or seulement le long de ce dernier, et montré la possibilité de manipuler des nanoparticules d'un diamètre de seulement 2 nm [290]. Barsotti et coll. ont étudié la dépendance des forces de DEP en fonction de la taille du gap d'électrodes, de la fréquence et de la tension du champ appliqué sur un système de nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre. Leurs travaux mettent en évidence que l'attraction des nanoparticules est prépondérante à faible fréquence et qu'il existe une tension seuil à partir de laquelle le nombre de nanoparticules piégées augmente très rapidement [291]. On notera que Schönenberg et coll. ont également utilisé des nanoparticules d'or (de 10 à 100 nm de diamètre), qui grâce aux forces de DEP, ont notamment permis d'élaborer des fils métalliques d'or pontant les deux électrodes [292]. Le groupe de Gil-Ho kim ont publié de nombreux travaux qui traitent du positionnement de nanoparticules métalliques par DEP, notamment à partir de nanoparticules d'or munies de différents diamètres (5, 10, et 20 nm, voir figure 1.32 **a)**) [293, 294].
Les expériences décrites précédemment ne mentionnent que des exemples pour lesquels la DEP était positive. En effet, le facteur de Clausius-Mossoti reste positif et égal à 1 pour des fréquences supérieures à 10^{15} Hz [293, 295]. Cependant, comme les nanoparticules d'or sont habituellement dispersées dans un milieu aqueux, la dépendance en fréquence a pour origine d'autres phénomènes que la DEP, comme l'influence de la double couche électrique à l'interface de la suspension et des électrodes et notamment le phénomène d'électro-osmose [295]. Plusieurs groupes ont utilisé la DEP et les nanoparticules métalliques comme un outil de fabrication de dispositifs pour l'électronique moléculaire ou à base de nano-objets. Cependant, les molécules avec des propriétés électriques potentiellement intéressantes ont des tailles typiques de l'ordre du nanomètre. Un des principaux

problèmes dans le domaine de l'électronique moléculaire est alors le manque de méthodes reproductibles pour la fabrication de dispositifs à base de molécules uniques. En effet, la résolution des techniques de lithographie classique ne permettent pas d'application directe sur de telles échelles. C'est pourquoi, Tsui et coll. ont utilisé la DEP pour placer des nanoparticules de 80 à 120 nm de diamètre entre des électrodes d'or préalablement fonctionnalisées d'une **SAM** de 1-nitro-2,5-di(phenylethynyl-4*-thioacetyl)benzene. Avec cette approche, des jonctions électrode/molécules/nanoparticule/molécules/électrode ont été formées. A partir de ce dispositif les caractéristiques des molécules d'intérêts ont pu être mesurées [296]. Une approche différente a été utilisée par les groupes de Bar-Joseph [190] (voir 1.32 **b)**) et Parsons [297]. Ces deux groupes ont utilisé un dimère de nano-objets connecté à des électrodes métalliques, constitué de deux nanoparticules d'or reliées par de courtes molécules organiques. Pour piéger un tel dimère, ces derniers ont utilisé la technique de DEP, soit en courant continu [190], soit en alternatif [297]. Yao et coll. ont rapporté la fabrication d'un transistor à un électron à l'aide de la technique de DEP pour le positionnement de quelques nanoparticules d'or [298]. Dans un premier temps, des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre ont été piégées par DEP entre une paire d'électrodes séparées de 200 nm. Comme les forces de DEP sont suffisamment fortes pour coalescer ces systèmes de nanoparticules, ces dernières se condensent pour former un nanofil métallique. Puis, des nanogaps d'environ 10 nm ont été obtenus par électromigration des nano-barreaux d'or. Enfin, une étape de DEP supplémentaire a permis de piéger quelques nanoparticules au niveau du nanogap. Ce résultat démontre bien la puissance du phénomène de DEP.
On notera que des nanoparticules semi-conductrices (voir figure 1.32 **c)** [299]) mais aussi de latex [300, 301] ont pu être piégées par la technique de DEP et qu'il n'existe, à notre connaissance, aucun résultat de dépôts dirigés par DEP de nano-objets magnétiques.

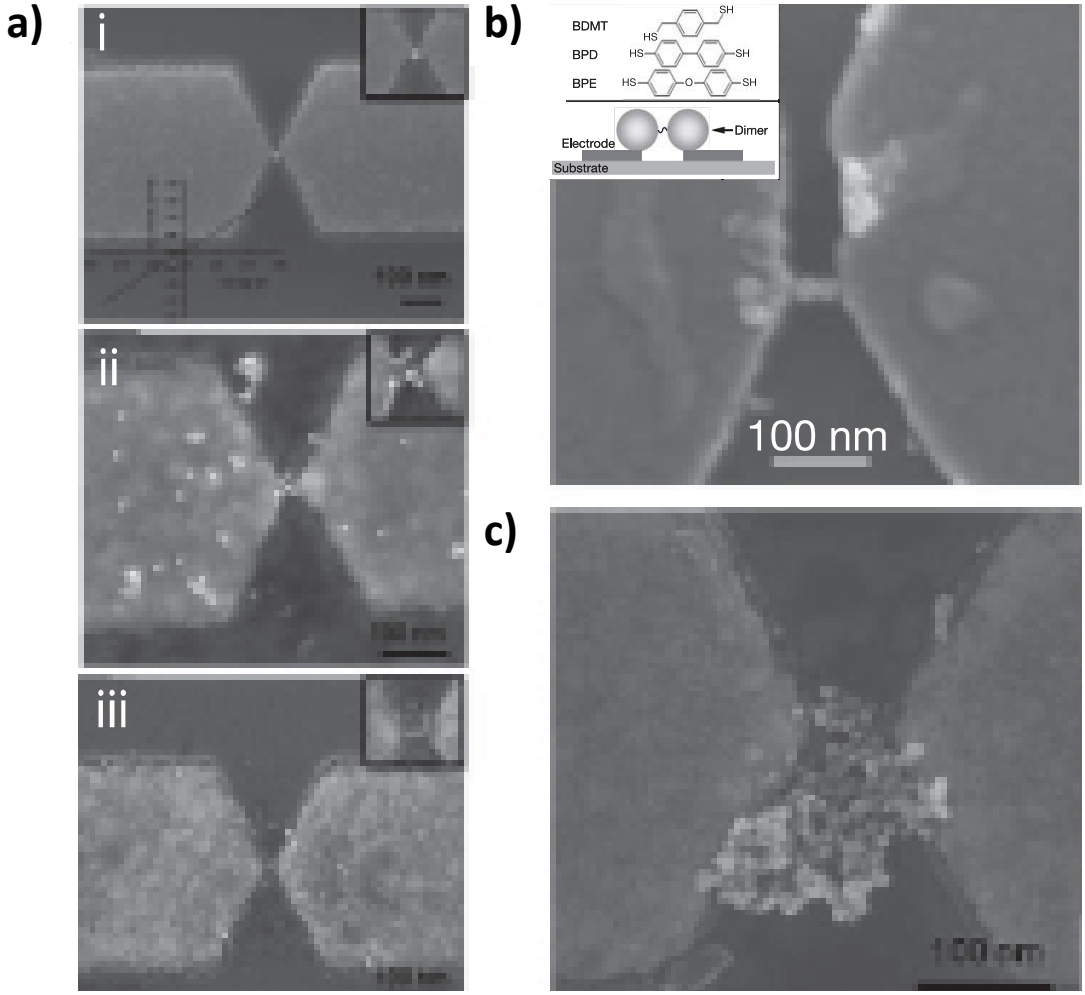


FIGURE 1.32 – *Positionnement de nanoparticules métalliques et semi-conductrices par les forces de DEP.*
a) *Positionnement de nanoparticules d'or de différents diamètres* ***(i)*** *20 nm,* ***ii)*** *19 nm,* ***iii)*** *5 nm) à l'intérieur de nano-gap d'électrodes [293].* ***b)*** *Dépôt dirigé par DEP d'un dimère de nanoparticules d'or connectées entre elles par une courte molécule organique[190].* ***c)*** *Dépôt dirigé par DEP de nanoparticules semi-conductrices de ZnO (9 nm) à l'intérieur d'un gap d'électrodes séparéees de 60 nm [299].*

Outre la manipulation de nanoparticules et de molécules, la technique de DEP a également été largement utilisée dans la littérature pour positionner des colloïdes plus complexes. En effet, on peut trouver par exemple des nano-bâtonnets semi-conducteurs [302, 303, 304, 273, 232], métalliques [305, 306, 307, 287, 308], ou à base d'oxyde non magnétique [309].
Le groupe de Yu et coll. a réussi à diriger et aligner un grand nombre de nano-bâtonnets semi-conducteurs à l'intérieur de structures d'électrodes individuelles. Ces résultats ont été rendus possibles par l'optimisation de la géométrie d'électrodes ainsi que de la fréquence de travail, comme on peut le voir sur des images représentatives présentées sur la figure 1.33 **a)** [304].
Récemment, Freer et coll. ont obtenu des résultats similaires à partir de nano-bâtonnets

de Silicium, sur des échelles encore plus étendues et avec un meilleur rendement. Pour cela, ils ont développé une méthode qui combine la technique de DEP à partir d'une suspension colloïdale dont le flux constant, généré par une pompe en circuit fermé, aligne et dirige grossièrement de tels nano-objets en direction des électrodes. L'alignement fluidique consiste à établir un flux laminaire avec la suspension de nano-objets à l'intérieur de minces canaux se trouvant au dessus d'un substrat muni de multiples paires d'électrodes en regard, comme le montre la figure 1.33 **b)**. Lorsque un tel flux est stable, l'application d'un champ électrique alternatif permet de positionner les nano-bâtonnets entre les paires d'électrodes. Une étude des forces de DEP, à fréquence et flux laminaire constants en fonction de la tension appliquée, a permis de mettre en évidence trois régimes de positionnement. En dessous d'une tension seuil, aucun nano-bâtonnet n'est positionné (voir figure 1.33 **c)** courbe bleue sur la gauche). Puis lorsqu'on augmente la tension à une valeur intermédiaire, les conditions sont favorables au positionnement d'un nano-bâtonnet individuel (courbe verte au milieu). Enfin, à forte tension il est possible de piéger deux nano-bâtonnets qui se repoussent latéralement à cause des forces de répulsion électrostatiques. Finalement, grâce au contrôle à la fois des interactions entre les nano-bâtonnets, des forces de DEP, de surface, et les forces hydrodynamiques, Freer et coll. ont démontré la possibilité de positionner un nano-bâtonnet individuel à l'intérieur de multiples paires d'électrodes en regard, dont le rendement atteint 98,5 % sur 16 000 paires d'électrodes couvrant une surface de 400 mm^2 [310].
Pour un système donné, un espacement minimum entre des nano-bâtonnets adjacents a été observé [311, 310, 312]. La figure 1.33 **d)** illustre les répulsions électrostatiques responsables d'un tel espacement. Pour atteindre cette configuration finale, les nano-bâtonnets se sont déplacés latéralement pour minimiser l'énergie du système, modifiée dès qu'un nouveau nano-bâtonnet se rajoute. Lorsqu'ils sont en nombre suffisant, la séparation entre ces derniers est relativement uniforme.

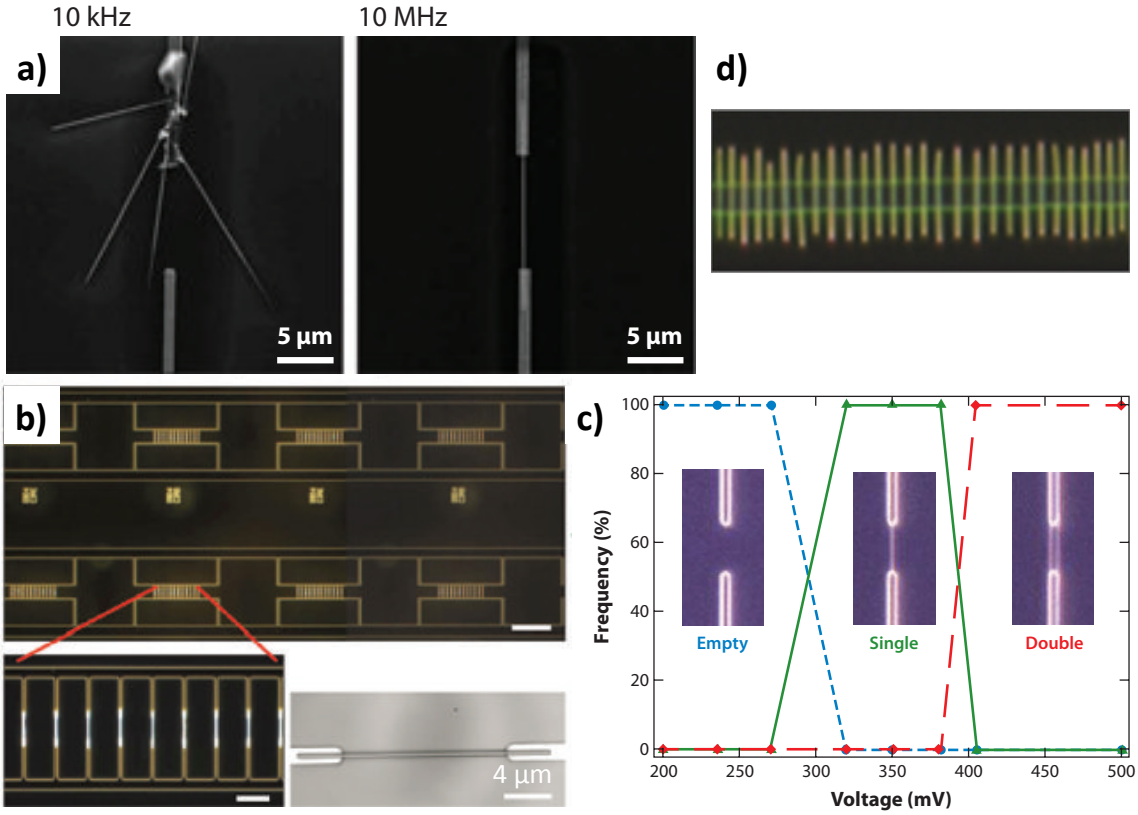


FIGURE 1.33 – *Positionnement de nano-bâtonnets métalliques et semi-conducteurs par les forces de DEP.*
a) *Cliché de* ***MEB*** *de nano-bâtonnets alignés par DEP à une paire d'électrodes en regard pour une fréquence appliquée de 10 KHz (à gauche) et 10 MHZ (à droite) [304].* ***b)*** *Cliché de microscopie optique en champ sombre après dépôt par méthode combinée de DEP et d'un flux laminaire d'une suspension de nano-bâtonnets de silicium [310].* ***c)*** *Etude en tension des forces de DEP induites sur des nano-bâtonnets de silicium pour une fréquence et un flux laminaire fixe.* ***d)*** *Dépôt dirigé entre une paire d'électrodes coplanaires par DEP de nano-bâtonnets de 80 nm de diamètre et 10 µm de longueur, espacés de manière homogène grâce aux répulsions électrostatiques [311].*

La DEP a également permis de positionner des nanotubes de carbone [313, 314, 315, 316, 317, 318, 319], ou des feuilles de graphène [320, 321, 322, 323]. Khondaker et coll. ont réussi à moduler la densité de nanotubes de carbone positionnés entre deux électrodes en faisant varier la concentration de la suspension [324, 325].
Lorsque des nano-objets plus ou moins conducteurs sont piégés à l'intérieur d'une structure d'électrodes en parallèle, on observe un taux de remplissage des nano-objets plus faible. Cette différence provient principalement d'une baisse de l'intensité du champ électrique à mesure que des nano-objets conducteurs sont piégés entre les électrodes [288].
On notera qu'il n'existe, à notre connaissance, aucun résultat de dépôts dirigés par DEP de nano-objets magnétiques ou à base de complexe moléculaire à transition de spin.

1.3 Paramètres clés de l'auto-assemblage/organisation

En plus du type d'interaction et/ou de la méthode de dépôt, nous avons vu précédemment à travers de nombreux résultats issus de la littérature, qu'il existe des facteurs communs ou "paramètres clés" qui gouvernent l'auto-assemblage/organisation. Une bonne compréhension de ces paramètres ainsi que de leur inter-dépendance sont nécessaires, afin de contrôler la morphologie des assemblées déposées.

1.3.1 Vitesse de retrait de la surface d'accueil

Nous avons vu précédemment que plusieurs techniques de dépôts qui utilisent le mécanisme capillaire/convectif nécessitent le retrait d'une surface d'accueil ou de manière équivalente, le retrait d'une goutte déposée sur une surface fixe. Comme on peut le voir sur la figure 1.34 en **a)**, la vitesse de retrait est un paramètre puissant puisqu'elle permet de choisir l'épaisseur et la morphologie du dépôt. En effet, l'épaisseur est non monotone lorsque la vitesse de retrait augmente. Un premier régime dit "capillaire", à faible vitesse, permet d'obtenir un dépôt épais et continu si le solvant possède un faible taux d'évaporation (voir un exemple sur la figure 4.7 en **b)**). Puis en augmentant la vitesse de retrait, on atteint un régime "intermédiaire" où l'épaisseur du dépôt est minimale. C'est dans cette région que l'obtention d'une monocouche de nano-objets est la plus probable (voir un exemple sur la figure 4.7 en **c)**). Enfin, on atteint aux fortes vitesses le régime de Landau Levich Derjaguin (LLD) qui permet d'obtenir des épaisseurs de dépôts intermédiaires [326, 327, 328]. Dans le cas où le taux d'évaporation est conséquent et la vitesse de retrait inférieure à une vitesse critique, on voit apparaître un mécanisme de "stick-slip" [329]. En effet, l'évaporation emmène un flux de colloïdes qui s'accumulent au niveau de la ligne triple. Ces derniers peuvent se déposer sur la surface d'accueil et piéger momentanément la ligne triple. Il se forme alors des lignes d'accroche périodiquement espacées sur la surface d'accueil (voir un exemple sur la figure 1.34 en **d)**). On notera que ce phénomène a été observé en premier lieu lors du séchage d'une goutte (effet de broutage) [330]. Comme on utilise généralement des solvants à forte évaporation et que la vitesse minimale est expérimentalement limitée, c'est le régime de LLD qui est le plus fréquemment rencontré. De nombreux résultats relatant de la formation de lignes périodiques peuvent être trouvés dans la littérature (voir un schéma du mécanisme de formation des lignes d'accroche périodiques sur la figure 1.34 en **e)**) : en effet, des lignes d'accroche perpendiculaires à la direction de retrait ont été obtenues par un grand nombre de groupes sur différents types de nano-objets [331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 329, 338, 339, 340] mais aussi à partir de polymères [341, 342, 343]. Des lignes périodiques parallèles à la direction de retrait de la surface d'accueil ont également été obtenues [344, 345]. On notera qu'il est possible

d'élaborer des quadrillages en tournant la surface d'accueil de 90 ° [346, 347].

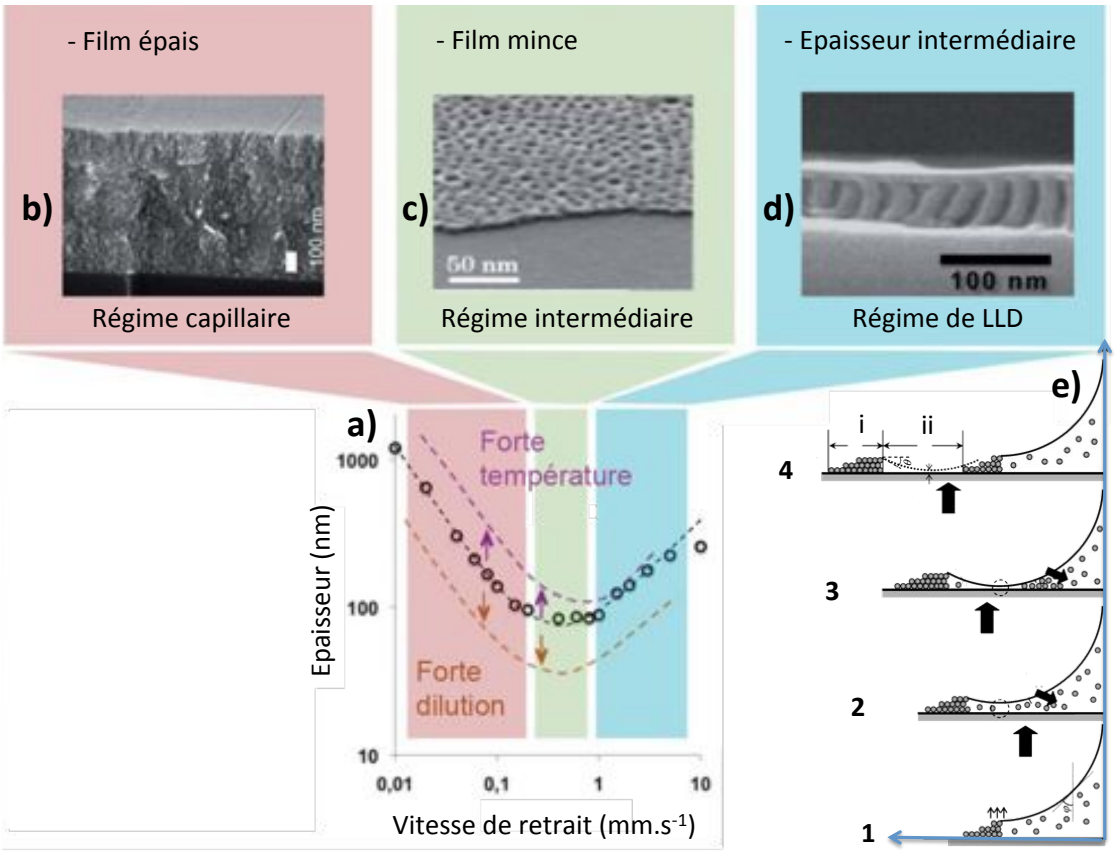


FIGURE 1.34 – *Différents régimes de dépôts convectif/capillaire en fonction de la vitesse de retrait de la surface d'accueil.*
a) *Graphique typique qui illustre la dépendance non monotone de l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de retrait. Il met en évidence trois régimes de dépôts visibles grâce aux trois couleurs. Les cercles noirs correpondent à des points expérimentaux alors que les courbes violette et orange montrent la tendance suivie par l'épaisseur lorsque la température et la dilution sont respectivement augmentées.* ***b)*** *Dépôt obtenu dans le régime capillaire à partir d'une suspension aqueuse de* TiO_2. ***c)*** *Film mince de* ZrO_2 *obtenu dans le régime intermédiaire.* ***d)*** *Un exemple de dépôt à partir d'une suspension à fort taux d'évaporation dans le régime de LLD (Landau Levich Derjaguin). On observe des lignes d'accroche périodiquement espacées d'une épaisseur intermédiaire. Schéma adapté de [327].*
e) *Mécanisme de formation de lignes d'accroche périodiques sur des surfaces hydrophiles. i) et* ***ii)*** *représentent respectivement la largeur et l'espacement des lignes d'accroche [337]*

La largeur des lignes d'accroche diminue exponentiellement lorsque la vitesse de retrait augmente alors que l'espacement semble avoir un comportement non monotone [337, 342]. En effet, plus la vitesse augmente moins les nanoparticules ont le temps de s'accumuler au niveau de la ligne triple et donc de former des lignes d'accroche à la fois larges et hautes. On note une corrélation entre la diminution de l'épaisseur et la largeur des lignes d'accroche lorsque la vitesse de retrait augmente, mettant en évidence la synchronisation

de ces deux paramètres lors de la formation des lignes d'accroche. Par conséquent, plus les lignes d'accroche sont larges plus elles sont épaisses et vice versa. Concernant l'espacement entre deux lignes d'accroche, il semble établi qu'il soit indépendant de la vitesse [348, 337, 349].
Le mécanisme de "stick-slip" disparaît pour une vitesse supérieure aux vitesses du régime de LLD. Cette idée est confortée par les observations rapportées par Ghosh et coll. [348] au cours de dépôt par dip coating et par Rio et coll. [350] grâce à l'avancement de gouttelettes déposées sur une surface d'accueil solide. Le régime correspondant à la disparition des lignes d'accroche et à l'apparition d'une couche non organisée très peu dense, est appelé régime "désordonné". En effet, lorsque la vitesse de retrait est très importante, au delà du régime de LLD, le ménisque est violemment étiré, ce qui limite l'épaisseur du dépôt grâce à l'angle de contact dynamique qui est dès lors très faible. Ce film mince favorise une forte évaporation, et donc un effet de démouillage sur de larges surfaces, entraînant ainsi une physisorption individuelle et aléatoire des nanoparticules sur la surface d'accueil [348].

1.3.2 Angle

Weller et coll. ont étudié l'influence de l'angle d'une surface d'accueil par rapport à la direction de retrait, sur la qualité des films formés par Langmuir Blodgett. Ils concluent que la structure du film est améliorée en utilisant un angle de 105° par rapport à l'angle de 180° classiquement utilisé [117]. Park et coll. ont mis en évidence que l'augmentation de l'angle d'inclinaison de la surface d'accueil d'une valeur de -10 ° à 30 °, suffit à augmenter l'épaisseur du dépôt [351]. Lopez et coll. ont optimisé l'angle de dépôt à une valeur de 20 °. En effet, ce dernier modifie la forme du ménisque et donc la qualité du dépôt [175]. Gilchrist et coll. ont observé le même phénomène au cours de dépôts par blade casting, lorsque cette fois c'est l'angle de la lame de verre qui est augmenté [170].
L'angle de contact est également un paramètre clé. En effet, lors d'un dépôt dans le régime de "stick-slip", plus l'angle de contact diminue, moins les nano-objets peuvent migrer au plus près de la ligne d'accroche pour s'adsorber et s'accumuler, afin de former ce qui va devenir la prochaine ligne d'accroche et ainsi de suite. Par conséquent l'espacement entre deux lignes consécutives augmente lorsque l'angle de contact diminue [333]. Une modification de l'angle de contact permet de passer d'un régime de dépôt convectif à capillaire en augmentant l'angle à une valeur supérieure à 15 ° [352].

1.3.3 Concentration

Lorsqu'on se reporte à la figure précédente (4.7 **a)**) on remarque que lorsque la dilution augmente (courbe orange), l'épaisseur diminue sur toute la plage de vitesse. Dans le cas du régime de stick-slip, seule la hauteur des lignes d'accroche diminue [155, 337] ainsi que leur largeur [331]. Dans le cas de la méthode de dépôt d'adsorption par dip coating, nous avons vu que l'augmentation de la concentration permet d'augmenter la probabilité d'adsorption d'un nano-objet sur un site, et donc le taux de couverture final [162].
Kondaker et coll. ont modulé le nombre de nanotubes de carbone positionnés par DEP entre une paire d'électrodes parallèles. Pour cela, ils ont fait varier la concentration de la suspension colloïdale de 0.1 à 10 $\mu g.L^{-1}$ et réussi à positionner respectivement un nanotube unique jusqu'à 30 nanotubes par micromètre [325, 324]. Pour des géométries d'électrodes en regard, la variation de la concentration peut influencer le nombre de positionnements multiples et de gap d'électrodes vides de nano-objet sur une seule paire d'électrodes, comparé au nombre de positionnement unique [288].

1.3.4 Température

La température est un paramètre externe très important, qui peut être utilisé comme un outil puissant de positionnement de nano-objets. D'un point de vue thermodynamique, la cristallisation finale après l'auto-assemblage est donnée par la minimisation de l'énergie libre de Gibbs $G = H - TS$. Le rôle de l'entropie peut alors être augmenté par l'élévation de la température tout en conservant les autres paramètres constants. Une étude de l'auto-assemblage de nanoparticules de Wustite/Ferrite de Cobalt ($Fe_x/CoFe_2O_4$) dispersées dans du chloroforme et déposées sur une grille de **MET** à différentes températures (entre -40 et 45 °C), a révélé que différentes structures de cristallisation étaient possibles [353]. Bien que la structure fcc soit favorisée par rapport à la structure h_{cp} à une température de 45 °C en raison d'une plus grande entropie, les structures hcp deviennent progressivement dominantes lorsque la température est diminuée jusqu'à -20 °C. Des expériences similaires ont été réalisées pour des températures variables de la surface d'accueil, à partir de nanoparticules de **Co** déposées sur des plaquettes de silicium par des techniques de drop casting ou spin-coating [83]. A basse température (25 °C), des instabilités tels que les flux capillaires ont causé l'apparition d'effets "coffee stain", qui détruisent l'auto-assemblage. Cela contraste avec la bonne homogénéité observée sur de grandes surfaces à des températures plus élevées (150 °C), grâce à une plus grande mobilité des nanoparticules. Le groupe de Vanmaekelbergh a récemment fait état d'une étude systématique de la force motrice thermodynamique, cachée derrière la formation de réseaux binaires de nano-objets, induite par l'évaporation du solvant à une température d'abord contrôlée, puis variable (de

20 à 70 °C) [354]. Ces derniers ont montré qu'à température élevée l'auto-assemblage est gouverné par une augmentation de l'entropie, alors que pour les basses températures, ce sont les interactions de Van der Waals qui prédominent.
La température est également un moyen de contrôler l'épaisseur d'une assemblée. En effet, lorsque la température est modifiée le flux de nano-objets au niveau de la ligne triple l'est également. La rapidité de l'auto-assemblage et donc l'épaisseur du dépôt peut être modulée [352, 211]. De plus, si la température est égale à la température de rosée de la suspension, le flux de nano-objets devient nul au niveau de la ligne triple. Si la température est plus basse que cette température critique, les nano-objets auto-assemblés repartent dans la suspension [352, 355].
Koumoto et coll. ont étudié l'influence de la température sur l'espacement et la largeur des lignes d'accroche qui augmentent fortement à mesure que la température augmente [331]. Ressier et coll. ont mis en évidence deux mécanismes distincts de formation de lignes périodiques grâce au contrôle de la température. En effet, en abaissant la température de 18 à 12.5 °C, la formation des lignes périodiques est respectivement perpendiculaire puis parallèle à la direction de retrait de la surface d'accueil. On notera que lors de la transition entre les deux mécanismes, l'auto-assemblage passe par un état intermédiaire en forme d'îlots [345].

1.3.5 Taux d'évaporation

Le taux d'évaporation est un paramètre clé qui dépend à la fois de l'environnement (température et taille de la pièce où se déroule le dépôt), de la nature du solvant, de la concentration en nano-objets, des ligands mais aussi de l'énergie de la surface d'accueil qui régie la mouillabilité de la suspension colloïdale. Par exemple, il a été montré qu'on obtient une organisation en 2D pour un milieu de dispersion apolaire, seulement si l'évaporation est assez forte pour que les nano-objets restent en surface et ne s'organisent pas en solution [356, 67]. Au contraire si l'évaporation est trop importante, par exemple lors d'un dépôt par spin coating, la limitation de l'évaporation augmente dans ce cas, à la fois l'homogénéité [109] et l'organisation du dépôt [357]. De plus, contrairement au dépôt par goutte, comme le film s'étale rapidement jusqu'à atteindre l'épaisseur d'une couche ou de quelques couches de nano-objets, ces derniers peuvent difficilement former des agrégats en 3D. On observe la même amélioration lorsqu'un film d'une suspension colloïdale hydrophobe (nano-objets hydrophobes dispersés dans un solvant apolaire) rapidement étalé au dessus d'une phase polaire, voit son évaporation limitée [93].

1.3.6 Nature du solvant ou de la sous phase

La nature du solvant joue également un rôle dans l'homogénéité et la morphologie des dépôts. Wang et coll. ont démontré l'importance du choix du solvant, dont le taux d'évaporation permet aux nano-objets de diffuser sur la surface afin de former une monocouche [109]. Outre le taux d'évaporation, la nature du solvant influe également sur la bonne dispersion des nano-objets en solution et donc sur le nombre de nano-objets individuels disponibles. De plus, l'auto-assemblage à longue portée est dominé par les forces capillaires qui sont directement proportionnelles à la tension de surface dont la valeur dépend de la nature du solvant [161]. Par exemple, Bodnarchuk et coll. ont obtenu une qualité décroissante de l'auto-assemblage de nano-objets de (W/C) lorsque ces derniers sont dispersés respectivement dans du chlorobenzène (T_{eb} = 132 °C et $\gamma = 33.3\ mN.m^{-1}$), chloroforme (T_{eb} = 61 °C et $\gamma = 27.16\ mN.m^{-1}$), et dans l'hexane ($T_{eb}$ = 69 °C et $\gamma = 18.4\ mN.m^{-1}$) [165]. Pour certaines techniques de dépôts, la sous phase joue également un rôle non négligeable. Le groupe de Weller a mis en évidence une meilleure qualité de leurs dépôts lorsque la sous phase, habituellement constituée d'eau, a été remplacée par du **glycol** ou du **DEG**. En effet, toutes leurs tentatives pour obtenir des films de nanoparticules ordonnées à la surface de l'eau ont échoué en raison de l'agglomération de ces dernières puis de leur sédimentation. Une raison possible pour un tel comportement pourrait être la capacité des molécules d'**HDA**, qui stabilisent les nanoparticules, à former des films de Langmuir sur la surface de l'eau. Comme elles occupent l'interface, cela entraîne un taux de couverture pauvre des nanoparticules à la surface. De plus, la diffusion de l'**HDA** à l'interface eau / air peut faciliter son détachement à partir de la surface des nanoparticules et par conséquent altérer la stabilité de ces dernières, qui explique l'agglomération observée des nanoparticules à la surface de l'eau [117].

1.3.7 Morphologie des nano-objets

La morphologie des nano-objets influence clairement la qualité de la cristallisation. Un exemple mettant en évidence l'influence de la morphologie sur le processus d'auto-assemblage est le dépôt par goutte d'une solution diluée de nanoparticules de (Fe_xO) sur une grille de **MET**. En effet, un réseau cubique auto-organisé a été obtenu lorsque les nano-objets de wüstite (Fe_xO) possèdent eux mêmes une forme cubique (11-13 nm de diamètre) [358], alors que l'utilisation de nano-objets analogues de Fe_xO mais de forme sphérique (8-10 nm) [358] ainsi que de nanoparticules de **Co** ($\approx$ 10 nm) [359], aboutissent à des réseaux hexagonaux. L'obtention de surfaces les plus sphériques possibles (sans facetage) ou les plus cubiques possibles permet d'augmenter la longueur d'ordre de cristallisation des nano-objets.

Outre la forme individuelle des nano-objets, les distributions de taille et de morphologie sont toutes aussi importantes. En effet, la monodispersité en taille jusqu'à des distributions inférieures ou égales à 5 % est nécessaire pour obtenir des dépôts proches des systèmes modèles [360, 361, 165, 111, 362].

1.3.8 Ligands

Nous avons vu précédemment que, dans la plupart des cas, les nano-objets synthétisés par voie chimique sont stabilisés stériquement grâce à des ligands organiques (re)dispersés dans des solvants peu polaires. Bien que la surface des nano-objets soit en moyenne passivée pour empêcher l'agrégation des nano-objets, de tels ligands peuvent être désorbés temporairement de la surface des nano-objets. On pourra noter que la probabilité de désorption décroît lorsque la température diminue, mais elle peut être cependant observée à température ambiante et donc pendant l'auto-assemblage [363, 364, 365]. Le caractère labile des ligands, qui peuvent s'adsorber et se désorber réversiblement même à température ambiante, explique pourquoi les suspensions colloïdales stabilisées stériquement sont généralement préparées avec un excès de ligands. Cependant, les ligands vacants peuvent devenir problématiques lors du dépôt et de l'auto-assemblage de nano-objets sur une surface d'accueil. En effet, lorsque ces derniers sont suffisamment près de la surface, certains s'adsorbent et modifient de fait l'énergie d'interaction entre les nano-objets et la surface d'accueil. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement lors de dépôts faits par dip coating à partir de nano-objets magnétiques dispersés dans des solvants organiques non polaires. Un excès de ligands avec des groupements fonctionnels acide et amine pour un ratio 1 : 1 [151, 109] ou bien seulement un excès d'acide [161], a été rajouté dans la suspension pour étudier l'impact de leurs ajouts sur l'organisation des nano-objets. Dans les deux cas, l'ajout d'excès de ligands entraîne un dépôt désordonné et multicouche. De plus, le taux de couverture diminue lorsqu'on augmente la concentration en ligands. A notre connaissance il n'existe pas de telle étude où seule l'amine est ajoutée en excès dans un solvant peu polaire ou apolaire.
On pourra noter que, pour certains systèmes à base d'or ou d'oxydes magnétiques relégués à la surface (soit par séparation de phase, soit grâce à une évaporation suffisante), un grand excès de ligands libres (mélanges d'acides et d'amines) a pu permettre au contraire l'amélioration de l'organisation du dépôt [366, 174, 356, 67, 367, 165, 368, 369]. Une explication serait que lors de l'utilisation de ligands vacants, ces dernier peuvent fournir une force motrice supplémentaire de déplétion [370], qui organise les nano-objets avec des structures thermodynamiquement plus stables.

Bibliographie : 1ère Partie Chapitre 1

[38] Alexandre R. Rocha et al. « Towards molecular spintronics ». Dans : *Nat Mater* 4.4 (avr. 2005), page(s): 335–339. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nmat1349 (cf. p. XVI, XVIII, 3, 28, 320, 363).

[64] X. C. Jiang et al. « Self-assembly of particles : some thoughts and comments ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (42 2011), page(s): 16797–16805. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12213D (cf. p. 2).

[65] George M. Whitesides et Bartosz Grzybowski. « Self-Assembly at All Scales ». Dans : *Science* 295.5564 (2002), page(s): 2418–2421. URL : http://www.sciencemag.org/content/295/5564/2418.abstract (cf. p. 2).

[66] Qin Li et al. « The forces at work in colloidal self-assembly : a review on fundamental interactions between colloidal particles ». Dans : *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3.3 (2008), page(s): 255–268. URL : http://dx.doi.org/10.1002/apj.144 (cf. p. 2, 367, 391).

[67] Terry P. Bigioni et al. « Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers ». Dans : *Nat Mater* 5.4 (avr. 2006), page(s): 265–270. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1611 (cf. p. 3, 6, 63, 65, 378).

[68] Y. Lalatonne, J. Richardi et M. P. Pileni. « Van der Waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals ». Dans : *Nat Mater* 3.2 (fév. 2004), page(s): 121–125. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1054 (cf. p. 3).

[69] Alexander M. Kalsin et al. « Electrostatic Self-Assembly of Binary Nanoparticle Crystals with a Diamond-Like Lattice ». Dans : *Science* 312.5772 (2006), page(s): 420–424. URL : http://www.sciencemag.org/content/312/5772/420.abstract (cf. p. 3).

[70] Tobias Kraus et al. « Nanoparticle printing with single-particle resolution ». Dans : *Nat Nano* 2.9 (sept. 2007), page(s): 570–576. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.262 (cf. p. 3, 40, 43).

[71] Shouheng Sun et al. « Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices ». Dans : *Science* 287.5460 (2000), page(s): 1989–1992. URL : http://www.sciencemag.org/content/287/5460/1989.abstract (cf. p. 3).

[72] Igor Žutić, Jaroslav Fabian et S. Das Sarma. « Spintronics : Fundamentals and applications ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 76 (2 2004), page(s): 323–410. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.76.323 (cf. p. 3).

[73] Jianping Ge et al. « Magnetically induced colloidal assembly into field-responsive photonic structures ». Dans : *Nanoscale* 3 (1 2011), page(s): 177–183. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00487A (cf. p. 3).

[74] Hongxing Xu et al. « Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering ». Dans : *Phys. Rev. E* 62 (3 2000), page(s): 4318–4324. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.4318 (cf. p. 3).

[75] U. Håkanson et al. « Coupling of plasmonic nanoparticles to their environments in the context of van der Waals–Casimir interactions ». Dans : *Phys. Rev. B* 77 (15 2008), page(s): 155408. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155408 (cf. p. 3).

[76] Juris Prikulis et al. « Optical Spectroscopy of Single Trapped Metal Nanoparticles in Solution ». Dans : *Nano Letters* 4.1 (2004), page(s): 115–118. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0349606 (cf. p. 3).

[77] Nathaniel L. Rosi et Chad A. Mirkin. « Nanostructures in Biodiagnostics ». Dans : *Chemical Reviews* 105.4 (2005), page(s): 1547–1562. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030067f (cf. p. 3).

[78] U. Jeong et al. « Superparamagnetic Colloids : Controlled Synthesis and Niche Applications ». Dans : *Advanced Materials* 19.1 (2007), page(s): 33–60. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600674 (cf. p. 3).

[79] Q A Pankhurst et al. « Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 36.13 (2003), page(s): R167. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/36/i=13/a=201 (cf. p. 3).

[80] Tatiana Pinedo Rivera. « Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : applications en plasmonique ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2009 (cf. p. 5, 367, 375, 387, 389, 391).

[81] Elena Bellido et al. « Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices ». Dans : *Small* 8.10 (2012), page(s): 1465–1491. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.201101456 (cf. p. 5, 25, 34).

[82] Anil Desireddy et al. « Wafer-scale self-assembled plasmonic thin films ». Dans : *Thin Solid Films* 519.18 (2011), page(s): 6077 –6084. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011007693 (cf. p. 6).

[83] Luis Pena et al. « Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (42 2011), page(s): 16973–16977. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM11647A (cf. p. 6, 13, 62, 235).

[84] Paul Podsiadlo et al. « Multicomponent periodic nanoparticle superlattices ». Dans : *Journal of Nanoparticle Research* 13 (1 2011), page(s): 15–32. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s11051-010-0174-1 (cf. p. 6).

[85] F. X. Redl et al. « Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots ». Dans : *Nature* 423.6943 (juin 2003), page(s): 968–971. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature01702 (cf. p. 6, 230).

[86] Danielle K. Smith et al. « Self-Assembled Simple Hexagonal AB2 Binary Nanocrystal Superlattices : SEM, GISAXS, and Defects ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 131.9 (2009). PMID : 19216526, page(s): 3281–3290. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja8085438 (cf. p. 7).

[87] C. J. Kiely et al. « Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters ». Dans : *Nature* 396.6710 (déc. 1998), page(s): 444–446. URL : http://dx.doi.org/10.1038/24808 (cf. p. 7).

[88] Zhaoyong Sun, Zhiping Luo et Jiye Fang. « Assembling Nonspherical 2D Binary Nanoparticle Superlattices by Opposite Electrical Charges : The Role of Coulomb Forces ». Dans : *ACS Nano* 4.4 (2010). PMID : 20349938, page(s): 1821–1828. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn100302v (cf. p. 7, 23).

[89] Aaron E. Saunders et Brian A. Korgel. « Observation of an AB Phase in Bidisperse Nanocrystal Superlattices ». Dans : *ChemPhysChem* 6.1 (2005), page(s): 61–65. URL : http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200400382 (cf. p. 7).

[90] Jiwen Zheng et al. « Two-Dimensional Nanoparticle Arrays Show the Organizational Power of Robust DNA Motifs ». Dans : *Nano Letters* 6.7 (2006), page(s): 1502–1504. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl060994c (cf. p. 7).

[91] Brian A. Korgel. « Nanocrystal superlattices : Assembly at liquid interfaces ». Dans : *Nat Mater* 9.9 (sept. 2010), page(s): 701–703. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat2846 (cf. p. 7).

[92] Wiel H. Evers et al. « Observation of a Ternary Nanocrystal Superlattice and Its Structural Characterization by Electron Tomography ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 48.51 (2009), page(s): 9655–9657. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200904821 (cf. p. 7).

[93] Angang Dong et al. « Two-Dimensional Binary and Ternary Nanocrystal Superlattices : The Case of Monolayers and Bilayers ». Dans : *Nano Letters* 11.4 (2011), page(s): 1804–1809. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200468p (cf. p. 8, 63).

[94] Angang Dong et al. « Multiscale Periodic Assembly of Striped Nanocrystal Superlattice Films on a Liquid Surface ». Dans : *Nano Letters* 11.2 (2011), page(s): 841–846. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl104208x (cf. p. 10, 378).

[95] I. Lisiecki, P.-A. Albouy et M.-P. Pileni. « Face-Centered-Cubic "Supracrystals" of Cobalt Nanocrystals ». Dans : *Advanced Materials* 15.9 (2003), page(s): 712–716. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200304417 (cf. p. 10).

[96] Isabelle Lisiecki, Pierre-Antoine Albouy et Marie-Paule Pileni. « "Supra" Crystal : Control of the Ordering of Self-Organization of Cobalt Nanocrystals at the Mesoscopic Scale ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 108.52 (2004), page(s): 20050–20055. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0473725 (cf. p. 10).

[97] M.-P. Pileni. « Magnetic Fluids : Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals ». Dans : *Advanced Functional Materials* 11.5 (2001), page(s): 323–336. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1616-3028(200110)11:5<323::AID-ADFM323>3.0.CO;2-J (cf. p. 10).

[98] C. Desvaux et al. « CNRS -Freescale Semiconductors : Method of forming nanoparticles ». Dans : *SC13480ET* (2005) (cf. p. 11).

[99] Lionel Vayssieres, Lew Rabenberg et Arumugam Manthiram. « Aqueous Chemical Route to Ferromagnetic 3-D Arrays of Iron Nanorods ». Dans : *Nano Letters* 2.12 (2002), page(s): 1393–1395. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0258401 (cf. p. 11).

[100] F. Wetz et al. « Synthesis and magnetic properties of Co nanorod superlattices ». Dans : *Materials Science and Engineering : C* 27 (2007), page(s): 1162 –1166. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493106003237 (cf. p. 11).

[101] Omar Benamara. « Croissance physique d'îlots de Pt et Co sur oxydes pour l'auto-organisation de nano-bâtonnets de Co élaborés par synthèse chimique ». Thèse de doct. Université de toulouse, 2010 (cf. p. 11).

[102] Celine Desvaux et al. « FeCo nanoparticles from an organometallic approach : synthesis, organisation and physical properties ». Dans : *J. Mater. Chem.* 19 (20 2009), page(s): 3268–3275. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B816509B (cf. p. 11).

[103] Frederic Dumestre et al. « Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ ». Dans : *Science* 303.5659 (2004), page(s): 821–823. URL : http://www.sciencemag.org/content/303/5659/821.abstract (cf. p. 11, 296).

[104] Pierre Colson, Rudi Cloots et Catherine Henrist. « Experimental Design Applied to Spin Coating of 2D Colloidal Crystal Masks : A Relevant Method ». Dans : *Langmuir* 27.21 (2011), page(s): 12800–12806. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la202284a (cf. p. 12).

[105] Young-Kyu Hong et al. « Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method ». Dans : *Applied Physics Letters* 80.5 (2002), page(s): 844–846. URL : http://link.aip.org/link/?APL/80/844/1 (cf. p. 12, 13).

[106] Xuefeng Liu et al. « Wafer-Scale Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates with Highly Reproducible Enhancement ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 113.33 (2009), page(s): 14804–14811. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp905065z (cf. p. 12).

[107] D Mishra et al. « Self-assembled iron oxide nanoparticle multilayer : x-ray and polarized neutron reflectivity ». Dans : *Nanotechnology* 23.5 (2012), page(s): 055707. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=5/a=055707 (cf. p. 13).

[108] Mehmet Acet et al. « Formation of extended ordered monolayers of FePt nanoparticles ». Dans : *Journal of Crystal Growth* 285.3 (2005), page(s): 365 –371. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024805009875 (cf. p. 13, 14).

[109] Hanbin Wang et al. « Deposition and characterization of large-scale FePt nanoparticle monolayers on SiO2 Si surface ». Dans : *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), page(s): 1509 –1513. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209007944 (cf. p. 13, 14, 63–65, 211).

[110] Andrew T. Heitsch et al. « GISAXS Characterization of Order in Hexagonal Monolayers of FePt Nanocrystals ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.34 (2010), page(s): 14427–14432. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1047979 (cf. p. 13, 17).

[111] Aaron C. Johnston-Peck, Junwei Wang et Joseph B. Tracy. « Formation and Grain Analysis of Spin-Cast Magnetic Nanoparticle Monolayers ». Dans : *Langmuir* 27.8 (2011), page(s): 5040–5046. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la200005q (cf. p. 13, 65, 229).

[112] L. Chitu et al. « Structure and self-assembling of Co nanoparticles ». Dans : *Materials Science and Engineering : C* 27.1 (2007), page(s): 23 –28. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493105004947 (cf. p. 13).

[113] D. Wang et H. Möhwald. « Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating ». Dans : *Advanced Materials* 16.3 (2004), page(s): 244–247. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200305565 (cf. p. 13).

[114] A. Pockels. « Surface tension ». Dans : *Nature* 43, (1891), page(s): 437–439 (cf. p. 15).

[115] Andrea Tao, Prasert Sinsermsuksakul et Peidong Yang. « Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals ». Dans : *Nat Nano* 2.7 (juil. 2007), page(s): 435–440. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2007.189 (cf. p. 16).

[116] Matthias Pauly et al. « Size dependent dipolar interactions in iron oxide nanoparticle monolayer and multilayer Langmuir-Blodgett films ». Dans : *J. Mater. Chem.* 22 (13 2012), page(s): 6343–6350. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2JM15797G (cf. p. 16, 17).

[117] Vesna Aleksandrovic et al. « Preparation and Electrical Properties of Cobalt-Platinum Nanoparticle Monolayers Deposited by the Langmuir-Blodgett Technique ». Dans : *ACS Nano* 2.6 (2008), page(s): 1123–1130. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn800147a (cf. p. 16, 17, 61, 64).

[118] George L Gaines Jr. « On the use of filter paper wilhelmy plates with insoluble monolayers ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 62.1 (1977), page(s): 191 –192. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979777900832 (cf. p. 16).

[119] T. Fried, G. Shemer et G. Markovich. « Ordered Two-Dimensional Arrays of Ferrite Nanoparticles ». Dans : *Advanced Materials* 13.15 (2001), page(s): 1158–1161. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:15<1158::AID-ADMA1158>3.0.CO;2-6 (cf. p. 17).

[120] Elina Pohjalainen et al. « Cobalt Nanoparticle Langmuir-Schaefer Films on Ethylene Glycol Subphase ». Dans : *Langmuir* 26.17 (2010), page(s): 13937–13943. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la101630q (cf. p. 17).

[121] Svetla Taneva et al. « Association between amphiphilic cyclodextrins and cholesterol in mixed insoluble monolayers at the air-water interface ». Dans : *Langmuir* 5.1 (1989), page(s): 111–113. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00085a020 (cf. p. 17).

[122] Katsuhiko Ariga et Yoshio Okahata. « Hydration Behavior of Phospholipid Langmuir-Blodgett (LB) Films Deposited on a Quartz-Crystal Microbalance Depending on Temperatures in Water ». Dans : *Langmuir* 10.7 (1994), page(s): 2272–2276. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00019a041 (cf. p. 17).

[123] Katsuhiko Ariga et al. « Tunable pK of Amino Acid Residues at the Air-Water Interface Gives an L-zyme (Langmuir Enzyme) ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 127.34 (2005). PMID : 16117548, page(s): 12074–12080. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja053226g (cf. p. 17).

[124] Andrea R. Tao, Jiaxing Huang et Peidong Yang. « Langmuir-Blodgettry of Nanocrystals and Nanowires ». Dans : *Accounts of Chemical Research* 41.12 (2008), page(s): 1662–1673. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar8000525 (cf. p. 17).

[125] Somobrata Acharya, Jonathan P. Hill et Katsuhiko Ariga. « Soft Langmuir–Blodgett Technique for Hard Nanomaterials ». Dans : *Advanced Materials* 21.29 (2009), page(s): 2959–2981. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802648 (cf. p. 17, 378).

[126] Young Soo Kang et al. « In Situ Observation of Domain Structure in Monolayers of Arachidic Acid/$\gamma-Fe_2O_3$ Nanoparticle Complexes at the Air/Water Interface ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.36 (2002), page(s): 9341–9346. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp014484c (cf. p. 17).

[127] Qijie Guo et al. « Patterned Langmuir-Blodgett Films of Monodisperse Nanoparticles of Iron Oxide Using Soft Lithography ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 125.3 (2003). PMID : 12526652, page(s): 630–631. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0275764 (cf. p. 17, 37).

[128] F. C. Meldrum, N. A. Kotov et J. H. Fendler. « Preparation of Particulate Mono- and Multilayers from Surfactant-Stabilized, Nanosized Magnetite Crystallites ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 98.17 (1994), page(s): 4506–4510. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100068a006 (cf. p. 17).

[129] S. Lefebure et al. « Langmuir Monolayers of Monodispersed Magnetic Nanoparticles Coated with a Surfactant ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 102.15 (1998), page(s): 2733–2738. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp980403%2B (cf. p. 17).

[130] Sergey A. Iakovenko et al. « One- and Two-Dimensional Arrays of Magnetic Nanoparticles by the Langmuir–Blodgett Technique ». Dans : *Advanced Materials* 11.5 (1999), page(s): 388–392. URL : http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<388::AID-ADMA388>3.0.CO;2-6 (cf. p. 17).

[131] Don Keun Lee et al. « Structure and Characterization of Nanocomposite Langmuir-Blodgett Films of Poly(maleic monoester)/Fe_3O_4 Nanoparticle Complexes ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.29 (2002), page(s): 7267–7271. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp014446t (cf. p. 17).

[132] Pankaj Poddar, Tcipi Fried et Gil Markovich. « First-order metal-insulator transition and spin-polarized tunneling in Fe_3O_4 nanocrystals ». Dans : *Phys. Rev. B* 65 (17 2002), page(s): 172405. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.172405 (cf. p. 17).

[133] Don Keun Lee et al. « Vast Magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe_3O_4 Nanoparticles Using Langmuir-Blodgett Technique ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 111.31 (2007). PMID : 17636981, page(s): 9288–9293. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp072612c (cf. p. 17).

[134] Fayna Mammeri et al. « Formation of Ferrimagnetic Films with Functionalized Magnetite Nanoparticles Using the Langmuir-Blodgett Technique ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 113.3 (2009). PMID : 19105685, page(s): 734–738. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp808177y (cf. p. 17).

[135] Matthias Pauly et al. « Large 2D monolayer assemblies of iron oxide nanocrystals by the Langmuir-Blodgett technique ». Dans : *Superlattices and Microstructures* 46.1-2 (2009), page(s): 195 –204. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960360800253X (cf. p. 17).

[136] Tianlong Wen et Sara A. Majetich. « Ultra-Large-Area Self-Assembled Monolayers of Nanoparticles ». Dans : *ACS Nano* 5.11 (2011), page(s): 8868–8876. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn2037048 (cf. p. 17).

[137] Matthias Pauly et al. « Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (40 2011), page(s): 16018–16027. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12012C (cf. p. 17, 29–31, 216, 235).

[138] Don Keun Lee et al. « Preparation of a Vast $CoFe_2O_4$ Magnetic Monolayer by Langmuir-Blodgett Technique ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.31 (2005). PMID : 16852892, page(s): 14939–14944. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp052363x (cf. p. 17).

[139] Jong-Il Park et al. « Langmuir Monolayers of Co Nanoparticles and Their Patterning by Microcontact Printing ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.27 (2005), page(s): 13119–13123. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0443308 (cf. p. 17, 37, 38).

[140] Reken N. Patel et al. « Printed Magnetic FePt Nanocrystal Films ». Dans : *ACS Applied Materials & Interfaces* 1.6 (2009). PMID : 20355931, page(s): 1339–1346. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am900237d (cf. p. 17, 37, 38).

[141] Denis Greshnykh et al. « On the Electric Conductivity of Highly Ordered Monolayers of Monodisperse Metal Nanoparticles ». Dans : *Nano Letters* 9.1 (2009), page(s): 473–478. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803520r (cf. p. 17, 108, 110, 111).

[142] Yuxue Cai et al. « Tunable Electrical Transport through Annealed Monolayers of Monodisperse Cobalt-Platinum Nanoparticles ». Dans : *ACS Nano* 5.1 (2011), page(s): 67–72. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn103082k (cf. p. 17).

[143] N. Denkov et al. « Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates ». Dans : *Langmuir* 8.12 (1992), page(s): 3183–3190. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00048a054 (cf. p. 17, 392, 393).

[144] P.A Kralchevsky et al. « Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquide-fluid interface ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 151.1 (1992), page(s): 79 –94. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197979290239I (cf. p. 17, 393).

[145] N. D. Denkov et al. « Two-dimensional crystallization ». Dans : *Nature* 361.6407 (jan. 1993), page(s): 26–26. URL : http://dx.doi.org/10.1038/361026a0 (cf. p. 17).

[146] Peter A. Kralchevsky et Kuniaki Nagayama. « Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes ». Dans : *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000), page(s): 145 –192. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868699000160 (cf. p. 17, 392, 393).

[147] Kuniaki Nagayama. « Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films ». Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 109.0 (1996), page(s): 363 –374. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927775795034676 (cf. p. 17).

[148] Antony S. Dimitrov et Kuniaki Nagayama. « Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces ». Dans : *Langmuir* 12.5 (1996), page(s): 1303–1311. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9502251 (cf. p. 17, 18).

[149] Linli Meng et al. « The Role of Thickness Transitions in Convective Assembly ». Dans : *Nano Letters* 6.10 (2006), page(s): 2249–2253. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl061626b (cf. p. 18).

[150] Meng-Hsien Lin, Hung-Ying Chen et Shangjr Gwo. « Layer-by-Layer Assembly of Three-Dimensional Colloidal Supercrystals with Tunable Plasmonic Properties ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.32 (2010), page(s): 11259–11263. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja103722p (cf. p. 19).

[151] Nisha Shukla et Michael M. Nigra. « Synthesis and self-assembly of magnetic nanoparticles ». Dans : *Surface Science* 601.13 (2007), page(s): 2615 –2617. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602806012453 (cf. p. 19, 20, 65).

[152] M.H. Kim, S.H. Im et O O. Park. « Rapid Fabrication of Two- and Three-Dimensional Colloidal Crystal Films via Confined Convective Assembly ». Dans : *Advanced Functional Materials* 15.8 (2005), page(s): 1329–1335. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400602 (cf. p. 19, 20, 199).

[153] P. Jiang et al. « Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness ». Dans : *Chemistry of Materials* 11.8 (1999), page(s): 2132–2140. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm990080%2B (cf. p. 19).

[154] Robert C. Rossi, Ming X. Tan et Nathan S. Lewis. « Size-dependent electrical behavior of spatially inhomogeneous barrier height regions on silicon ». Dans : *Applied Physics Letters* 77.17 (2000), page(s): 2698–2700. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/77/2698/1 (cf. p. 19).

[155] Zhong-Ze Gu, Akira Fujishima et Osamu Sato. « Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness ». Dans : *Chemistry of Materials* 14.2 (2002), page(s): 760–765. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0108435 (cf. p. 19, 62, 198).

[156] Richard D. Tilley et Satoshi Saito. « Preparation of Large Scale Monolayers of Gold Nanoparticles on Modified Silicon Substrates Using a Controlled Pulling Method ». Dans : *Langmuir* 19.12 (2003), page(s): 5115–5120. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la026993r (cf. p. 19, 20, 217).

[157] Brian G. Prevo, Yeon Hwang et Orlin D. Velev. « Convective Assembly of Antireflective Silica Coatings with Controlled Thickness and Refractive Index ». Dans : *Chemistry of Materials* 17.14 (2005), page(s): 3642–3651. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm050416h (cf. p. 19, 23).

[158] Tao Ding et al. « Fabrication of 3D Photonic Crystals of Ellipsoids : Convective Self-Assembly in Magnetic Field ». Dans : *Advanced Materials* 21.19 (2009), page(s): 1936–1940. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200803564 (cf. p. 19).

[159] Quanli Hu et al. « Resistive switching characteristics of maghemite nanoparticle assembly ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 44.8 (2011), page(s): 085403. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=8/a=085403 (cf. p. 19).

[160] Benoit P. Pichon et al. « Magnetotunable Hybrid Films of Stratified Iron Oxide Nanoparticles Assembled by the Layer-by-Layer Technique ». Dans : *Chemistry of Materials* 23.16 (2011), page(s): 3668–3675. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm201139s (cf. p. 20).

[161] Chang-Woo Kwon et al. « The effect of excess surfactants on the adsorption of iron oxide nanoparticles during a dip-coating process ». Dans : *Journal of Nanoparticle Research* 11 (4 2009). 10.1007/s11051-008-9451-7, page(s): 831–839. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9451-7 (cf. p. 20, 64, 65, 211, 369, 384).

[162] T.-S. Yoon et al. « Single and Multiple-Step Dip-Coating of Colloidal Maghemite ($Y-Fe_2O_3$) Nanoparticles onto Si, Si_3N_4, and SiO_2 Substrates ». Dans : *Advanced Functional Materials* 14.11 (2004), page(s): 1062–1068. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200305088 (cf. p. 21, 62, 211).

[163] George Y. Onoda et Eric G. Liniger. « Experimental determination of the random-parking limit in two dimensions ». Dans : *Phys. Rev. A* 33 (1 1986), page(s): 715–716. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.33.715 (cf. p. 21).

[164] I-Chi Ni et al. « Formation Mechanism, Patterning, and Physical Properties of Gold-Nanoparticle Films Assembled by an Interaction-Controlled Centrifugal Method ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 116.14 (2012), page(s): 8095–8101. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp211126v (cf. p. 21).

[165] Maryna I. Bodnarchuk et al. « Large-Area Ordered Superlattices from Magnetic Wüstite/Cobalt Ferrite Core/Shell Nanocrystals by Doctor Blade Casting ». Dans : *ACS Nano* 4.1 (2010). PMID : 20028102, page(s): 423–431. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901284f (cf. p. 22, 23, 64, 65, 211, 229).

[166] Stefan Pichler et al. « Evaluation of Ordering in Single-Component and Binary Nanocrystal Superlattices by Analysis of Their Autocorrelation Functions ». Dans : *ACS Nano* 5.3 (2011), page(s): 1703–1712. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn200265e (cf. p. 22–24, 230).

[167] Byron Gates, Dong Qin et Younan Xia. « Assembly of Nanoparticles into Opaline Structures over Large Areas ». Dans : *Advanced Materials* 11.6 (1999), page(s): 466–469. URL : http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199904)11:6<466::AID-ADMA466>3.0.CO;2-E (cf. p. 23).

[168] Brian G. Prevo et Orlin D. Velev. « Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions ». Dans : *Langmuir* 20.6 (2004), page(s): 2099–2107. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la035295j (cf. p. 23).

[169] Anjeanette D. Ormonde et al. « Nanosphere Lithography : Fabrication of Large-Area Ag Nanoparticle Arrays by Convective Self-Assembly and Their Characterization by Scanning UV,àíVisible Extinction Spectroscopy ». Dans : *Langmuir* 20.16 (2004), page(s): 6927–6931. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0494674 (cf. p. 23).

[170] Pisist Kumnorkaew et al. « Investigation of the Deposition of Microsphere Monolayers for Fabrication of Microlens Arrays ». Dans : *Langmuir* 24.21 (2008). PMID : 18533633, page(s): 12150–12157. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la801100g (cf. p. 23, 61).

[171] Maël Le Berre, Yong Chen et Damien Baigl. « From Convective Assembly to Landau-Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness ». Dans : *Langmuir* 25.5 (2009), page(s): 2554–2557. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la803646e (cf. p. 23, 204).

[172] Hongta Yang et Peng Jiang. « Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating ». Dans : *Langmuir* 26.16 (2010), page(s): 13173–13182. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la101721v (cf. p. 23).

[173] Kai Chen et al. « Restricted meniscus convective self-assembly ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 344.2 (2010), page(s): 315 –320. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197971000041X (cf. p. 23).

[174] Cindy Y. Lau et al. « Enhanced Ordering in Gold Nanoparticles Self-Assembly through Excess Free Ligands ». Dans : *Langmuir* 27.7 (2011), page(s): 3355–3360. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la104786z (cf. p. 23, 65).

[175] J. F. Galisteo-López et al. « Studying Light Propagation in Self-Assembled Hybrid Photonic–Plasmonic Crystals by Fourier Microscopy ». Dans : *Langmuir* 28.24 (2012), page(s): 9174–9179. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la300448y (cf. p. 23, 61).

[176] Zhen Yuan et al. « Two-Dimensional Nanoparticle Arrays Derived from Ferritin Monolayers ». Dans : *Langmuir* 23.10 (2007), page(s): 5498–5504. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la062891f (cf. p. 23).

[177] Yasuhiro Ikezoe et al. « Growth of Giant Two-Dimensional Crystal of Protein Molecules from a Three-Phase Contact Line ». Dans : *Langmuir* 24.22 (2008). PMID : 18942799, page(s): 12836–12841. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la802104f (cf. p. 23).

[178] C. Altavilla et al. « A New Route to Fabricate Monolayers of Magnetite Nanoparticles on Silicon ». Dans : *Advanced Materials* 17.8 (2005), page(s): 1084–1087. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200401600 (cf. p. 24, 25, 27).

[179] Benoit Fleury et al. « Grafting a Monolayer of Superparamagnetic Cyanide-Bridged Coordination Nanoparticles on Si(100) ». Dans : *Inorganic Chemistry* 47.6 (2008), page(s): 1898–1900. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic702328w (cf. p. 24, 28).

[180] Fabrizio Cattaruzza et al. « Magnetite Nanoparticles Anchored to Crystalline Silicon Surfaces ». Dans : *Chemistry of Materials* 17.12 (2005), page(s): 3311–3316. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm050231a (cf. p. 25).

[181] E. Fanizza et al. « UV-Light-Driven Immobilization of Surface-Functionalized Oxide Nanocrystals onto Silicon ». Dans : *Advanced Functional Materials* 17.2 (2007), page(s): 201–211. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600288 (cf. p. 26, 27).

[182] Claudia Altavilla et al. « A Shortcut To Organize Self-Assembled Monolayers of Cobalt Ferrite Nanoparticles on Silicon ». Dans : *Chemistry of Materials* 19.24 (2007), page(s): 5980–5985. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm702042j (cf. p. 26, 27).

[183] Gyu Leem et al. « Facile synthesis, assembly, and immobilization of ordered arrays of monodisperse magnetic nanoparticles on silicon substrates ». Dans : *Chem. Commun.* (40 2008), page(s): 4989–4991. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B804633F (cf. p. 26, 27).

[184] Gyu Leem et al. « Light-Induced Covalent Immobilization of Monolayers of Magnetic Nanoparticles on Hydrogen-Terminated Silicon ». Dans : *ACS Applied Materials & Interfaces* 2.10 (2010), page(s): 2789–2796. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100457v (cf. p. 26).

[185] Frank L. Leibowitz et al. « Structures and Properties of Nanoparticle Thin Films Formed via a One-Step Exchange,àíCross-Linking,àíPrecipitation Route ». Dans : *Analytical Chemistry* 71.22 (1999), page(s): 5076–5083. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac990752f (cf. p. 28).

[186] H. Hao et al. « Spin-filtering transport and switching effect of MnCu single-molecule magnet ». Dans : *Applied Physics Letters* 96.19, 192112 (2010), page(s): 192112. URL : http://link.aip.org/link/?APL/96/192112/1 (cf. p. 28).

[187] Philipp Gutlich, Yann Garcia et Harold A. Goodwin. « Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 29 (6 2000), page(s): 419–427. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B003504L (cf. p. 28).

[188] Rui Liu et al. « Organometallic Spintronics : Dicobaltocene Switch ». Dans : *Nano Letters* 5.10 (2005), page(s): 1959–1962. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0513380 (cf. p. 28).

[189] Nadjib Baadji et al. « Electrostatic spin crossover effect in polar magnetic molecules ». Dans : *Nat Mater* 8.10 (oct. 2009), page(s): 813–817. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nmat2525 (cf. p. 28).

[190] Tali Dadosh et al. « Measurement of the conductance of single conjugated molecules ». Dans : *Nature* 436.7051 (août 2005), page(s): 677–680. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature03898 (cf. p. 28, 55, 56).

[191] Benoît P. Pichon et al. « 2D Assembling of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Promoted by SAMs Used as Well-Addressed Surfaces ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.19 (2010), page(s): 9041–9048. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp101872u (cf. p. 28–30, 216, 235).

[192] Andrew C. C. Yu et al. « Fabrication of monodispersive FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates ». Dans : *Applied Physics Letters* 82.24 (2003), page(s): 4352–4354. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/82/4352/1 (cf. p. 28, 29, 219).

[193] Benoit P. Pichon et al. « Tunable Magnetic Properties of Nanoparticle Two-Dimensional Assemblies Addressed by Mixed Self-Assembled Monolayers ». Dans : *Langmuir* 27.10 (2011), page(s): 6235–6243. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la105052z (cf. p. 29).

[194] Sachin Kinge et al. « Magnetic Nanoparticle Assembly on Surfaces Using Click Chemistry ». Dans : *Langmuir* 27.2 (déc. 2010), page(s): 570–574. URL : http://dx.doi.org/10.1021/la103715y (cf. p. 32, 33, 37).

[195] Delphine Toulemon et al. « 2D assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via "click" chemistry ». Dans : *Chem. Commun.* 47 (43 2011), page(s): 11954–11956. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CC14661K (cf. p. 32, 33).

[196] Héctor M Saavedra et al. « Hybrid strategies in nanolithography ». Dans : *Reports on Progress in Physics* 73.3 (2010), page(s): 036501. URL : http://stacks.iop.org/0034-4885/73/i=3/a=036501 (cf. p. 33).

[197] Amit Kumar et George M. Whitesides. « Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching ». Dans : *Applied Physics Letters* 63.14 (1993), page(s): 2002–2004. URL : http://link.aip.org/link/?APL/63/2002/1 (cf. p. 33–35).

[198] Q. Guo, C. Arnoux et R. E. Palmer. « Guided Assembly of Colloidal Particles on Patterned Substrates ». Dans : *Langmuir* 17.22 (2001), page(s): 7150–7155. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la010682j (cf. p. 33–35).

[199] Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. « Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity ». Dans : *Langmuir* 20.8 (2004), page(s): 3062–3067. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la030380c (cf. p. 33–35, 279).

[200] Adrian M. Brozell, Michelle A. Muha et Atul N. Parikh. « Formation of Spatially Patterned Colloidal Photonic Crystals through the Control of Capillary Forces and Template Recognition ». Dans : *Langmuir* 21.25 (2005), page(s): 11588–11591. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0521692 (cf. p. 33–35).

[201] P. Maury et al. « Directed Assembly of Nanoparticles onto Polymer-Imprinted or Chemically Patterned Templates Fabricated by Nanoimprint Lithography ». Dans : *Advanced Materials* 17.22 (2005), page(s): 2718–2723. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501072 (cf. p. 33, 35).

[202] Rachel K Smith, Penelope A Lewis et Paul S Weiss. « Patterning self-assembled monolayers ». Dans : *Progress in Surface Science* 75.1-2 (2004), page(s): 1 –68. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681603001382 (cf. p. 33).

[203] Stephan Krämer, Ryan R. Fuierer et Christopher B. Gorman. « Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers ». Dans : *Chemical Reviews* 103.11 (2003). PMID : 14611266, page(s): 4367–4418. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020704m (cf. p. 33, 40).

[204] Amit Kumar, Hans A. Biebuyck et George M. Whitesides. « Patterning Self-Assembled Monolayers : Applications in Materials Science ». Dans : *Langmuir* 10.5 (1994), page(s): 1498–1511. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00017a030 (cf. p. 34).

[205] Richard D. Piner et al. « "Dip-Pen" Nanolithography ». Dans : *Science* 283.5402 (1999), page(s): 661–663. URL : http://www.sciencemag.org/content/283/5402/661.abstract (cf. p. 34, 38).

[206] David S. Ginger, Hua Zhang et Chad A. Mirkin. « The Evolution of Dip-Pen Nanolithography ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 43.1 (2004), page(s): 30–45. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200300608 (cf. p. 34, 38).

[207] Bernhard Basnar et Itamar Willner. « Dip-Pen-Nanolithographic Patterning of Metallic, Semiconductor, and Metal Oxide Nanostructures on Surfaces ». Dans : *Small* 5.1 (2009), page(s): 28–44. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.200800583 (cf. p. 34).

[208] PAUL E. LAIBINIS et al. « Orthogonal Self-Assembled Monolayers : Alkanethiols on Gold and Alkane Carboxylic Acids on Alumina ». Dans : *Science* 245.4920 (1989), page(s): 845–847. URL : http://www.sciencemag.org/content/245/4920/845.abstract (cf. p. 34).

[209] Liang-Chieh Ma et al. « Electrostatic Funneling for Precise Nanoparticle Placement : A Route to Wafer-Scale Integration ». Dans : *Nano Letters* 7.2 (2007), page(s): 439–445. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl062727c (cf. p. 34).

[210] Jason Haaheim et al. « Dip Pen Nanolithography (DPN) : process and instrument performance with NanoInk's Nscriptor system ». Dans : *Ultramicroscopy* 103.2 (2005), page(s): 117 –132. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399104002177 (cf. p. 34).

[211] Charles-André Fustin et al. « Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces ». Dans : *Langmuir* 20.21 (2004), page(s): 9114–9123. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0489413 (cf. p. 35, 63, 199).

[212] C.-A. Fustin et al. « Site-Selective Growth of Colloidal Crystals with Photonic Properties on Chemically Patterned Surfaces ». Dans : *Advanced Materials* 15.12 (2003), page(s): 1025–1028. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200304792 (cf. p. 35).

[213] Serge Palacin et al. « Patterning with Magnetic Materials at the Micron Scale ». Dans : *Chemistry of Materials* 8.6 (1996), page(s): 1316–1325. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm950587u (cf. p. 35).

[214] Sung-Soo Bae et al. « Selectively Assembled Co Nanoparticle Stripes Prepared by Covalent Linkage and Microcontact Printing ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 108.8 (2004), page(s): 2575–2579. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp036538j (cf. p. 35).

[215] Lijuan An et al. « Patterned magnetic rings fabricated by dewetting of polymer-coated magnetite nanoparticles solution ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 288.2 (2005), page(s): 503 –507. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705002730 (cf. p. 35).

[216] Oktay Yildirim et al. « Monolayer-directed Assembly and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles on Patterned Aluminum Oxide ». Dans : *International Journal of Molecular Sciences* 11.3 (2010), page(s): 1162–1179. URL : http://www.mdpi.com/1422-0067/11/3/1162 (cf. p. 35, 219).

[217] Yanni Jie et al. « Laterally patterned magnetic nanoparticles ». Dans : *J. Mater. Chem.* 22 (5 2012), page(s): 1962–1968. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM14612B (cf. p. 35, 36).

[218] Q. Guo, X. Teng et H. Yang. « Fabrication of Magnetic FePt Patterns from Langmuir–Blodgett Films of Platinum–Iron Oxide Core–Shell Nanoparticles ». Dans : *Advanced Materials* 16.15 (2004), page(s): 1337–1341. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400596 (cf. p. 37, 38).

[219] M Cavallini et al. « Multiple-length-scale patterning of magnetic nanoparticles by stamp assisted deposition ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.20 (2008), page(s): 204144. URL : http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=20/a=204144 (cf. p. 37, 41).

[220] Linette M. Demers et Chad A. Mirkin. « Combinatorial Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography for the Formation of Two-Dimensional Particle Arrays ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 40.16 (2001), page(s): 3069–3071. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20010817)40:16<3069::AID-ANIE3069>3.0.CO;2-J (cf. p. 38).

[221] Wechung Maria Wang et al. « Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography ». Dans : *ACS Nano* 2.10 (2008), page(s): 2135–2142. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn8005416 (cf. p. 38).

[222] X. Liu et al. « Arrays of Magnetic Nanoparticles Patterned via "Dip-Pen" Nanolithography ». Dans : *Advanced Materials* 14.3 (2002), page(s): 231–234. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20020205)14:3<231::AID-ADMA231>3.0.CO;2-R (cf. p. 38).

[223] Gautam Gundiah et al. « Dip-pen nanolithography with magnetic Fe_2O_3 nanocrystals ». Dans : *Applied Physics Letters* 84.26 (2004), page(s): 5341–5343. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/84/5341/1 (cf. p. 38).

[224] Dorjderem Nyamjav et Albena Ivanisevic. « Properties of Polyelectrolyte Templates Generated by Dip-Pen Nanolithography and Microcontact Printing ». Dans : *Chemistry of Materials* 16.25 (2004), page(s): 5216–5219. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm049179t (cf. p. 38).

[225] Bing Li et al. « Patterning Colloidal Metal Nanoparticles for Controlled Growth of Carbon Nanotubes ». Dans : *Advanced Materials* 20.24 (2008), page(s): 4873–4878. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802306 (cf. p. 38).

[226] S. W. Lee et al. « Biologically Active Protein Nanoarrays Generated Using Parallel Dip-Pen Nanolithography ». Dans : *Advanced Materials* 18.9 (2006), page(s): 1133–1136. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200600070 (cf. p. 38).

[227] Rafael A. Vega et al. « Nanoarrays of Single Virus Particles ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 44.37 (2005), page(s): 6013–6015. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200501978 (cf. p. 38).

[228] Saleem G. Rao et al. « Nanotube electronics : Large-scale assembly of carbon nanotubes ». Dans : *Nature* 425.6953 (sept. 2003), page(s): 36–37. URL : http://dx.doi.org/10.1038/425036a (cf. p. 38).

[229] Yuhuang Wang et al. « Controlling the shape, orientation, and linkage of carbon nanotube features with nano affinity templates ». Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103.7 (2006), page(s): 2026–2031. URL : http://www.pnas.org/content/103/7/2026.abstract (cf. p. 38).

[230] Shengli Zou et al. « Rings of Single-Walled Carbon Nanotubes : Molecular-Template Directed Assembly and Monte Carlo Modeling ». Dans : *Nano Letters* 7.2 (2007). PMID : 17297990, page(s): 276–280. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl062258e (cf. p. 38).

[231] P. E. Sheehan et al. « Nanoscale deposition of solid inks via thermal dip pen nanolithography ». Dans : *Applied Physics Letters* 85.9 (2004), page(s): 1589–1591. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/85/1589/1 (cf. p. 39).

[232] Woo Kyung Lee et al. « Maskless Nanoscale Writing of Nanoparticle,àíPolymer Composites and Nanoparticle Assemblies using Thermal Nanoprobes ». Dans : *Nano Letters* 10.1 (2010). PMID : 20028114, page(s): 129–133. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9030456 (cf. p. 39, 56).

[233] Michael C. Howland et al. « Phospholipid Morphologies on Photochemically Patterned Silane Monolayers ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 127.18 (2005). PMID : 15869298, page(s): 6752–6765. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja043439q (cf. p. 40).

[234] M.-S. Chen et al. « Deep-UV Photochemistry and Patterning of (Aminoethylaminomethyl)phenethylsiloxane Self-Assembled Monolayers ». Dans : *Advanced Functional Materials* 16.6 (2006), page(s): 774–783. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500744 (cf. p. 40).

[235] David Pires et al. « Nanoscale Three-Dimensional Patterning of Molecular Resists by Scanning Probes ». Dans : *Science* 328.5979 (2010), page(s): 732–735. URL : http://www.sciencemag.org/content/328/5979/732.abstract (cf. p. 40).

[236] Jayne C. Garno et al. « Precise Positioning of Nanoparticles on Surfaces Using Scanning Probe Lithography ». Dans : *Nano Letters* 3.3 (2003), page(s): 389–395. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025934v (cf. p. 40).

[237] Ricardo Garcia, Ramses V. Martinez et Javier Martinez. « Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 35 (1 2006), page(s): 29–38. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B501599P (cf. p. 40).

[238] J. H.K. Hoeppener S.and van Schaik et U. S. Schubert. « Force Spectroscopic Investigations During the Local Oxidation of n-Octadecyltrichlorosilane Monolayers ». Dans : *Advanced Functional Materials* 16.1 (2006), page(s): 76–82. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500435 (cf. p. 40).

[239] L. Ressier et al. « Combining Convective/Capillary Deposition and AFM Oxidation Lithography for Close-Packed Directed Assembly of Colloids ». Dans : *Langmuir* 24.23 (2008), page(s): 13254–13257. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la8028726 (cf. p. 40).

[240] B. Viallet et al. « Tunable Pyramidal Assemblies of Nanoparticles by Convective/Capillary Deposition on Hydrophilic Patterns Made by AFM Oxidation Lithography ». Dans : *Langmuir* 26.7 (2010). PMID : 20232832, page(s): 4631–4634. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la1005852 (cf. p. 40).

[241] Bernhard Basnar et al. « Encoded and Enzyme-Activated Nanolithography of Gold and Magnetic Nanoparticles on Silicon ». Dans : *Langmuir* 23.5 (2007), page(s): 2293–2296. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la063185h (cf. p. 40).

[242] Y. Sasaki et al. « Chemically synthesized L10-type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly ». Dans : *Magnetics, IEEE Transactions on* 41.2 (2005), page(s): 660 –664 (cf. p. 40).

[243] S Hoeppener et al. « Guided Self-Assembly of Fe_3O_4 Nanoparticles on Chemically Active Surface Templates Generated by Electro-Oxidative Nanolithography ». Dans : *"Current Nanoscience"* 2.2 (May), page(s): 135–141. URL : http://www.ingentaconnect.com/content/ben/cnano/2006/00000002/00000002/art00007 (cf. p. 40).

[244] Enoch Kim, Younan Xia et George M. Whitesides. « Two- and three-dimensional crystallization of polymeric microspheres by micromolding in capillaries ». Dans : *Advanced Materials* 8.3 (1996), page(s): 245–247. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.19960080313 (cf. p. 40).

[245] S.M. Yang, H. Míguez et G.A. Ozin. « Opal Circuits of Light—Planarized Microphotonic Crystal Chips ». Dans : *Advanced Functional Materials* 12.6-7 (2002), page(s): 425–431. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1616-3028(20020618)12:6/7<425::AID-ADFM425>3.0.CO;2-U (cf. p. 40).

[246] Yadong Yin, Yu Lu et Younan Xia. « A Self-Assembly Approach to the Formation of Asymmetric Dimers from Monodispersed Spherical ColloidsMonodispersed Spherical Colloids ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 123.4 (2001), page(s): 771–772. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0031873 (cf. p. 40, 41).

[247] Yadong Yin et al. « Template-Assisted Self-Assembly : A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 123.36 (2001), page(s): 8718–8729. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja011048v (cf. p. 40, 41).

[248] Y. Xia et al. « Template-Assisted Self-Assembly of Spherical Colloids into Complex and Controllable Structures ». Dans : *Advanced Functional Materials* 13.12 (2003), page(s): 907–918. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200300002 (cf. p. 40–42).

[249] M. Allard et al. « Colloidal Crystals Grown on Patterned Surfaces ». Dans : *Advanced Materials* 16.15 (2004), page(s): 1360–1364. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400762 (cf. p. 40).

[250] Robert Kori Golding et al. « In Situ Study of Colloid Crystallization in Constrained Geometry ». Dans : *Langmuir* 20.4 (2004). PMID : 15803727, page(s): 1414–1419. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la030145u (cf. p. 40).

[251] Yi Cui et al. « Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices ». Dans : *Nano Letters* 4.6 (2004), page(s): 1093–1098. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl049488i (cf. p. 40).

[252] Y. Alivisatos P. Liddle J. A. Cui. « Lithographically directed self-assembly of nanostructures ». Dans : *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, (2004), page(s): 3409–3414 (cf. p. 40).

[253] T. Kraus et al. « Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles ». Dans : *Advanced Materials* 17.20 (2005), page(s): 2438–2442. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501171 (cf. p. 40).

[254] Min Jung Lee, Jinheung Kim et Youn Sang Kim. « Nanoparticle assembly into a patterned template by controlling the surface wettability ». Dans : *Nanotechnology* 19.35 (2008), page(s): 355301. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=35/a=355301 (cf. p. 40).

[255] Van N. Truskett et Michael P.C. Watts. « Trends in imprint lithography for biological applications ». Dans : *Trends in Biotechnology* 24.7 (2006), page(s): 312–317. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779906001326 (cf. p. 40).

[256] Daniel Bratton et al. « Recent progress in high resolution lithography ». Dans : *Polymers for Advanced Technologies* 17.2 (2006), page(s): 94–103. URL : http://dx.doi.org/10.1002/pat.662 (cf. p. 40).

[257] Ngoc V. Le et al. « Direct pattern transfer for sub-45 nm features using nanoimprint lithography ». Dans : *Microelectronic Engineering* 83.4-9 (2006), page(s): 839–842. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016793170600205X (cf. p. 40).

[258] C. Thibault et al. « Microtransfer molding of hydrophobic dendrimer ». Dans : *Microelectronic Engineering* 83.4-9 (2006), page(s): 1513 –1516. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931706002334 (cf. p. 40).

[259] J.-H. Lee et al. « Two-Polymer Microtransfer Molding for Highly Layered Microstructures ». Dans : *Advanced Materials* 17.20 (2005), page(s): 2481–2485. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200500721 (cf. p. 40).

[260] Eva Bystrenova et al. « Multiple Length-Scale Patterning of DNA by Stamp-Assisted Deposition ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 45.29 (2006), page(s): 4779–4782. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200600114 (cf. p. 40).

[261] Enoch Kim, Younan Xia et George M. Whitesides. « Micromolding in Capillaries : Applications in Materials Science ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 118.24 (1996), page(s): 5722–5731. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja960151v (cf. p. 40, 41).

[262] Enoch Kim, Younan Xia et George M. Whitesides. « Polymer microstructures formed by moulding in capillaries ». Dans : *Nature* 376.6541 (août 1995), page(s): 581–584. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/376581a0 (cf. p. 40).

[263] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss et Preston J. Renstrom. « Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers ». Dans : *Applied Physics Letters* 67.21 (1995), page(s): 3114–3116. URL : http://link.aip.org/link/?APL/67/3114/1 (cf. p. 40).

[264] L Jay Guo. « Recent progress in nanoimprint technology and its applications ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 37.11 (2004), page(s): R123. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/37/i=11/a=R01 (cf. p. 40).

[265] K.-J. Byeon et H. Leea. « Recent progress in direct patterning technologies based on nano-imprint lithography ». Dans : *The European Physical Journal - Applied Physics* 59.01 (2012), page(s): null–null. URL : http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2012120166 (cf. p. 40).

[266] Y. Lu, Y. Yin et Y. Xia. « A Self-Assembly Approach to the Fabrication of Patterned, Two-Dimensional Arrays of Microlenses of Organic Polymers ». Dans : *Advanced Materials* 13.1 (2001), page(s): 34–37. URL : http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<34::AID-ADMA34>3.0.CO;2-1 (cf. p. 41).

[267] Yadong Yin et Younan Xia. « Self-Assembly of Spherical Colloids into Helical Chains with Well-Controlled Handedness ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 125.8 (2003), page(s): 2048–2049. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja029408h (cf. p. 41).

[268] Gang Chen et al. « Damascene Process for Controlled Positioning of Magnetic Colloidal Nanocrystals ». Dans : *Advanced Materials* 22.12 (2010), page(s): 1364–1368. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200902884 (cf. p. 44).

[269] Seungkyung Park et Ali Beskok. « Alternating Current Electrokinetic Motion of Colloidal Particles on Interdigitated Microelectrodes ». Dans : *Analytical Chemistry* 80.8 (2008). PMID : 18318510, page(s): 2832–2841. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac7024859 (cf. p. 45).

[270] Maruti Uppalapati et al. « Microtubule Alignment and Manipulation Using AC Electrokinetics ». Dans : *Small* 4.9 (2008), page(s): 1371–1381. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.200701088 (cf. p. 46).

[271] Jonghyun Oh et al. « Comprehensive analysis of particle motion under non-uniform AC electric fields in a microchannel ». Dans : *Lab Chip* 9 (1 2009), page(s): 62–78. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B801594E (cf. p. 46).

[272] N. G. Green et al. « Fluid flow induced by nonuniform ac electric fields in electrolytes on microelectrodes. III. Observation of streamlines and numerical simulation ». Dans : *Phys. Rev. E* 66 (2 2002), page(s): 026305. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.026305 (cf. p. 46).

[273] Yaling Liu et al. « Dielectrophoretic Assembly of Nanowires ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.29 (2006), page(s): 14098–14106. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp061367e (cf. p. 47, 53, 56, 252, 253).

[274] V. G. Levich. *Physicochemical Hydrodynamics.* Prentice Hall, 1962 (cf. p. 47).

[275] H.A Pohl. « Dielectrophoresis : The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Field ». Dans : *Cambridge University Press* New York (1978) (cf. p. 47, 49).

[276] Ernst Muth. « Ueber die Erscheinung der Perlschnurkettenbildung von Emulsionspartikelchen unter Einwirkung eines Wechselfeldes ». Dans : *Colloid & Polymer Science* 41 (2 1927). 10.1007/BF01428586, page(s): 97–102. URL : http://dx.doi.org/10.1007/BF01428586 (cf. p. 48).

[277] Herbert A. Pohl. « The Motion and Precipitation of Suspensoids in Divergent Electric Fields ». Dans : *Journal of Applied Physics* 22.7 (1951), page(s): 869–871. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/22/869/1 (cf. p. 48).

[278] *T. B. Jones, Electromechanics of Particles.* Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995 (cf. p. 49).

[279] *H Morgan, NG Green, AC electrokinetics : colloids and nanoparticles.* Research Studies Press, 2003 (cf. p. 49).

[280] Senichi Masuda, Masao Washizu et Masahiro Iwadare. « Separation of Small Particles Suspended in Liquid by Nonuniform Traveling Field ». Dans : *Industry Applications, IEEE Transactions on* IA-23.3 (1987), page(s): 474 –480 (cf. p. 49).

[281] S. Masuda, M. Washizu et I. Kawabata. « Movement of blood cells in liquid by nonuniform traveling field ». Dans : *Industry Applications, IEEE Transactions on* 24.2 (1988), page(s): 217 –222 (cf. p. 49).

[282] C. Zhang et al. « Dielectrophoresis for manipulation of micro/nano particles in microfluidic systems ». Dans : *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396 (1 2010). 10.1007/s00216-009-2922-6, page(s): 401–420. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-2922-6 (cf. p. 49).

[283] Michael J. Heller, Cengiz S. Ozkan et Mihrimah Ozkan. « Use of Electric Field Array Devices for Assisted Assembly of DNA Nanocomponents and Other Nanofabrication Applications ». Dans : *BioMEMS and Biomedical Nanotechnology*. Sous la dir. de Mauro Ferrari, Mihrimah Ozkan et Michael J. Heller. Springer US, 2007, page(s): 137–159. URL : http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-25843-0_6 (cf. p. 49).

[284] Claudio Nastruzzi et al. « Applications of Dielectrophoresis-based Lab-on-a-chip Devices in Pharmaceutical Sciences and Biomedicine ». Dans : *CMOS Biotechnology*. Sous la dir. d'Hakho Lee et al. Integrated Circuits and Systems. Springer US, 2007, page(s): 145–178. URL : http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-68913-5_6 (cf. p. 49).

[285] Blanca H. Lapizco-Encinas et Marco Rito-Palomares. « Dielectrophoresis for the manipulation of nanobioparticles ». Dans : *ELECTROPHORESIS* 28.24 (2007), page(s): 4521–4538. URL : http://dx.doi.org/10.1002/elps.200700303 (cf. p. 49).

[286] Soumya Srivastava, Aytug Gencoglu et Adrienne Minerick. « DC insulator dielectrophoretic applications in microdevice technology : a review ». Dans : *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 (1 2011). 10.1007/s00216-010-4222-6, page(s): 301–321. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4222-6 (cf. p. 49).

[287] Waqqar Ahmed et al. « Quantitative Analysis of Gold Nanorod Alignment after Electric Field-Assisted Deposition ». Dans : *Nano Letters* 9.11 (2009). PMID : 19719154, page(s): 3786–3794. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl901968e (cf. p. 51, 56, 249).

[288] Benjamin D. Smith, Theresa S. Mayer et Christine D. Keating. « Deterministic Assembly of Functional Nanostructures Using Nonuniform Electric Fields ». Dans : *Annual Review of Physical Chemistry* 63.1 (2012), page(s): 241–263. URL : http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-physchem-032210-103346 (cf. p. 53, 58, 62).

[289] A. Bezryadin, C. Dekker et G. Schmid. « Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes ». Dans : *Applied Physics Letters* 71.9 (1997), page(s): 1273–1275. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/71/1273/1 (cf. p. 54).

[290] Lifeng Zheng et al. « Manipulating Nanoparticles in Solution with Electrically Contacted Nanotubes Using Dielectrophoresis ». Dans : *Langmuir* 20.20 (2004).

PMID : 15379482, page(s): 8612–8619. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la049687h (cf. p. 54).

[291] Robert J. Barsotti et al. « Assembly of Metal Nanoparticles into Nanogaps ». Dans : *Small* 3.3 (2007), page(s): 488–499. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.200600334 (cf. p. 54).

[292] L Bernard et al. « Controlled formation of metallic nanowires via Au nanoparticle ac trapping ». Dans : *Nanotechnology* 18.23 (2007), page(s): 235202. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=23/a=235202 (cf. p. 54, 362).

[293] Donguk Cheon, Sanjeev Kumar et Gil-Ho Kim. « Assembly of gold nanoparticles of different diameters between nanogap electrodes ». Dans : *Applied Physics Letters* 96.1, 013101 (2010), page(s): 013101. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/96/013101/1 (cf. p. 54, 56).

[294] Binh Le Huy, Sanjeev Kumar et Gil-Ho Kim. « Manipulation of palladium nanoparticles in a 20 nm gap between electrodes for hydrogen sensor application ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 44.32 (2011), page(s): 325402. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=32/a=325402 (cf. p. 54).

[295] Brian C. Gierhart et al. « Frequency Dependence of Gold Nanoparticle Superassembly by Dielectrophoresis ». Dans : *Langmuir* 23.24 (2007), page(s): 12450–12456. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la701472y (cf. p. 54).

[296] Islamshah Amlani et al. « An approach to transport measurements of electronic molecules ». Dans : *Applied Physics Letters* 80.15 (2002), page(s): 2761–2763. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/80/2761/1 (cf. p. 55).

[297] Jeong-Seok Na et al. « Conduction mechanisms and stability of single molecule nanoparticle/molecule/nanoparticle junctions ». Dans : *Nanotechnology* 18.3 (2007), page(s): 035203. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=3/a=035203 (cf. p. 55).

[298] Saiful I Khondaker, Kang Luo et Zhen Yao. « The fabrication of single-electron transistors using dielectrophoretic trapping of individual gold nanoparticles ». Dans : *Nanotechnology* 21.9 (2010), page(s): 095204. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=9/a=095204 (cf. p. 55).

[299] Sanjeev Kumar, Young-Kyo Seo et Gil-Ho Kim. « Manipulation and trapping of semiconducting ZnO nanoparticles into nanogap electrodes by dielectrophoresis technique ». Dans : *Applied Physics Letters* 94.15, 153104 (2009), page(s): 153104.

URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/94/153104/1 (cf. p. 55, 56).

[300] Nicolas G. Green et Hywel Morgan. « Dielectrophoresis of Submicrometer Latex Spheres. 1. Experimental Results ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 103.1 (1999), page(s): 41–50. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9829849 (cf. p. 55).

[301] Peter D. Hoffman et Yingxi Zhu. « Double-layer effects on low frequency DEP-induced colloidal assembly ». Dans : *Applied Physics Letters* 92.22, 224103 (2008), page(s): 224103. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/92/224103/1 (cf. p. 55).

[302] Kieseok Oh et al. « Fluid Flow-Assisted Dielectrophoretic Assembly of Nanowires ». Dans : *Langmuir* 23.23 (2007), page(s): 11932–11940. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la701755s (cf. p. 56).

[303] Zonghai Hu et al. « Electric-Field-Driven Accumulation and Alignment of CdSe and CdTe Nanorods in Nanoscale Devices ». Dans : *Nano Letters* 6.11 (2006), page(s): 2585–2591. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0620379 (cf. p. 56).

[304] Sourobh Raychaudhuri et al. « Precise Semiconductor Nanowire Placement Through Dielectrophoresis ». Dans : *Nano Letters* 9.6 (2009), page(s): 2260–2266. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl900423g (cf. p. 56, 58).

[305] Bianca M. I. van der Zande, Ger J. M. Koper et Henk N. W. Lekkerkerker. « Alignment of Rod-Shaped Gold Particles by Electric Fields ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 103.28 (1999), page(s): 5754–5760. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp984737a (cf. p. 56).

[306] J J Boote et S D Evans. « Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires ». Dans : *Nanotechnology* 16.9 (2005), page(s): 1500. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=9/a=015 (cf. p. 56).

[307] Mingwei Li et al. « Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays ». Dans : *Nat Nano* 3.2 (fév. 2008), page(s): 88–92. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.26 (cf. p. 56).

[308] A Pescaglini et al. « Dielectrophoretic Self-Assembly of Au Nanorods for Sensing Applications ». Dans : *Journal of Physics : Conference Series* 307.1 (2011), page(s): 012051. URL : http://stacks.iop.org/1742-6596/307/i=1/a=012051 (cf. p. 56).

[309] Surajit KUMAR et al. « Ac Dielectrophoresis of Tin Oxide Nanobelts Suspended in Ethanol : Manipulation and Visualization ». Dans : *Analytical Chemistry* 82.6 (2010), page(s): 2204–2212. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac901287z (cf. p. 56).

[310] Erik M. FREER et al. « High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis ». Dans : *Nat Nano* 5.7 (juil. 2010), page(s): 525–530. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.106 (cf. p. 57, 58, 247).

[311] Stergios J. PAPADAKIS et al. « Quantitative analysis of parallel nanowire array assembly by dielectrophoresis ». Dans : *Nanoscale* 3 (3 2011). URL : http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00536C (cf. p. 57, 58).

[312] Peter A. SMITH et al. « Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires ». Dans : *Applied Physics Letters* 77.9 (2000), page(s): 1399–1401. URL : http://link.aip.org/link/?APL/77/1399/1 (cf. p. 57).

[313] R. KRUPKE et al. « Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes Using Ac-dielectrophoresis ». Dans : *Nano Letters* 3.8 (2003), page(s): 1019–1023. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0342343 (cf. p. 58).

[314] Christoph W. MARQUARDT et al. « Probing dielectrophoretic force fields with metallic carbon nanotubes ». Dans : *Applied Physics Letters* 89.18, 183117 (2006), page(s): 183117. URL : http://link.aip.org/link/?APL/89/183117/1 (cf. p. 58).

[315] Martial DUCHAMP et al. « Controlled Positioning of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis : Insights into the Solvent and Substrate Role ». Dans : *ACS Nano* 4.1 (2010). PMID : 20055475, page(s): 279–284. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901559q (cf. p. 58).

[316] Misun CHA et al. « Reversible Metal-Semiconductor Transition of ssDNA-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes ». Dans : *Nano Letters* 9.4 (2009). PMID : 19256471, page(s): 1345–1349. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8029948 (cf. p. 58).

[317] Hee-Won SEO et al. « Controlled assembly of single SWNTs bundle using dielectrophoresis ». Dans : *Microelectronic Engineering* 81.1 (2005), page(s): 83 –89. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931705001395 (cf. p. 58).

[318] Christoph W. Marquardt et al. « Electroluminescence from a single nanotube-molecule-nanotube junction ». Dans : *Nat Nano* 5.12 (déc. 2010), page(s): 863–867. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.230 (cf. p. 58).

[319] Ning Peng et al. « Influences of ac electric field on the spatial distribution of carbon nanotubes formed between electrodes ». Dans : *Journal of Applied Physics* 100.2, 024309 (2006), page(s): 024309. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/100/024309/1 (cf. p. 58).

[320] Aravind Vijayaraghavan et al. « Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices ». Dans : *Nano Letters* 7.6 (2007), page(s): 1556–1560. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0703727 (cf. p. 58, 247).

[321] Daeha Joung et al. « Space charge limited conduction with exponential trap distribution in reduced graphene oxide sheets ». Dans : *Applied Physics Letters* 97.9, 093105 (2010), page(s): 093105. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/97/093105/1 (cf. p. 58).

[322] Daeha Joung et al. « High yield fabrication of chemically reduced graphene oxide field effect transistors by dielectrophoresis ». Dans : *Nanotechnology* 21.16 (2010), page(s): 165202. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=16/a=165202 (cf. p. 58).

[323] Brian R. Burg et al. « Dielectrophoretic integration of single- and few-layer graphenes ». Dans : *Journal of Applied Physics* 107.3, 034302 (2010), page(s): 034302. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?JAP/107/034302/1 (cf. p. 58).

[324] Biddut K. Sarker, Shashank Shekhar et Saiful I. Khondaker. « Semiconducting Enriched Carbon Nanotube Aligned Arrays of Tunable Density and Their Electrical Transport Properties ». Dans : *ACS Nano* 5.8 (2011), page(s): 6297–6305. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201314t (cf. p. 58, 62).

[325] Shashank Shekhar, Paul Stokes et Saiful I. Khondaker. « Ultrahigh Density Alignment of Carbon Nanotube Arrays by Dielectrophoresis ». Dans : *ACS Nano* 5.3 (2011), page(s): 1739–1746. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn102305z (cf. p. 58, 62).

[326] Marco Faustini et al. « Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.17 (2010), page(s): 7637–7645. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9114755 (cf. p. 59).

[327] David Grosso. « How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (43 2011), page(s): 17033–17038. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12837J (cf. p. 59, 60, 191).

[328] G. Berteloot et al. « Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle ». Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 83.1 (2008), page(s): 14003. URL : http://stacks.iop.org/0295-5075/83/i=1/a=14003 (cf. p. 59).

[329] Hugues Bodiguel, Frédéric Doumenc et Béatrice Guerrier. « Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension ». Dans : *Langmuir* 26.13 (2010), page(s): 10758–10763. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100547j (cf. p. 59).

[330] Eiki Adachi, Antony S. Dimitrov et Kuniaki Nagayama. « Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation ». Dans : *Langmuir* 11.4 (1995), page(s): 1057–1060. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00004a003 (cf. p. 59, 389, 390).

[331] Yoshitake Masuda et al. « Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure ». Dans : *Langmuir* 20.13 (2004), page(s): 5588–5592. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la049878k (cf. p. 59, 62, 63).

[332] Manouk Abkarian, Janine Nunes et Howard A. Stone. « Colloidal Crystallization and Banding in a Cylindrical Geometry ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 126.19 (2004). PMID : 15137758, page(s): 5978–5979. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja049775o (cf. p. 59).

[333] Matthew A. Ray, Hyungsoo Kim et Li Jia. « Dynamic Self-Assembly of Polymer Colloids To Form Linear Patterns ». Dans : *Langmuir* 21.11 (2005), page(s): 4786–4789. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la050165r (cf. p. 59, 61, 216).

[334] J. Alex Lee et al. « Colloidal Crystal Layers of Hexagonal Nanoplates by Convective Assembly ». Dans : *Langmuir* 22.12 (2006), page(s): 5217–5219. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0601206 (cf. p. 59).

[335] Jiaxing Huang et al. « One-Step Patterning of Aligned Nanowire Arrays by Programmed Dip Coating ». Dans : *Angewandte Chemie* 119.14 (2007), page(s): 2466–2469. URL : http://dx.doi.org/10.1002/ange.200604789 (cf. p. 59).

[336] J Grisolia et al. « 99 % random telegraph signal-like noise in gold nanoparticle μ-stripes ». Dans : *Nanotechnology* 20.35 (2009), page(s): 355303. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=35/a=355303 (cf. p. 59).

[337] Satoshi Watanabe et al. « Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly ». Dans : *Langmuir* 25.13 (2009). PMID : 19492788, page(s): 7287–7295. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la900315h (cf. p. 59–62, 198, 199, 205, 212).

[338] Cosmin Farcau et al. « Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.30 (2011), page(s): 14494–14499. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp202166s (cf. p. 59).

[339] Cosmin Farcau et al. « High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly ». Dans : *ACS Nano* 5.9 (2011), page(s): 7137–7143. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201833y (cf. p. 59).

[340] Miguel Clemente-León et al. « Patterning of Magnetic Bimetallic Coordination Nanoparticles of Prussian Blue Derivatives by the Langmuir–Blodgett Technique ». Dans : *Langmuir* 28.9 (2012), page(s): 4525–4533. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la2049508 (cf. p. 59).

[341] H. Yabu et M. Shimomura. « Preparation of Self-Organized Mesoscale Polymer Patterns on a Solid Substrate : Continuous Pattern Formation from a Receding Meniscus ». Dans : *Advanced Functional Materials* 15.4 (2005), page(s): 575–581. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400315 (cf. p. 59).

[342] Rafal Z. Rogowski et al. « Solution Processing of Semiconducting Organic Molecules for Tailored Charge Transport Properties ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.23 (2011), page(s): 11758–11762. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp201219h (cf. p. 59, 60).

[343] Jaeyoung Jang et al. « Highly Crystalline Soluble Acene Crystal Arrays for Organic Transistors : Mechanism of Crystal Growth During Dip-Coating ». Dans : *Advanced Functional Materials* 22.5 (2012), page(s): 1005–1014. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201102284 (cf. p. 59).

[344] Jiaxing Huang et al. « Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting ». Dans : *Nat Mater* 4.12 (déc. 2005), page(s): 896–900. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1517 (cf. p. 59).

[345] Cosmin Farcau et al. « Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates ». Dans : *ACS Nano* 4.12 (2010), page(s): 7275–7282. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn102128w (cf. p. 59, 63).

[346] Jiaxing Huang et al. « A General Method for Assembling Single Colloidal Particle Lines ». Dans : *Nano Letters* 6.3 (2006), page(s): 524–529. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl060235u (cf. p. 60).

[347] Yasushi Mino, Satoshi Watanabe et Minoru T. Miyahara. « Fabrication of Colloidal Grid Network by Two-Step Convective Self-Assembly ». Dans : *Langmuir* 27.9 (2011), page(s): 5290–5295. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la200515w (cf. p. 60).

[348] Moniraj Ghosh, Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. « Spontaneous Pattern Formation by Dip Coating of Colloidal Suspensions on Homogeneous Surfaces ». Dans : *Langmuir* 23.4 (2007), page(s): 2180–2183. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la062150e (cf. p. 61, 205).

[349] J. Alex Lee et al. « Geometric Model Describing the Banded Morphology of Particle Films Formed by Convective Assembly ». Dans : *ChemPhysChem* 10.12 (2009), page(s): 2116–2122. URL : http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200900127 (cf. p. 61, 205).

[350] E. Rio et al. « Moving Contact Lines of a Colloidal Suspension in the Presence of Drying ». Dans : *Langmuir* 22.7 (2006), page(s): 3186–3191. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la052989e (cf. p. 61).

[351] Sang Hyuk Im, Mun Ho Kim et O Ok Park. « Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped at a Tilted Angle into a Colloidal Suspension ». Dans : *Chemistry of Materials* 15.9 (2003), page(s): 1797–1802. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm021793m (cf. p. 61).

[352] Laurent Malaquin et al. « Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly ». Dans : *Langmuir* 23.23 (2007), page(s): 11513–11521. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la700852c (cf. p. 61, 63, 216).

[353] Maryna I. Bodnarchuk et al. « Energetic and Entropic Contributions to Self-Assembly of Binary Nanocrystal Superlattices : Temperature as the Structure-Directing Factor ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.34 (2010), page(s): 11967–11977. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja103083q (cf. p. 62).

[354] Wiel H. Evers et al. « Entropy-Driven Formation of Binary Semiconductor-Nanocrystal Superlattices ». Dans : *Nano Letters* 10.10 (2010), page(s): 4235–4241. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102705p (cf. p. 63).

[355] Philip Born et al. « Crystallization Mechanisms in Convective Particle Assembly ». Dans : *Langmuir* 28.22 (2012), page(s): 8300–8308. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la2048618 (cf. p. 63).

[356] Suresh Narayanan, Jin Wang et Xiao-Min Lin. « Dynamical Self-Assembly of Nanocrystal Superlattices during Colloidal Droplet Evaporation by *in situ* Small Angle X-Ray Scattering ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 93 (13 2004), page(s): 135503. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.135503 (cf. p. 63, 65).

[357] Sabrina Disch et al. « Shape Induced Symmetry in Self-Assembled Mesocrystals of Iron Oxide Nanocubes ». Dans : *Nano Letters* 11.4 (2011), page(s): 1651–1656. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200126v (cf. p. 63, 373).

[358] Franz X. Redl et al. « Magnetic, Electronic, and Structural Characterization of Nonstoichiometric Iron Oxides at the Nanoscale ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 126.44 (2004). PMID : 15521779, page(s): 14583–14599. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja046808r (cf. p. 64).

[359] Victor F. Puntes, Kannan M. Krishnan et A. Paul Alivisatos. « Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control : The Case of Cobalt ». Dans : *Science* 291.5511 (2001), page(s): 2115–2117. URL : http://www.sciencemag.org/content/291/5511/2115.abstract (cf. p. 64).

[360] Roel P. A. Dullens et al. « Shape-Induced Frustration of Hexagonal Order in Polyhedral Colloids ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 96 (2 2006), page(s): 028304. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.028304 (cf. p. 65).

[361] S. Coe-Sullivan et al. « Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting ». Dans : *Advanced Functional Materials* 15.7 (2005), page(s): 1117–1124. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400468 (cf. p. 65).

[362] Víctor Canalejas-Tejero et al. « Qualitative and Quantitative Analysis of Crystallographic Defects Present in 2D Colloidal Sphere Arrays ». Dans : *Langmuir* 28.1 (2012), page(s): 161–167. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la203160d (cf. p. 65, 229).

[363] C. B. Murray et al. « Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices ». Dans : *IBM Journal of Research and Development* 45.1 (2001), page(s): 47 –56 (cf. p. 65).

[364] Yadong Yin et A. Paul Alivisatos. « Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface ». Dans : *Nature* 437.7059 (sept. 2005), page(s): 664–670. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature04165 (cf. p. 65, 211).

[365] Jacek K. Stolarczyk, Swapankumar Ghosh et Dermot F. Brougham. « Controlled Growth of Nanoparticle Clusters through Competitive Stabilizer Desorption ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 48.1 (2009), page(s): 175–178. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200803895 (cf. p. 65).

[366] Takuya Harada et T. Alan Hatton. « Formation of Highly Ordered Rectangular Nanoparticle Superlattices by the Cooperative Self-Assembly of Nanoparticles and Fatty Molecules ». Dans : *Langmuir* 25.11 (2009), page(s): 6407–6412. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la900013r (cf. p. 65).

[367] Elena V. Shevchenko et al. « Structural diversity in binary nanoparticle superlattices ». Dans : *Nature* 439.7072 (jan. 2006), page(s): 55–59. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature04414 (cf. p. 65).

[368] Jinbo He et al. « Diffusion and Filtration Properties of Self-Assembled Gold Nanocrystal Membranes ». Dans : *Nano Letters* 11.6 (2011), page(s): 2430–2435. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200841a (cf. p. 65).

[369] Tim Still, Peter J. Yunker et Arjun G. Yodh. « Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops ». Dans : *Langmuir* 28.11 (2012), page(s): 4984–4988. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la204928m (cf. p. 65).

[370] Dmitry Baranov et al. « Assembly of Colloidal Semiconductor Nanorods in Solution by Depletion Attraction ». Dans : *Nano Letters* 10.2 (2010). PMID : 20104878, page(s): 743–749. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl903946n (cf. p. 65).

Chapitre 2

Propriétés de magnéto-transport de nano-objet(s) magnétique(s)

Dans ce chapitre, nous dépeindrons brièvement les différents mécanismes qui entrent en jeu lors du transport électronique au sein de nano-objets, et plus particulièrement pour des matériaux magnétiques stabilisés par des barrières organiques isolantes. Nous rappellerons le mécanisme de l'effet tunnel qui se manifeste au sein de jonctions métal-isolant-métal, à la base de la majorité des effets présentés ultérieurement. Nous décrirons ensuite le régime de blocage de Coulomb pour un nano-objet unique, puis pour des assemblées 1D, 2D ou 3D. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux différents mécanismes de transport mis en jeu au sein de réseaux de nano-objets magnétiques, ainsi que l'état de l'art du transport de charges dans des composés à transition de spin. Enfin, nous clôturerons ce chapitre par un état de l'art des propriétés de magnéto-transport de nano-objets magnétiques en nous focalisant plus particulièrement sur ceux qui utilisent des barrières tunnel organiques.

2.1 Propriétés de transport de nano-objet(s)

2.1.1 Jonctions métal-isolant-métal

L'effet tunnel permet à des particules comme les électrons de passer d'un site faiblement couplé à un autre. Par exemple dans le cas d'un réseau de nano-objets métalliques et/ou magnétiques enrobés par des ligands organiques, intrinsèquement isolants (avec une constante diélectrique ε_r), chaque site représente un nano-objet faiblement couplé à ses voisins séparé par une barrière tunnel. Lorsque un tel réseau est polarisé électriquement par deux électrodes, les électrons peuvent passer par effet tunnel (sous certaines conditions) à travers les ligands interdigités des nano-objets voisins. Le comportement des électrons face aux ligands isolants (modélisé par une barrière de potentiel) est bien décrit par la mécanique quantique.

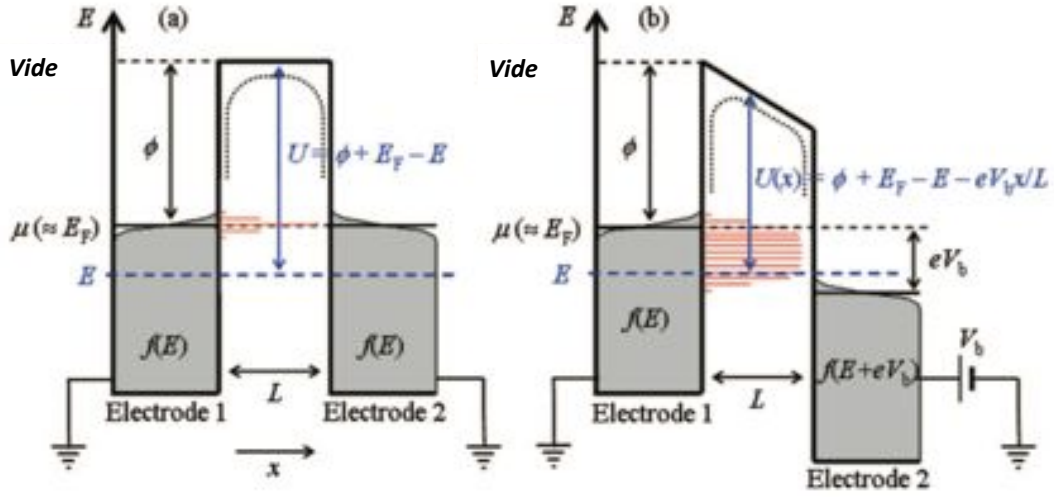


FIGURE 2.1 – *Diagrammes d'energies pour une jonction tunnel composée de deux électrodes polarisées électriquement à* ***a)*** $V_b = 0\ V$ *et* ***b)*** $V_b > 0$. *Les lignes rouges représentent les états d'énergies accessibles pour un événement tunnel de l'électrode 1 à 2. Les lignes en pointillés montrent l'effet des forces d'attraction de charges "image" sur le potentiel des barrières. Adapté de [371]*

L'effet tunnel est un processus élastique, c'est-à-dire que les énergies avant et après que l'électron ait traversé la barrière de potentiel par effet tunnel sont égales. D'après le principe d'exclusion de Pauli, un tel électron qui provient par exemple d'un état d'énergie occupé de l'électrode de gauche, ne peut occuper qu'un état d'énergie vide (sans électrons) de celle de droite. Or, la probabilité de trouver un état d'énergie occupé au sein d'une électrode métallique, est donnée par la distribution de Fermi-Dirac,

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu)/K_B T}}$$

où μ est le potentiel chimique. A température nulle (0 K), la distribution de Fermi-Dirac devient une fonction créneau et μ représente le plus haut état en énergie occupé de l'électrode, communément appelé énergie de Fermi (E_F). Par conséquent, la probabilité combinée de trouver un état d'énergie E occupé et vide respectivement dans les électrodes de gauche et droite, est donnée par $f(E) \times [1 - f(E)]$ pour deux électrodes identiques. Lorsqu'un potentiel positif ($V_b > 0$) est appliqué à une électrode, son potentiel chimique est déplacé de $\mu - eV_b$. L'expression de Fermi-dirac s'exprime maintenant comme

$$\frac{1}{1 + e^{[E-(\mu-eV_b)]/K_B T}} = \frac{1}{1 + e^{[(E+eV_b)-\mu]/K_B T}} = f(E + eV_b)$$

La probabilité de trouver un état occupé et vide dans les deux électrodes vaut maintenant $f(E) \times [1 - f(E + V_b)]$. Les électrons qui passent par effet tunnel rencontrent une énergie

de barrière U dont la hauteur, pour $V_b = 0$, est donnée par $U = \Phi + E_F - E$ où U représente le travail de sortie alors que Φ est défini comme la différence entre le niveau de Fermi et celui du vide (voir figure 2.1). Pour $V_b > 0$, la hauteur de barrière à une distance x à l'intérieur de celle-ci varie linéairement avec la distance x tel que $U(x) = \Phi + E_F - E - eV_b\, x/s$. On note que U retrouve les bonnes hauteurs de barrières pour $x = 0$ et s, où s est la largeur de la barrière. Lorsqu'un électron qui vient de la gauche arrive à proximité de l'électrode de droite, il polarise la surface de cette dernière en créant une charge image de signe opposé, attirant ainsi l'électron. Dans une jonction tunnel, les charges images créent elles-mêmes d'autres charges images dans l'autre électrode. Par conséquent un électron est affecté par la somme de toutes les forces d'attractions des charges images. Simmons a discuté en détails l'influence de ces multiples forces d'attractions, sur la forme de la barrière de potentiel entre les deux électrodes. Il a notamment montré que la hauteur et la largeur de la barrière de potentiel sont réduites. Il définit le potentiel image résultant comme

$$U_{image} = -1.15\frac{e^2 ln(2) L}{16\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 x(L-x)}$$

où ε_0 est la permittivité du vide. La barrière de potentiel modifiée a pour expression

$$U(x) = \Phi + E_F - E - \frac{eV_b x}{L} - 1.15\frac{e^2 ln(2) L}{16\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 x(L-x)}$$

En première approximation, on peut remplacer la hauteur de barrière par une valeur moyenne :

$$\bar{U} = \frac{1}{s}\int_0^s U(x)\,\mathrm{d}x$$

A température ambiante, les fluctuations thermiques de l'énergie des électrons sont de l'ordre de 25 meV. On notera que cette valeur est plus basse que la plupart des hauteurs de barrières obtenues expérimentalement grâce aux ligands. Par conséquent, si la température ou la tension ne sont pas assez élevées, il n'y a a aucun courant à travers la jonction. Cependant les électrons ont une probabilité de transmission (noté $\mid T^2 \mid$) non nulle de passer à travers la barrière de potentiel par effet tunnel (de gauche à droite comme de droite à gauche). La probabilité étant la même, le courant total est finalement nul. Dans le cas de barrières épaisses la transmission tunnel décroît exponentiellement lorsque la largeur (notée s) augmente : $\mid T^2 \mid \approx e^{-2\kappa s}$ où κ est la constante de décroissance qui dépend de la hauteur de barrière :

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\bar{U}}}{\hbar}$$

où m est la masse de l'électron et $\hbar = h/2\pi$ la constante réduite de Planck. Le taux

d'événement tunnel, de l'électrode gauche vers l'électrode de droite pour une énergie E, peut être obtenue en utilisant la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{g\to d}(E) = 2\frac{2\pi}{\hbar}\rho(E)\rho(E+eV_b) \mid T(E)^2 \mid f(E)\,[1-f(E+eV_b)]$$

où ρ représente la densité d'état des électrodes alors que le facteur 2 provient de la dégénérescence d'état de spin des électrons. Si on intègre sur toutes les énergies, et que l'on soustrait $\Gamma_{g\to d} - \Gamma_{d\to g} = \Gamma_{total}$ on remonte ainsi au courant qui traverse la jonction tunnel. En effet $I = e\Gamma$:

$$I = \frac{4\pi}{\hbar}\int_0^{+\infty} \rho(E)\rho(E+eV_b) \mid T(E)^2 \mid [f(E)-f(E+eV_b)]\ \mathrm{d}E$$

A faible valeur de tension appliquée et à température ambiante, $eV_b \ll E_F$. Par conséquent, les niveaux d'énergies proches du niveau de Fermi dominent les événements tunnels. L'expression donnant le courant peut être simplifiée si l'on considère que la densité d'état et la transmission tunnel sont approximativement égales à celles au niveau de Fermi :

$$I \approx \frac{g_0}{e}\int_0^{+\infty} [f(E)-f(E+eV_b)]\ \mathrm{d}E$$

avec

$$g_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar}\rho(E_F)^2 \mid T(E_F)^2 \mid$$

L'intégrale est à présent solvable analytiquement et vaut eV_b. L'expression du courant tunnel à faible tension a donc pour expression : $I = g_0 V_b$. Le courant est proportionnel au taux de transmission tunnel ($\mid T(E)^2 \mid$) qui vaut environ $exp(-2\kappa s) = exp(-\beta s)$ avec $\beta = 2\kappa \approx 0.22\ nm$ pour des électrodes d'or. On note que g_0 ne dépend pas de la température et que pour de fortes tensions de polarisation, la déformation de la barrière doit être prise en compte, car elle modifie de manière significative le taux de transmission tunnel. Lorsqu'on tient compte de cette déformation, on obtient une expression du courant tunnel qui dépend exponentiellement de la tension de polarisation appliquée.

$$I(V_b) \propto e^{(-2\phi/\xi)} \sinh\left(\frac{eV_b}{2\xi}\right)$$

où $\xi = \phi/\kappa_0 s$ et $\kappa_0 = \sqrt{2m\phi/\hbar}$ est la constante de décroissance à faible tension de polarisation. Les détails des calculs peuvent être trouvés dans la revue suivante [371].

2.1.2 Double junction tunnel : Blocage de Coulomb

Théorie dans le cas d'un nano-objet unique

Nous allons définir à présent le phénomène de blocage de Coulomb qui apparait lors des mesures de transport de nano-objets entourés de barrières tunnel (le lecteur peut trouver une description plus détaillée ici [372, 373, 20]). Afin d'illustrer ce phénomène, nous examinons le cas idéal d'un nano-objet unique métallique, placé entre deux électrodes métalliques (réservoir d'électrons) et séparées par une barrière isolante (organique ou inorganique). Une telle structure est représentée sur la figure 2.2 **a)**. Le blocage de Coulomb est une combinaison de propriétés classiques et quantiques : pour voir un courant circuler dans ce système élémentaire, il est nécessaire de charger le nano-objet grâce à une tension de polarisation. L'aspect classique décrit alors l'énergie coulombienne apporté au conducteur comme étant E_C, également appelée l'énergie de charge. Les barrières tunnel possèdent un caractère dual, et peuvent à ce titre être modélisées à la fois comme une capacité (avant l'événement tunnel) et comme une résistance (pendant l'événement tunnel) [374]. Une telle structure peut donc être représentée par un schéma électrique classique (voir figure 2.2 **b)**), ou encore par une représentation des profils d'énergie (voir figure 2.2 **c)**).

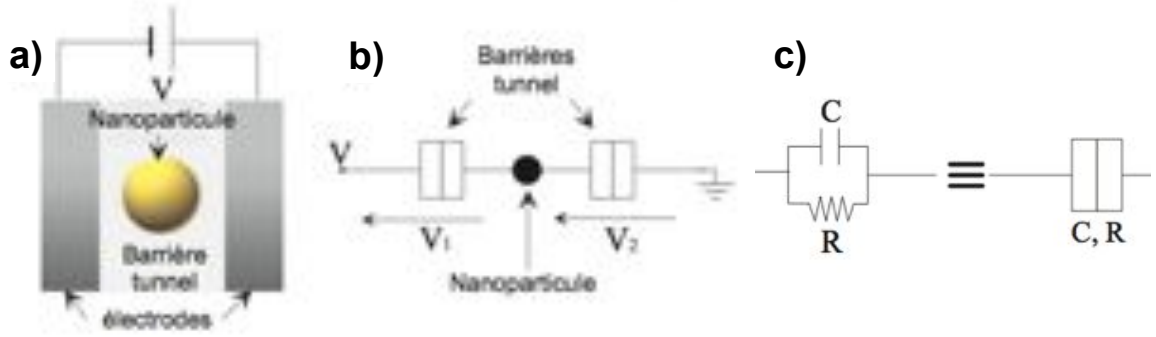


FIGURE 2.2 – *Double jonction tunnel.*
***a)** Représentation schématique du système le plus simple pouvant présenter du blocage de Coulomb. **b)** Réprésentation "classique" par un schéma électrique du système. **c)** Représentation électrique d'une simple barrière tunnel et de son caractère dual (capacité et résistance). Issu de [20]*

La première condition pour observer du blocage de Coulomb est que l'agitation thermique ne doit pas induire de fluctuations de charge. Cela signifie que l'énergie de charge associée à l'entrée ou à la sortie d'un électron du nano-objet doit être plus grande que l'énergie thermique. L'énergie d'un électron dans un nano-objet peut être représentée entièrement comme une énergie de chargement électrostatique, en modélisant le nano-objet

par une capacité totale, C_Σ, qui ne dépend que de la géométrie de ce dernier. Nous pouvons alors écrire :

$$K_B T << \frac{e^2}{2C_\Sigma} << E_C$$

Cette relation fixe une limite pour la température à laquelle nous pouvons observer expérimentalement des effets mono-électroniques dans un nano-objet de taille donnée. Plus ce dernier est petit, plus la température de travail permettant d'observer ces phénomènes est grande. Ainsi, pour voir ces effets à 300 K, il faut avoir un nano-objet avec une énergie de chargement bien supérieure à 26 meV et donc une capacité totale beaucoup plus faible que 3 aF. Afin de donner un ordre de grandeur, cette capacité totale pour un îlot sphérique de silicium correspond à un rayon plus petit que 2 nm (avec $C_\Sigma = C_{sphère} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r \mathrm{r}$).
La deuxième condition pour observer du blocage de Coulomb est relative à la localisation des électrons soit d'un côté soit de l'autre de la barrière tunnel. D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg, l'énergie et le temps qui caractérisent un système ne peuvent pas être connus au même moment avec une bonne précision :

$$\Delta t.\Delta E > h \Longrightarrow (R_{Tunnel}.C).\frac{e^2}{C} > h \Longrightarrow R_{Tunnel} > \frac{h}{e^2} \approx 25.9\ k\Omega$$

Ces deux conditions se traduisent par des contraintes précises en termes de géométrie du nano-objet et de la barrière tunnel, ainsi que de température de travail. Finalement, les propriétés de transport d'un système présentant un effet de blocage de Coulomb sont fortement dépendantes des caractéristiques physiques du système (capacités, résistances, charge d'environnement, symétries du système, ...). L'observation et la compréhension de ces propriétés sont d'une grande importance afin de remonter par des calculs simples aux paramètres physiques du système et d'obtenir des simulations des caractéristiques de transport.

Lorsque les conditions expérimentales sont réunies, le blocage de Coulomb peut être mis en évidence au sein d'une structure au travers des caractéristiques courant-tension (I (V)). Il est alors possible de faire circuler un courant, dans le régime de blocage de Coulomb seulement si :

$$eV \geq E_C, \qquad eV \geq K_B T$$

Si les deux conditions ci-dessus ne sont satisfaites, alors aucun courant ne circule entre les électrodes. Ce sont à ces deux conditions réunies que nous nous réfèrerons par la suite pour désigner le régime de blocage de Coulomb. On observe un gap dans la caractéristique I (V) : le courant est nul tant que ta tension V est inférieure à E_C. On peut alors définir une tension seuil V_{th} qui est la limite entre le régime dit « bloqué » (régime de blocage

de Coulomb) et le régime de conduction qui a pour valeur :

$$V_{th} = E_C = \frac{e}{[max(C_1, C_2)]}$$

Dès que la tension appliquée est égale à V_{th} un électron venant de l'électrode possède assez d'énergie pour vaincre la répulsion coulombienne et ainsi charger le nano-objet. Le blocage de Coulomb a donc pour effet de décaler la caractéristique ohmique vers les hautes tensions. Pour autant, les autres électrons restent bloqués tant que ce dernier n'a pas quitté le nano-objet vers l'autre électrode. Si la tension est augmentée, on peut atteindre une énergie suffisante pour ajouter deux électrons et ainsi de suite. Des simulations de telles caractéristiques I (V) pour un système idéalisé ($C_1 = C_2$ et $R_1 = R_2$) est représenté sur la figure 2.3. Typiquement, les caractéristiques I (V) présentent une zone où le courant est nul, appelée zone de blocage, puis différentes marches de Coulomb, qui correspondent respectivement à un courant à un électron, deux, etc... La charge totale du nano-objet est la somme de la charge apportée par les n électrons supplémentaires et de celle de l'environnement [375] :

$$Q = -ne + Q_0$$

avec e, la valeur absolue de la charge de l'électron et Q_0 la charge d'environnement. Cette dernière peut prendre des valeurs non entières, et est intrinsèque à tout dispositif de mesure et son environnement électrostatique associé. Cependant, ces faibles variations de charges ne sont détectées que pour des systèmes présentant du blocage de Coulomb qui deviennent de fait extrêmement sensibles. Une conséquence directe est que Q_0 est modifiée lors de cycles cryogéniques ou lorsqu'une tension suffisamment élevée est appliquée (typiquement quelques centaines millivolts). Dans ces conditions, un défaut peut être chargé ou déchargé à proximité du nano-objet, modifiant de fait le champ électrostatique ressenti par le nano-objet et donc les propriétés de transport. Ce phénomène, associé à des simulations numériques, constitue une preuve solide du passage des électrons au travers d'un nano-objet unique. Les marches de Coulomb visibles dans ce type de nano-structures sont habituellement mises en évidence grâce au tracé de la conductance différentielle. On notera qu'expérimentalement, les systèmes présentant un effet de blocage de Coulomb possèdent des résistances dissymétriques. En effet, la résistance des jonctions tunnel varie exponentiellement avec l'épaisseur. Par conséquent une faible variation d'épaisseur engendre une forte variation de résistance et exalte les marches de Coulomb.

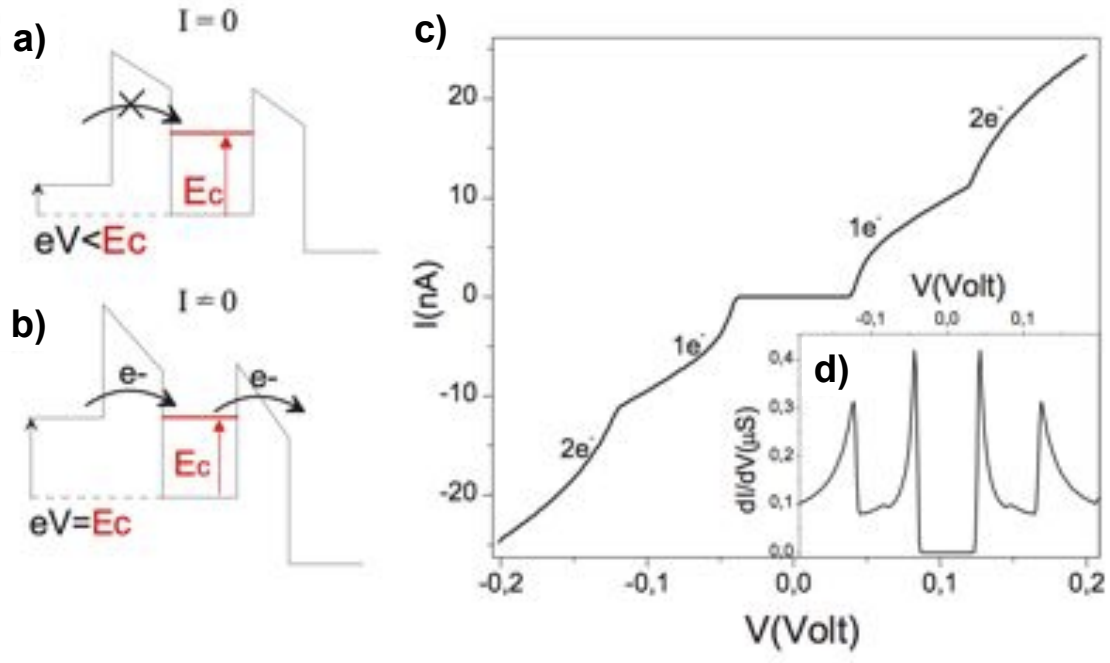


FIGURE 2.3 – *Double jonction tunnel.*
a) *et* ***b)*** *Profil en énergie du système.* ***c)*** *et* ***d)*** *Simulations des caractéristiques I (V) et de conductance différentielle dI/dV(V) en fonction de la tension. Issu de [20]*

Expérience :

A l'aide d'une pointe STM, Van Bentum et coll. ont effectué les premières observations expérimentales des marches de Coulomb sur une particule unique [376]. Dans cette expérience, la pointe STM est placée au dessus d'un film granulaire d'Al, de 3.5-4 nm d'épaisseur, qui est déposé sur une épaisse couche continue d'oxyde d'Al de 50 nm. Les deux couches sont placées au dessus d'une couche d'Al qui joue le rôle de la première électrode. Depuis, de nombreuses expériences ont été menées et à température ambiante grâce à l'utilisation de nano-électrodes en configuration planaire [377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385], par **STM** [386, 387, 388, 389, 390, 391] où encore en utilisant des méthodes électrochimiques [392, 393, 394]. Plus récemment, la technique de nanoindentation a permis de connecter des nano-objets individuels en configuration perpendiculaire (voir figure 2.4). Cette technique a permis de connecter un nano-objet unique à une ou deux électrodes ferromagnétiques [395, 375, 13]

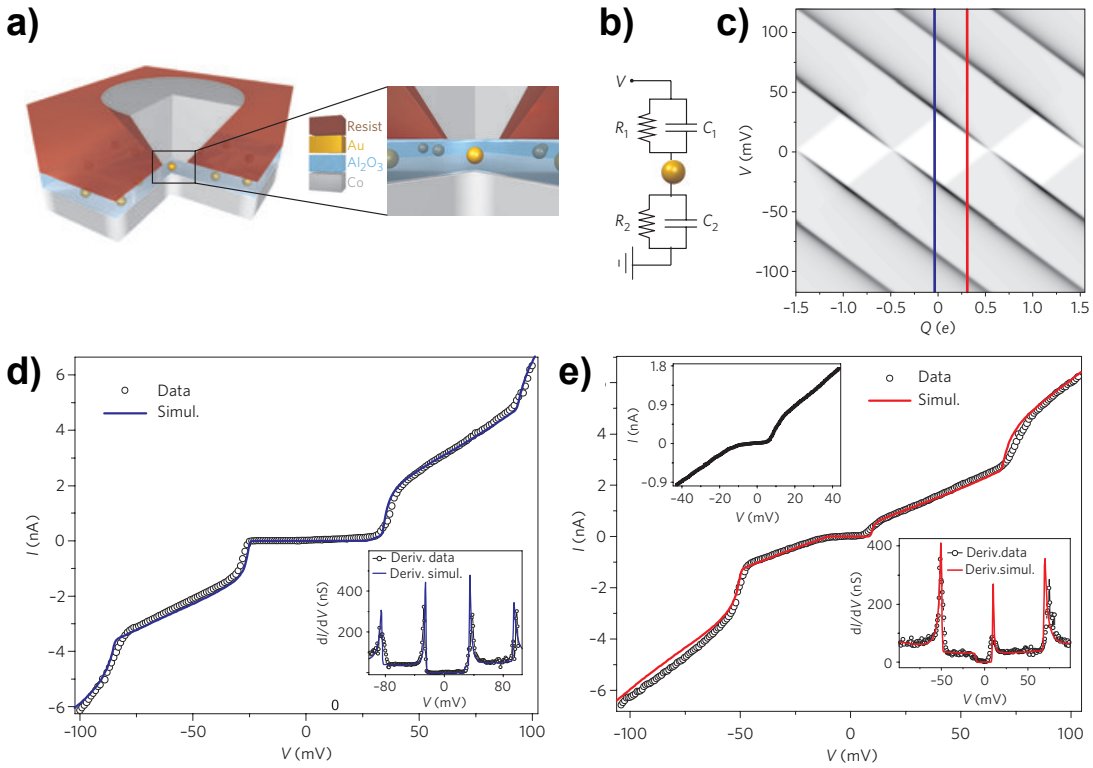


FIGURE 2.4 – *Dispositif et caractéristiques du blocage de Coulomb.*
a) *Une représentation schématique de la structure contenant une assemblée de nanoparticules 2D incorporée dans une matrice isolante et reliée à des électrodes de* ***Co*** *(en haut et en bas).* ***b)*** *Représentation électrique du modèle utilisé pour les simulations du blocage de Coulomb.* ***c)*** *Simulation de la conductance différentielle en fonction de la tension appliquée et de la charge d'environnement. La tension V calculée pour C1 = 2.50 aF, C2 = 2.70 aF, R1 « R2 et R1 + R2 ≈ 15 MΩ. L'énergie de charge est* $E_C = e^2/2(C1 + C2) = 15.4$ *meV. Les paramètres de la simulation sont extraits de la forme des caractéristiques I (V) expérimentales. L'amplitude dI / dV est représentée par une échelle de gris allant du blanc (zéro) au noir (450 ns). Leurs positions sur le diagramme sont indiquées par des lignes verticales colorées.* ***d)****,* ***e)****, Caractéristiques I-V expérimentales mesurées à T = 1,5 K (électrodes de Cu) et les simulations correspondantes obtenues avec les paramètres donnés ci-dessus. Les charges d'environnement sont respectivement Q1 = 0.070e et Q2 = 0.320e pour* ***d)*** *et* ***e)****. En insert (en bas), sont représentées les caractéristiques dI / dV - V des courbes correspondantes. L'I-V expérimentale en* ***e)*** *est obtenue après un cycle thermique de l'échantillon. L'insert supérieur montre un zoom de la caractéristique I-V expérimentale pour une faible tension. Issu de [395]*

Dans des réseaux de nano-objets

Nous venons de voir que pour un nano-objet unique, les propriétés de transport électronique dépendaient essentiellement de l'énergie de charge et donc de la température et de la taille des nano-objets. Pour des réseaux de nano-objets, il faut prendre en compte également la dimensionnalité et la taille du réseau, ou encore la nature et la quantité de désordre à l'intérieur de ce réseau.

Théorie :

La dépendance de la résistivité R d'une assemblée de nano-objets en fonction de la température peut le plus souvent être ajustée (au moins sur une certaine gamme de température), par [396] :

$$R(T) = R_0 \; exp[(T_0/T)^{\alpha}]$$

avec R_0 la résistance à haute température, T_0 la température d'activation de l'assemblée et α un exposant relié au régime de conduction du système.
Lorsque $\alpha = 1$ [26, 29, 141, 28] la conduction électrique est gouvernée par des sauts électroniques entre des états localisés thermiquement activés. Par conséquent, la température d'activation T_0 peut être directement reliée à l'énergie de charge E_C des nano-objets. Cependant, contrairement au cas précédent pour un nano-objet isolé, l'estimation de l'énergie de charge d'un réseau n'est pas aisée et requiert des méthodes de simulations numériques. Ces dernières tiennent compte de la géométrie du réseau capacitif (capacités en série et en parallèle) et donc du fait qu'une charge d'un nano-objet donné peut polariser ses voisins. Une bonne approximation analytique peut être néanmoins utilisée en ne considérant que les plus proches voisins : $E_{c_\Sigma} = e^2/2C_\Sigma$, avec C_Σ la capacité d'un nano-objet entouré de N voisins dont l'expression est [36, 397] :

$$C_\Sigma = 2N\pi\varepsilon_0\varepsilon_r ln(1 + 2r/s)$$

avec ε_r et ε_0 respectivement les constantes diélectriques des ligands organiques (≈ 2.5 [36]) et du vide. Pour analyser les caractéristiques I (V) dans le régime de blocage de Coulomb, et notamment déterminer si la conduction est caractéristique de système 1D, 2D, 3D, l'équation de Middleton et Wingreen, valable à $T = 0\ K$, peut être utilisée [398] :

$$I \propto \left(\frac{V - V_T}{V_T}\right)^{\xi}$$

où V_T est la tension seuil à dépasser pour qu'un courant s'établisse. La loi de puissance

est liée à une distribution de charge aléatoire comprise entre ± e/2, alors que ζ est relié à la dimensionnalité des chemins de conduction à travers l'assemblée. On notera que cette loi n'est valable que pour $V > V_{th}$. $\xi = 1$ et $\xi = 5/3$ ont été calculés et confirmés expérimentalement pour des assemblées de nano-objets désordonnées, respectivement en une ou deux dimensions (1D et 2D) [399]. Dans le cas d'assemblées en 3D, seules des estimations expérimentales ont été rapportées avec des valeurs plus grandes que pour le cas 2D [37]. Une revue récente a recensé les différentes valeurs expérimentales de ζ ainsi que V_{th} et discute de leurs comportement en fonction du désordre, de la température et de la tension [400]. On notera que le modèle de Middleton et Wingreen ne s'applique que pour des tensions de polarisation élevées ($V > V_{th}$) et ne considère pas les excitations de charge thermiquement activées [26]. De même, il néglige les processus qui impliquent un transfert de charge sur des distances supérieures à une distance inter-particulaire, tels que les processus de cotunneling introduit par Averin et Nazarov [401].

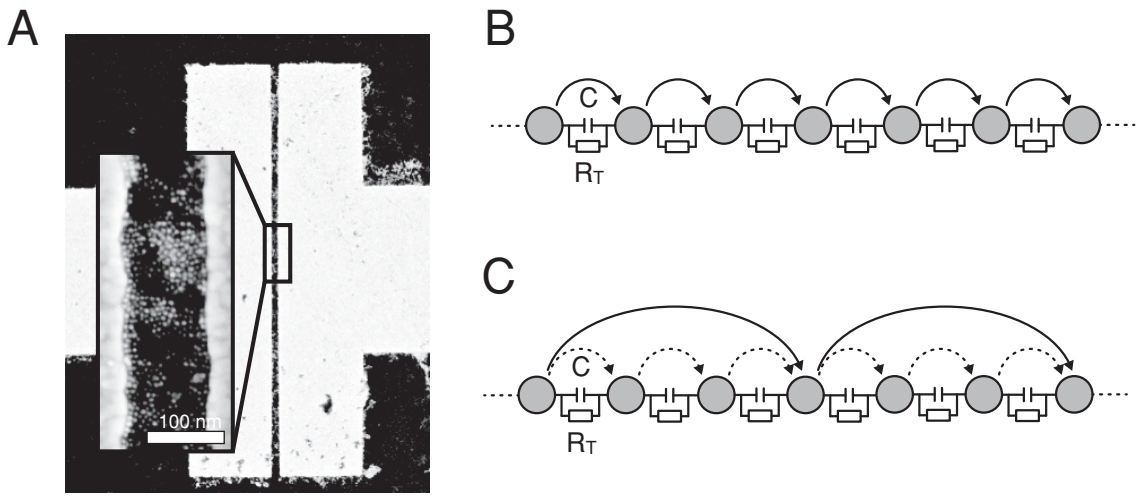


FIGURE 2.5 – *Dispositif et caractéristiques du blocage de Coulomb.*
a) *Cliché de* ***MEB*** *d'un réseau de nanoparticules en 2D avec en insert un agrandissement au niveau du nanotrench.* ***b)*** *et* ***c)*** *Schémas électriques simplifiés du réseau de nanoparticules, avec des nanoparticules d'Au (points gris), dotées d'une énergie de charge E_C (liée à la capacité* ***c)****, séparées par des molécules de résistances R_T. Le diagramme de tunnel séquentiel en* ***b)****, montre les événements tunnel entre les voisins qui est à l'origine de la conduction (représenté par de petites flèches pleines). Le diagramme du régime de cotunneling en* ***c)****, illustre comment le transfert de charges se fait à travers des sauts coordonnés (grandes flèches pleines) impliquant des événements tunnel de N_{COT} électrons (petites flèches en pointillés) à travers $N_{COT} + 1$ nanoparticules. Issu de [402]*

Le cas où $\alpha = 1/2$ est à l'heure actuelle sujet à discussion, et on dénote plusieurs théories qui proposent différentes pistes de compréhension. Celle qui nous est apparue la plus pertinente, et qui sera utilisée au cours de cette thèse, relie la présence de cet

exposant avec l'occurrence du co-tunneling entre les nano-objets. Dans ce régime, la longueur de saut de charges (r_{saut}), augmente en raison de l'optimisation de la probabilité d'événements tunnel, c'est-à-dire que r_{saut} peut s'étendre sur plusieurs distances centre-à-centre (d_{c-c}), schématisé sur la figure 2.5 **C)**[29, 141, 28]. En principe, on dénote deux types de régime de cotunneling (élastique et inélastique). Cependant, nous ne traiterons ici que du processus inélastique (CI). En effet, l'estimation des températures auxquelles du cotunneling élastique peut être observé conduit, dans le cas de nano-objets de 10 nm de diamètre, à des températures inférieures à 1 K. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à une revue récente qui traite théoriquement de ces mécanismes [25]. Dans le modèle du CI, pour de faibles tensions de polarisation, r_{saut} est défini comme [25, 403, 29] :

$$r_{saut} = r\xi(T_0/T)^{1/2}$$

où ξ correspond physiquement à la longueur de décroissance de la fonction d'onde électronique ($\xi < 2r$ pour des nano-objets faiblement couplés). La température d'activation T_0 dépend alors de l'énergie de charge E_c et ξ via l'expression [26, 29, 27] :

$$T_0 K_B = 2.8\ E_c/\xi, \qquad \text{où } E_c = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{2 \times 2N\pi\varepsilon_0\varepsilon_r ln(1+2r/s)}$$

où ε_r et ε_0 sont respectivement les constantes diélectriques des barrières isolantes (≈ 2.2 [36]) et du vide. Dans le cadre du modèle de cotunneling, les caractéristiques I (V) peuvent être modélisées dans le régime de blocage de Coulomb par [26, 404, 403] :

$$I = I_0\ V\ g^j \left[\frac{(eV)^2 + (k_B T)^2}{E_c^2}\right]^{j-1}$$

où j est le nombre de jonctions impliquées dans le processus de cotunneling, tel que $j = r_{saut}/d_{cc}$ et $V = V_b\ d_{cc}/L$ est la tension V_b appliquée par jonction, avec L l'espace entre les paires d'électrodes.

On notera que d'autres tentatives cherchant à expliquer une valeur du coefficient α en 1/2 ont été attribuées à un fort désordre structural ou de charge de l'assemblée, ou à des chemins de percolation électrique [405]. Par ailleurs, un coefficient α intermédiaire, égal à 2/3 a également été reporté par Zabet-Khosousi et coll. dans des assemblées désordonnées de nanoparticules d'Au [406], qui interprètent cette valeur comme une transition entre le régime de conduction pour α=1/2 et le régime séquentiel à plus haute température. A contrario, Houtepen et coll. ont montré que cet exposant pouvait convenir sur la totalité de la plage de température et ont proposé un modèle. Ce dernier, déduit de l'expression de ES-VRH en introduisant un terme de fluctuations de l'énergie dans le temps des états

discrets des nano-objets, permet bien de retrouver $\alpha = 2/3$ [407]. Cette divergence fait l'objet de discussions : les questions qu'elle soulève, tel que le rôle exact du désordre (structural, de charge, ou de barrière) dans ces systèmes, restent à ce jour ouvertes.

Expérimental :

Expérimentalement, les régimes séquentiel et de cotunneling ont été observés dans des réseaux métalliques (Au [26, 28, 406, 402], CoPt [141, 397] ...) et de nano-objets semi-conducteurs (PbSe [29], CdSe [27]...). Dans certains cas, la transition entre les deux régimes a été démontrée avec succès [26, 29, 28].
En effet, Kang et coll. ont récemment observé dans des assemblées de nanocristaux de PbSe, une transition en fonction de la température entre les deux mécanismes de transport décrits précédemment (voir figure 2.6 **b)** pour α=1 et en **c)** pour α=1/2). Par ailleurs, leur travail met en évidence la difficulté à extraire correctement le coefficient α des données expérimentales, ainsi qu'un décalage de la température de transition vers les hautes températures pour les nano-objets de petit diamètre (voir figure 2.6 **d)**). Cette dernière dépend également de la nature des nano-objets (nanocristaux semi-conducteurs, matériaux amorphes...) et plus particulièrement de la densité d'états en énergie associée ainsi que de la longueur de localisation (ξ) [27]. Par exemple, Yu et coll. reportent une température de transition d'environ 400 K pour des échantillons à basse de nanocristaux de CdSe (ξ = 3 nm, D= 5.4 nm) ce qui signifie que les corrélations électronique jouent un rôle important et qu'un coefficient α= 1/2 est attendu jusqu'à haute température.

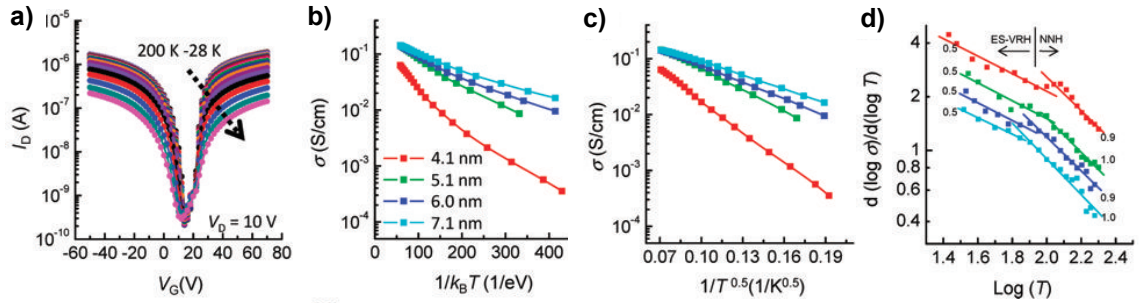


FIGURE 2.6 – *Dispositif et caractéristiques du blocage de Coulomb.*
Caractéristiques $I_D - V_G$ d'un transistor à base de nanoparticules de PbSe (7,1 nm) mesurées à différentes températures de 200 à 28 K (direction de balayage de V_G : 50 à 70 V). ***b), c)*** *Tracé semi-logarithmique de σ vs T^{-1} et vs $T^{-1/2}$ pour des films nanoparticules avec quatre jeux de tailles différentes.* ***d)*** *Courbe de d (log σ) / d (log T) vs T pour déterminer la dépendance en température de la conductivité. Issu de [29]*

De même, l'apparition des deux mécanismes de conduction dépend des échelles d'énergies caractéristiques du nano-objet (E_c, T_0) ainsi que de la conductivité inter-grain g. En

d'autres termes, pour un système de nano-objets donné, les propriétés électroniques des assemblées de nano-objets sont principalement contrôlées par les propriétés structurelles de ces derniers, à travers leur rayon (r) et la longueur de la barrière tunnel (s) pour les énergies appropriées, et à travers s pour le couplage électronique entre deux nano-objets. Pour étudier le rôle de ces principaux paramètres structuraux, Kang et coll. ont récemment rapporté des expériences sur des nanocristaux de tailles variables [29]. Ces derniers ont mis en évidence que la longueur de localisation ξ, r_{hop}, et l'énergie de charge sont proportionnellement reliées à la taille des nano-objets.

D'autre part, seulement quelques tentatives ont été réalisées dans le régime de cotunneling pour étudier les propriétés de transport de réseaux de nano-objets dont l'épaisseur de la couche de ligands qui enrobent les nano-objets est variable [28, 371]. Ces études ont montré des influences contradictoires de la longueur des molécules sur la conductivité dans le régime cotunneling. Alors que Moreira et coll. ont mis en évidence que T_0 reste constante lorsque s augmente dans un réseau de nanoparticules d'Au [28], Zabet-Khosousi et coll. ont constaté une augmentation de T_0 lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle des ligands augmente [371]. Cependant, la longueur de localisation déduite de l'analyse du modèle VRH conduit à des valeurs de ξ qui n'ont aucune signification physique ($\xi > 10$.r). Ces deux travaux soulignent donc la difficulté d'extraire quantitativement les principaux paramètres du régime de cotunneling, contrairement au cas de régime séquentiel. Il convient également de noter que, dans toutes ces expériences, les valeurs théoriques des longueurs barrières sont prises en considération. Par ailleurs, nous soulignons que l'étude de l'influence de la distance de barrière sur le transport, il est nécessaire dans ces systèmes d'avoir des nano-objets dont le diamètre reste fixe pendant que la longueur de barrière est variée, *i.e* un échange de ligands sur un même lot de nano-objets.

2.2 Propriétés de transport de composés à transition de spin

Nous terminons ce chapitre par les propriétés de transport de composés à transition de spin. Ces matériaux ne peuvent être élaborés que par la voie chimique et, de part leur complexité, réunissent divers champs de la recherche. Pour une description détaillée à leur sujet, le lecteur peut se référer à une revue récente du groupe d'A.Bousseksou [408]). De manière générale, le phénomène de transition de spin peut être observé dans des composés formés à partir d'ions de métaux de transition du groupe $3d^4$ à $3d^7$, dans une configuration géométrique octaédrique présentant de faibles déformations. De tels composés peuvent alors basculer de façon réversible et contrôlable entre un état bas-spin (BS) et un état haut-spin (HS), par diverses perturbations physiques extérieures telles que la température [39], un champ magnétique [40], une pression [41] ou une irradiation lumineuse [42, 57]. Ce phénomène implique des modifications significatives des propriétés magnétiques, structurales (volume) et optiques (couleur) entre chaque état de spin [408]. Au cours de ces dernières années, plusieurs groupes de recherche ont concentré leur attention sur les propriétés de transport de charges de tels composés en raison de leur grand intérêt pour les applications en nano-électronique et spintronique, [50, 51, 48, 59, 56, 54, 57, 49, 55, 53, 52, 409].

La mise en évidence expérimentale de ces transitions a majoritairement été rapportée par le biais de mesures de susceptibilité magnétique sous ces différentes excitations. Cependant, l'équipe de A. Bousseksou, en utilisant des mesures de conductivité macroscopiques en courant continu, a montré récemment pour la première fois, une dépendance claire de la conductivité électrique de poudres de composés à base de Fe(II) (les plus répandus et les plus étudiés à ce jour) en fonction de l'état de spin [54].

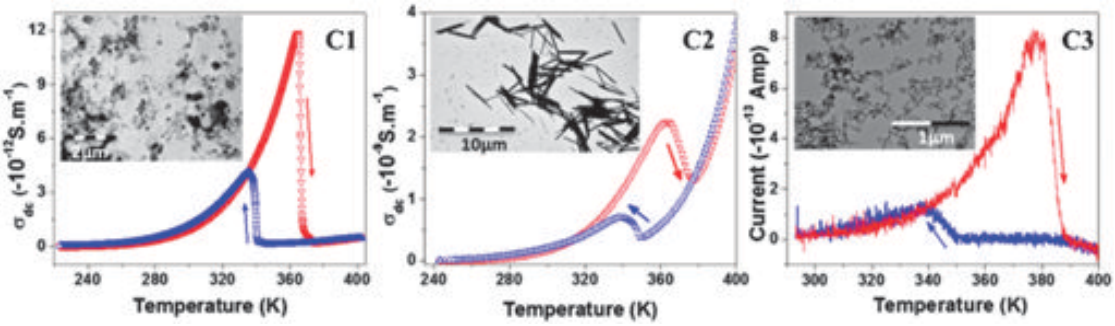


FIGURE 2.7 – *Influence de la température sur la conductivité électrique (en DC) de composés moléculaires à transition de spin*
C1 (à gauche) et C2 (au centre), pour les cycles de chauffage (en rouge) et de refroidissement (en bleu). Pour C3 (à droite), est présentée une caractéristique I(T) car la conductivité n'a pas pu être déterminée avec précision. En insert des images de ***MET*** *représentatives des échantillons. Issu de [54].*

En effet, une augmentation de la conductivité de trois poudres de nano-objets (voir figure 2.7), qui différent par leurs tailles et par leurs formes, a été clairement mise en évidence (jusqu'à deux ordres de grandeur) lors de la transition de l'état HS vers l'état BS dûe à une énergie d'activation de barrière plus faible dans cet état. Comme ces composés possèdent à la fois un grand volume et n'ont pas de surfactant à leur surface, le mécanisme de transport se fait probablement par un saut de charge intra-particule activé par la température [54]. Par conséquent, comme la distance de saut est agrandie dans l'état HS à cause de l'augmentation de volume de la nanoparticule, il semble naturel que la conductance chute fortement pour ces échantillons. Ces expériences mettent également à jour l'influence des conditions de synthèse qui modifient d'une part la structure des nano-objets synthétisés (nombre de défauts de structure et effet de joints de grains) et d'autre part les propriétés de transport de charges pouvant même aller (selon la température et la pression de travail) jusqu'à l'inversion de l'état de spin le plus conducteur.
Le groupe de H.Van der Zant [56] a récemment adressé électriquement et à température ambiante, une nanoparticule de composés moléculaires à transition de spin de même nature que ceux du groupe précédent, mais dont le diamètre est de 11 ± 5 nm (voir figure 2.8 **a)**) [410, 411]. Les nanoparticules sont déposées grâce à une méthode de dépôt par μ-contact printing sur des électrodes séparées de 5 à 10 nm et pour deux largeurs différentes ($1\mu m$ ou 100 nm). Dans leur cas, le mécanisme de transport de charges se fait par effet tunnel séquentiel à travers une nanoparticule unique, comme le prouve la périodicité des pics de conductance des caractéristiques I(V) mesurées à basse température pour des tensions de l'ordre de 0.4 V (figure 2.8 **b)**). Ces derniers ont réussi à observer expérimentalement un état HS plus conducteur que l'état BS jusqu'à température ambiante, comme on peut le voir sur la figure 2.8 **c)** où des cycles en température de la conductance

pour les deux largeurs d'électrodes sont présentés. On notera que les cycles ne sont pas parfaitement fermés (**i.e** la conductance ne retrouve pas son état originel lors du refroidissement), ce qui ne correspond pas aux mesures habituelle de susceptibilité magnétique sur ces composés [410]. En effet, d'autres échantillons (présentés en SI [56]) ont montré une irréversibilité plus prononcée, dont l'origine pourrait être dû, d'après les auteurs, à une détérioration du composé ou a une perte de surfactants et/ou de solvant lors des cycles cryogéniques et/ou de tensions. Egalement, ils invoquent la possibilité que la nanoparticule tourne lors du basculement magnéto-mécanique. L'hypothèse la plus probable qu'ils retiennent, concernant le mécanisme de transport des résultats précédents (figure 2.8), est qu'il reste dominé par les barrières tunnel jusqu'à température ambiante. Ainsi, comme la longueur de liaison Fe-N augmente de 0.2 Å au moment de la transition vers l'état HS, le volume du composé dans l'état HS est plus important que dans l'état BS [412]. En considérant le mécanisme de transport tunnel évoqué précédemment, l'augmentation de la taille de la nanoparticule pourrait donc réduire la taille des barrières [56], et par conséquent conduire à une augmentation de la conductance dans l'état HS. Comme le montre la figure 2.8 **d)**, la transition a pu être induite via la tension pour deux température fixée (10 K et 340 K respectivement pour des gap d'électrodes de 10 μm et 100 nm). Le mécanisme de cette transition nécessite cependant plus d'investigations (grâce à une grille ou un champ magnétique) pour être réellement sûr que c'est bien la tension qui pilote directement l'état de spin et non pas un échauffement local [56].

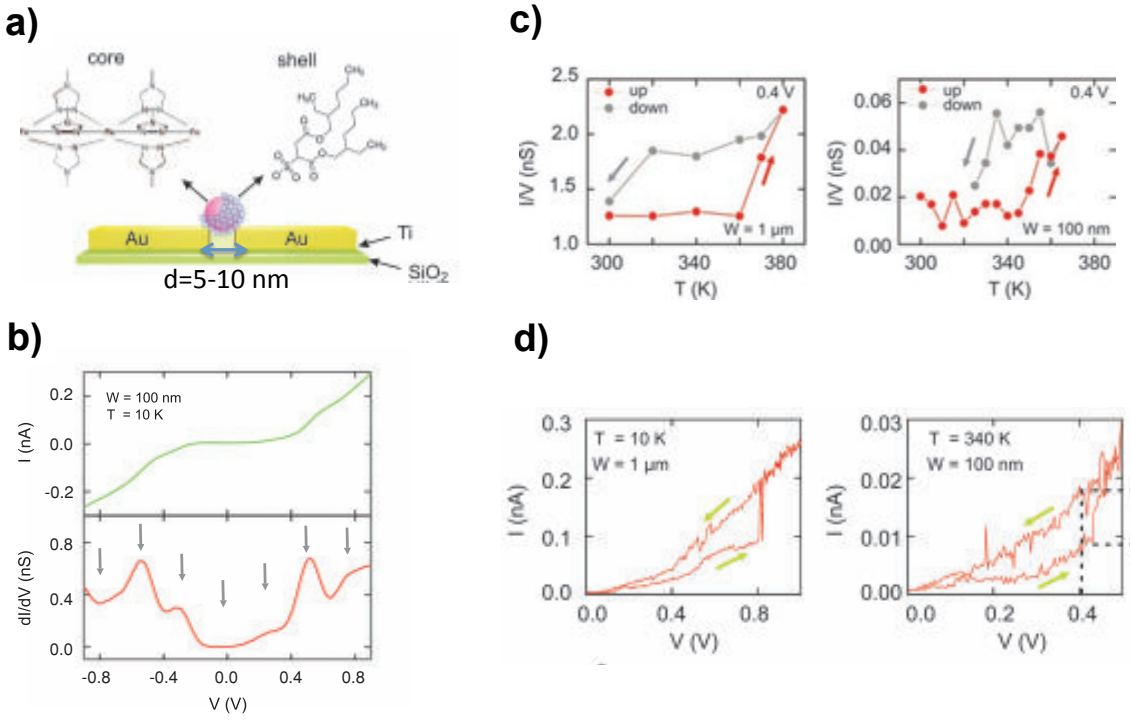


FIGURE 2.8 – *Adressage électrique à température ambiante d'un système bistable moléculaire à transition de spin*
a) *Schéma (en vue de côté) de la géométrie du dispositif où une ou plusieurs nanoparticules (np) sont placées au-dessus d'électrodes séparées d'une distance entre 5 et 10 nm. La distance latérale des électrodes vaut 100 nm ou 1 µm.* ***b)*** *En haut : caractéristique I (V) d'un dispositif de 100 nm mesurée à 10 K. Les marches de Coulomb périodiquement espacées indiquent que le transport de charges se fait via une seule np. En bas : la dérivée première (dI / dV) du courant. Les flèches grises sont espacées de 240 mV.* ***c)*** *Conductance (I / V) en fonction de la température pour un dispositif d'électrodes de 1 µm et 100 nm de côté respectivement à gauche et à droite. Chaque point représente la moyenne de la conductance pour V=0.4 V moyenné sur 30 caractéristiques courant-tension.* ***d)*** *Caractéristiques courant-tension d'un dispositif d'électrode de 1 µm (10 K) et de 100 nm de largeur à 340 K respectivement à gauche et à droite. Issu de [56]*

Ces deux seules études expérimentales de la littérature, focalisées sur le transport de charges dans des composés à transition de spin et les questions qu'elles ont ouvertes, mettent en évidence un manque de connaissance notamment des porteurs de charges au sein de tels composés, mais aussi du mécanismes de transport (en fonction de la température, de la pression, en présence de surfactants).

2.3 Magnétorésistance

Nous nous intéressons dans cette partie aux propriétés de transport sous champ magnétique dans des réseaux de nanoparticules, et plus particulièrement, aux propriétés

magnétorésistives. Dans un premier temps, nous décrirons les effets de magnétorésistance (MR) tunnel, découverte pour des jonctions tunnel magnétiques. Dans une seconde partie, nous traiterons d'effets magnéto-résistifs propres aux assemblées de nanoparticules.

2.3.1 TMR

Pour expliquer les mécanismes qui entrent en jeu dans la magnétorésistance tunnel (TMR), nous présentons, en premier lieu, le cas des jonctions tunnels magnétiques.

Polarisation de spin :

Dans un premier temps, il est pertinent de rappeler une notion fondamentale de l'électronique de spin : la polarisation de spin. La figure 2.9 décrit schématiquement la structure électronique de métaux de transitions 3d, où les densités d'états au niveau de Fermi pour les électrons de la couche s et d sont notées respectivement $n_\sigma s\ (E_F)$ et $n_\sigma d\ (E_F)$, avec $\sigma = \uparrow, \downarrow$ représentant l'orientation de spin de l'électron.

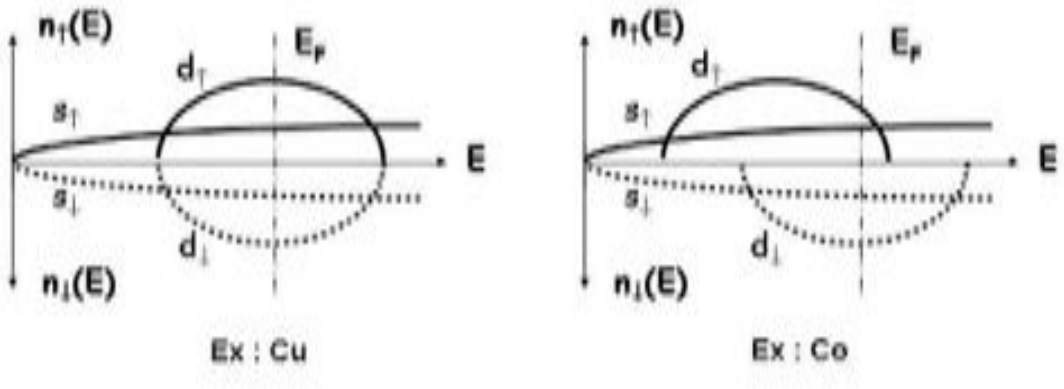


FIGURE 2.9 – *Schéma représentatif de bandes d'énergie dans un métal de transition 3d : cas d'un matériau non magnétique (Cu à gauche) et d'un matériau ferromagnétique (**Co** à droite). Issu de [63]*

Dans le cas d'un métal de transition non magnétique (par exemple le cuivre), les bandes s et d sont symétriques, c'est-à-dire qu'il y a autant d'électrons "up" et "down" dans les couches s et d. En d'autres termes, $n_\uparrow$s $(E_F) = n_\downarrow$s (E_F) et $n_\uparrow\ d\ (E_F) = n_\downarrow\ d\ (E_F)$. Par contre, dans le cas de métaux de transition ferromagnétiques (comme le cobalt), $n_\uparrow\ s(E_F) = n_\downarrow\ s\ (E_F)$ mais $n_\uparrow\ d\ (E_F) \neq n_\downarrow\ d\ (E_F)$. Il y a donc un type de porteur (up ou down) majoritaire. On introduit alors la polarisation de spin P :

$$P = (n_\uparrow - n_\downarrow)/(n_\uparrow + n_\downarrow)$$

Les valeurs mesurées de P pour le **Ni**, **Co**, **Fe** , $Ni_{80}Fe_{20}$, et $Co_{50}Fe_{50}$ sont respectivement de 31 %, 42 %, 45 %, 45 % et 50 % [413]. D'après l'expression précédente de la polarisation, les matériaux non magnétiques présentent une polarisation de spin nulle, alors que pour les demi-métaux (comme CrO_2 ou $La_{2/3}S_{1/3}MnO_3$, par exemple), qui ne possèdent qu'un seul type de porteur au niveau de Fermi, P sera de 100 %. Il est important de noter que les métaux de transitons 3d comme le **Co** ou le **Ni** massif présentent, au niveau de Fermi, un nombre de porteurs minoritaires supérieur aux majoritaires ($n_\uparrow < n_\downarrow$). La polarisation de spin théorique devrait être alors négative.

Jonctions tunnel magnétiques

Historiquement, c'est en 1975 que les travaux de Jullière [414] ont mis en évidence le phénomène de magnétorésistance tunnel. En mesurant la conductivité d'une jonction tunnel magnétique (ferromagnétique/isolant/ferromagnétique) composée d'une couche de **Fe** et de **Co** séparées par une couche d'oxyde de Ge (jouant le rôle d'isolant), il démontre, à basse température (T = 4.2 K) et pour une faible tension appliquée, que la résistance du système présente une variation relative de 14 % (voir figure 2.10) sous l'effet d'un champ magnétique.

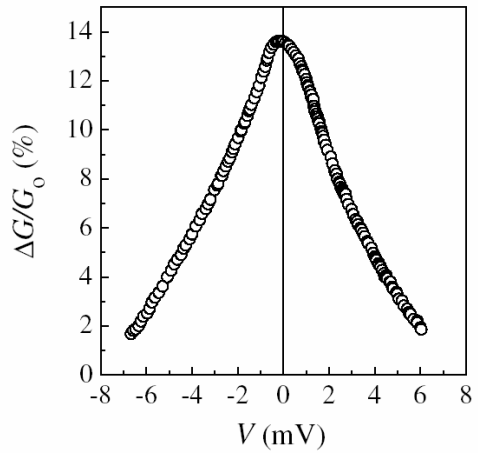


FIGURE 2.10 – *Variation de la TMR en fonction de la tension appliquée pour une tricouche* ***Fe****/Ge/****Co****. Issu de [414]*

Aspects théoriques :

Pour expliquer la variation de la résistance en fonction du champ magnétique appliqué, Jullière interprète ses résultats à l'aide d'un simple modèle reposant sur deux approximations : i/ *le spin de l'électron est conservé lorsqu'il franchit la barrière isolante par effet tunnel*. Cela implique alors que la conduction se fait suivant deux canaux indépendants, un pour les spins up et l'autre pour les spins down. ii/ *le courant tunnel de chaque orientation de spin (up ou down) est proportionnel au produit de la densité d'état de cette orientation de spin dans l'électrode (couche ferromagnétique) de départ par la densité d'état disponible dans l'électrode d'arrivée.*
Formellement, pour une jonction magnétique de type FM1-I-FM2, où FM1(2) représente un matériau ferromagnétique et I un isolant, il existe deux configurations d'états magnétiques (voir figure 2.11). Dans la première configuration dite «parallèle», les deux matériaux ferromagnétiques ont leur aimantation dans la même direction, saturés suivant le champ magnétique. D'après l'approximation i/, la densité de courant J est la somme de $J_\uparrow$ et $J_\downarrow$, respectivement la densité de courant pour les spins up et down. De plus, d'après la seconde approximation, J dépend de la densité d'état au niveau de Fermi des électrons de spin up et down (respectivement $n_\uparrow^i\ (E_F)$ et $n_\downarrow^i\ (E_F)$, où i = 1 ou 2, représente FM1 ou FM2).

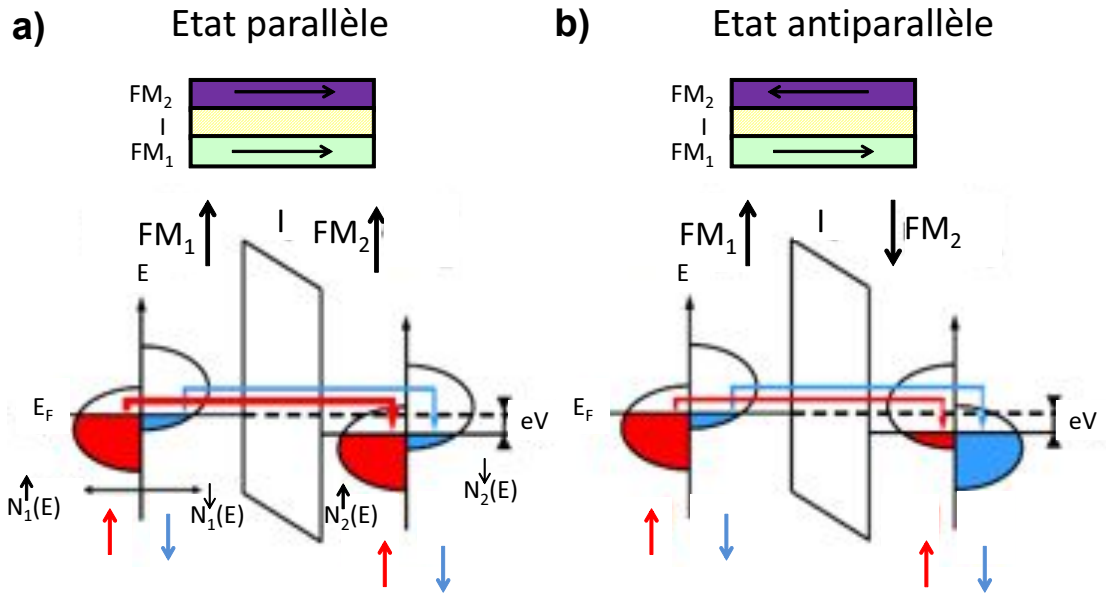


FIGURE 2.11 – *Représentation schématique d'une jonction tunnel magnétique FM1/I/FM2, expliquant l'effet de magnéto-résistance tunnel (TMR).*
a) *Configuration magnétique parallèle, induisant une faible résistance R_P du système.* ***b)*** *Etat antiparallèle, induisant une résistance de la jonction plus élevée (R_{AP}). Issu de [415]*

Par conséquent, J_P, la densité de courant dans l'état parallèle, peut s'exprimer par :

$$J_P \propto n_{\uparrow}{}^1\ (E_F) n_{\downarrow}{}^2(E_F) + n_{\downarrow}{}^1(E_F) n_{\uparrow}{}^2$$

Dans la configuration dite « anti-parallèle », où les aimantations des couches FM1 et FM2 sont opposées, les densités d'états pour les spins up et down sont inversées, ce qui conduit à une densité de courant J_{AP} :

$$J_{AP} \propto n_{\uparrow}{}^1(E_F) n_{\downarrow}{}^2(E_F) + n_{\downarrow}{}^1(E_F) n_{\uparrow}{}^2(E_F)$$

Si on définit l'amplitude de la TMR comme la variation de la résistance entre les deux états magnétiques et normalisée par l'état de résistance « parallèle », on obtient :

$$TMR = \frac{J_P - J_{AP}}{J_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}$$

En introduisant la polarisation de spin P précédente de chaque électrode magnétique et, à l'aide des équations précédentes, on aboutit à :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}$$

où P_1 et P_2 sont respectivement les polarisations de FM_1et FM_2. Cette interprétation proposée par Jullière, énonce alors que l'amplitude de la TMR est seulement proportionnelle aux polarisations de spin des électrodes magnétiques. Cependant, la valeur de TMR déduite de son modèle et des mesures de polarisation de spin de Tedrow et Meservey [416] est deux fois plus importante que la valeur expérimentale. Jullière attribua cet écart à un processus de spin-flip entre les deux couches magnétiques. Il est aussi à noter que les dépendances en tension et en température de la TMR ne sont pas décrites dans le modèle de Jullière. En 1989, Slonczewski [417] propose un modèle décrivant le transport tunnel dépendant du spin. Dans son modèle, il étend la résolution de l'équation de Schrödinger dans une barrière tunnel non magnétique, au cas d'une jonction magnétique. Les électrons sont considérés "libres" (modèle de bandes paraboliques) et leurs fonctions d'onde sont calculées pour chaque orientation de spin. A T = 0 et dans la limite de barrières épaisses (les électrons qui franchissent la barrière tunnel par effet tunnel ont une incidence normale), il démontre que la conductivité G de la jonction est une fonction de l'angle θ formé par les aimantations des deux couches ferromagnétiques :

$$G \propto 1 + P_{eff}\ cos\ \theta$$

On retrouve alors la définition de la TMR vue précédemment pour $\theta = 0$ ou π dans l'état

parallèle ou anti-parallèle, mais en considérant une polarisation effective P_{eff} à la place de la polarisation de spin P de l'électrode :

$$P_{eff} = \frac{P(\kappa^2 - n_\uparrow n_\downarrow)}{\kappa^2 + n_\uparrow n_\downarrow}$$

avec $\kappa = [(8\pi^2 m/h^2)(U - EF)]^{1/2}$

m est la masse de l'électron, h la constante de Planck et U le potentiel créé par la barrière tunnel. Ce résultat important indique que, contrairement au modèle de Jullière, la TMR ne dépend pas seulement de P mais aussi de la hauteur de barrière. Ces calculs ont été étendus aux cas de barrières fines par MacLaren et coll. [418], et corroborent le fait que la polarisation de spin et la TMR ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques des ferromagnétiques utilisés, mais aussi de la nature de la barrière (hauteur et épaisseur dans ce dernier cas).
D'autres propriétés de la TMR ont été prédites à partir du modèle d'électrons libres. Notamment, des oscillations de la conductance et de la TMR ont été calculées par Vedyayev et coll. [419] quand une couche paramagnétique est insérée entre le ferromagnétique et l'isolant. Quand la couche insérée est ferromagnétique (double jonction tunnel), une augmentation de l'amplitude de la TMR a été également prédite [420]. Cependant, même si elle permet de reproduire les propriétés de la TMR, comme la dépendance en tension [421], l'approximation des bandes paraboliques ne permet qu'une approche qualitative pour décrire le transport dépendant en spin. De plus, elle n'explique pas le fait que les polarisations de spin aient une valeur positive. Une approche consistant à introduire des schémas de bande plus complexes et plus réalistes, et la nature de la barrière (effets d'interfaces entre les ferromagnétiques et la barrière isolante, et variation du profil du potentiel à l'intérieur de la barrière), s'avère nécessaire pour obtenir une description quantitative de la TMR dans les jonctions tunnel. Les modèles prenant en compte tous ces paramètres ont notamment permis de mettre en évidence :

- La forte dépendance de la polarisation de spin suivant la liaison chimique à l'interface de la barrière [422], qui démontre alors qu'une inversion de signe dans la polarisation de spin, et donc de la TMR, est possible,
- Les oscillations de TMR en fonction de l'épaisseur d'une couche non magnétique insérée entre la couche ferromagnétique et l'isolant [423],
- La variation de la TMR en fonction de l'orientation cristalline des couches ferromagnétiques [424].

Il est à noter que les modèles précédents ne prennent pas en compte les effets de la température. Shang et coll. [425] ont proposé un modèle phénoménologique dans lequel ils démontrent que la TMR diminue quand la température augmente. Dans leur modèle, cette diminution de la TMR est dûe aux excitations d'ondes de spins, et tout comme l'aimantation des électrodes, la polarisation de spin P suit une loi de Bloch telle que :

$$P(T) \propto (1 - \alpha\ T^{3/2})$$

D'autres hypothèses ont été formulées pour expliquer la perte de TMR en augmentant la température. Parmi elles, le mécanisme de spin-flip causé par des impuretés magnétiques, la diffusion inélastique (électron-phonon) en présence d'états localisés dans la barrière [426] ou à l'interface électrode/barrière [427].

Intéressons nous au cas où la barrière isolante contient des impuretés. Celles-ci peuvent former des états localisés dans la barrière. Ces configurations sont notamment très fréquentes dans le cas de systèmes fabriqués par des méthodes chimiques où les barrières isolantes sont organiques. Tsymbal et coll. [428] ont montré qu'un mécanisme de transport tunnel via ces états localisés était possible. Dans leur modèle, la conductance d'un tel système en fonction de l'énergie E peut s'écrire sous la forme :

$$G(E) \propto \Gamma_1\Gamma_2/(E - E_i)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2$$

E_i représente l'énergie de l'état localisé, Γ_i le taux de transmission d'un électron allant de l'impureté vers l'électrode de gauche (i = 1) et de droite (i = 2). Γ_1 est alors supposé proportionnel à la densité d'état de l'électrode de gauche n_1 et Γ_2 à celle de droite n_2 tel que :

$$\Gamma_1 \propto n_1\ exp[-2\kappa x]$$

$$\Gamma_2 \propto n_2\ exp[-2\kappa(d - x)]$$

avec x la position de l'impureté à l'intérieur de la barrière d'épaisseur d. A la résonance, pour $E = E_i$, on obtient alors

$$G \propto \frac{n_1}{n_2}\ pour\ x < d/2$$

et

$$G \propto \frac{n_2}{n_1}\ pour\ x > d/2$$

En définissant la TMR par [429] :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_P - G_{AP}} = P1.P2$$

on aboutit finalement à :

$$TMR \propto -P1.P2$$

Il est donc en théorie possible d'obtenir une inversion de signe de la polarisation de spin (et donc de la TMR) par un mécanisme de tunnel résonant via une impureté.

Observations expérimentales de la TMR :

Après la découverte de Jullière en 1975, Maekawa et Gafvert [429] reportent en 1982, 2 % de TMR à 2 K, sur des jonctions tunnels de type **Ni**/NiO/**Co**. Le cycle de variation de la résistance R de la jonction tunnel en fonction du champ magnétique appliqué $\mu_0 H$ (ou R (H)) présente un caractère hystérétique. En 1995, Miyazaki et coll. [430], et Moodera et coll. [431], ont réussi à mesurer des TMR > 10 % à température ambiante, respectivement sur des systèmes de $Fe/Al_20_3/Fe$ et $CoFe/Al_20_3/$**Co** (voir figure 2.12 respectivement **a)** et **b)**).

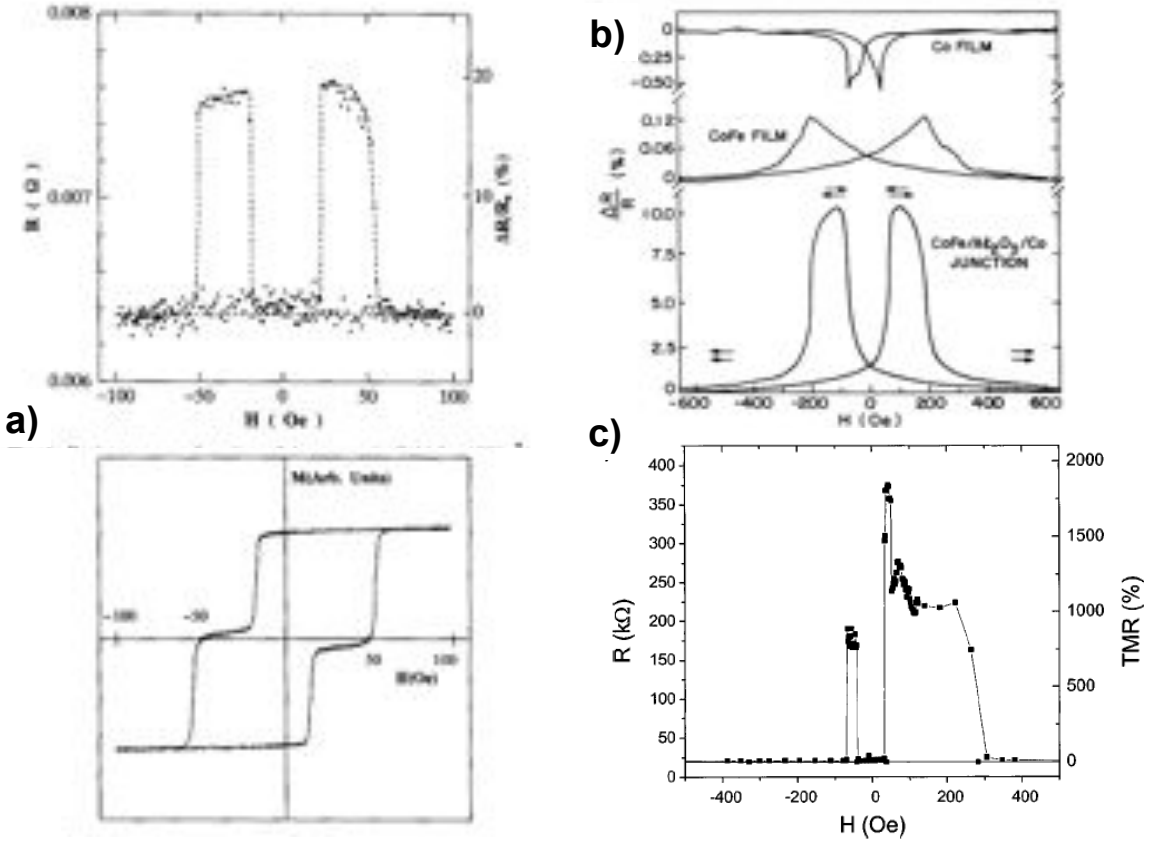


FIGURE 2.12 – *Premières mesures de TMR à température ambiante.* ***a)*** *Cycle de R (H) mesuré à température ambiante sur une jonction de* $Fe/AL_2O_3/Fe$ *corrélée avec le cycle d'aimantation [430].* ***b)*** *Cycle de R (H) mesuré à température ambiante sur (de bas en haut) : un film de* ***Co****, un film de* ***FeCo*** *et une jonction de* $CoFe/Al_2O_3/$***Co*** *[431].* ***c)*** *Courbe de magnétorésistance mesurée à 4.2 K dans une jonction* $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ *[432].*

Les deux expériences permettent de mettre en évidence le mécanisme donnant lieu à la forme hystérétique des courbes de TMR comme l'avaient suggéré Maekawa et Gäfvert. En effet, dans le cas de la jonction tunnel $CoFe/Al_20_3/$**Co** (figure 2.12 **b**)), les mesures magnétiques montrent deux champs coercitifs (H_C) différents pour chaque matériau ($H_{C1} \neq H_{C2}$). En supposant $H_{C1} < H_{C2}$, on a alors deux états de résistivité, avec un état plus résistif (état anti-parallèle) pour un champ appliqué compris entre H_{C1} et H_{C2}, et un état parallèle pour un champ supérieur à H_{C2} (état parallèle). En somme, l'obtention de la TMR repose sur l'existence de cet état anti-parallèle, et donc sur le choix de matériaux permettant cet état, autrement dit avec deux champs coercitifs différents. Depuis le bond effectué par ces deux équipes, la forte potentialité dont dispose la TMR pour les applications a engendré de nombreuses expériences, notamment afin d'améliorer son amplitude. Les résultats obtenus ont alors confirmé les nombreux facteurs contrôlant le mécanisme de la TMR, notamment sur le choix du matériau magnétique (métaux 3d,

demi-métaux, orientation cristallographique de l'électrode) et le choix de la barrière (interface, rugosité). Ainsi, l'utilisation de métaux de transition 3d ferromagnétiques (**Fe**, **Co**, **Ni** [433] ou de leurs alliages) ont confirmé le transport dépendant en spin dans des jonctions tunnel, mais aussi le fait que la polarisation de spin limitait la valeur de la TMR. Pour palier au facteur limitant que représente la polarisation de spin, de nombreux travaux ont été orientés vers les matériaux demi-métalliques comme les alliages de Heusler (NiMnSb [434]), les oxydes de métaux (CrO_2 [435] ou les manganites **LSMO**) [436]. Dans ce dernier cas, Bowen et coll. [432] ont mesuré, pour des jonctions de type **LSMO**/$SrTiO_3$/$LaSrMnO$, de grandes valeurs de TMR ($\sim$ 1800 %), donnant lieu à une polarisation de spin de plus de 95 % (voir figure 2.12 **c)**). Plus récemment, l'utilisation de barrière de MgO, a constitué une autre avancée considérable pour l'augmentation des effets de TMR. De fortes magnéto-résistances tunnel avaient été prédites par Butler [437] et Mathon [438] en 2001, en raison de la symétrie des structures de bandes de **Fe** et MgO, produisant une très faible atténuation des électrons de spin majoritaire par la barrière par rapport aux électrons de spin minoritaire. En 2001, Bowen et coll. [439] observèrent un premier effet de TMR à température ambiante (27 %) dans des jonctions tunnel **Fe**/MgO/**FeCo**(100). Ces premiers résultats furent rapidement suivis par de nombreuses recherches sur le système épitaxié $Fe/MgO/Fe$ [440]. Actuellement, des effets de TMR dépassant 600 % à température ambiante sont obtenus dans des jonctions tunnel comportant une barrière de MgO et une électrode de $CoFeB$ [441].

Nous pouvons citer, pour terminer, les mesures de Tsymbal et coll. [428] sur des jonctions tunnel $Ni/NiO/Co$ qui ont mis en évidence le mécanisme de tunnel résonant via des impuretés localisées. En mesurant un grand nombre de ces jonctions, les auteurs ont observé de la TMR positive et négative (voir figure 2.13 **a)**). Pour des jonctions présentant des amplitudes relativement faibles, la variation de la TMR en fonction de la tension appliquée V montre un changement de signe (voir figure 2.13 **b)**).

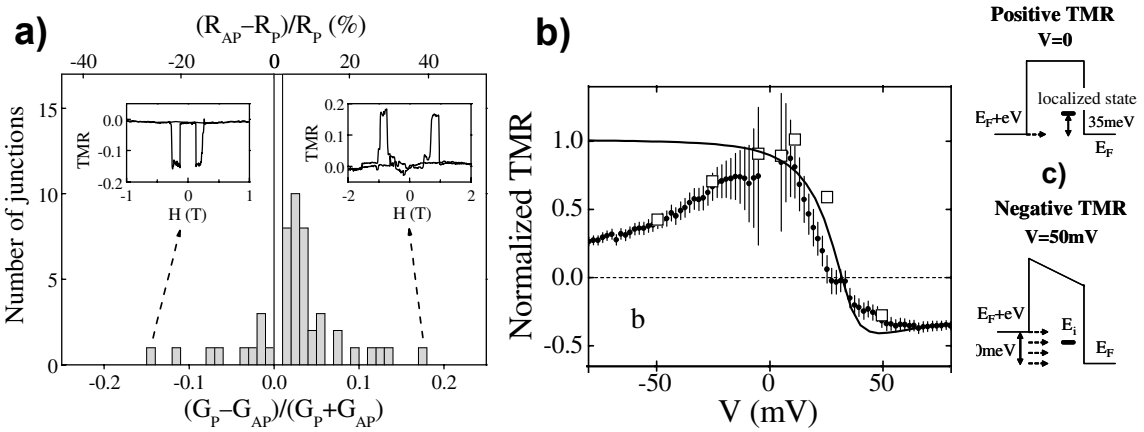


FIGURE 2.13 – *Mécanisme de tunnel résonant via des impuretés localisées.*
a) *Histogramme de TMR obtenu sur des jonctions Ni / NiO / Co.* ***b)*** *TMR(V) pour une jonction présentant une TMR faible (trait plein : théorie de tunnel résonant, cercles : TMR(V) déduite des I (V), carrés : mesures de R (H)* ***c)*** *Schéma de barrière pour* ***b)*** *(issu de [442]).*

Jonctions tunnel magnétiques moléculaires

La jonction tunnel moléculaire la plus simple qui soit consiste en une molécule non magnétique attachée à des électrodes magnétiques. Cette configuration est la version moléculaire de la vanne de spin, mais elle est expérimentalement beaucoup plus difficile à obtenir que son homologue inorganique. En plus des difficultés habituelles liées à l'électronique moléculaire (stabilité mécanique des contacts, contrôle de la géométrie des électrodes, contact molécules/électrodes, etc), l'utilisation d'électrodes à base de métaux de transition ajoute une complication de part la forte sensibilité à l'oxydation de ces dernières. Ceci exclut effectivement l'utilisation d'une large classe de protocoles expérimentaux basés sur la rupture de jonctions en milieux aqueux ou polaires, qui a montré son efficacité pour les électrodes à base de métaux nobles [443]. Cela signifie qu'il faut élaborer des interfaces stables chimiquement, ce qui constitue un défi difficile à relever.

Dans un travail pionnier obtenu par Petta et coll., des nano-jonctions de **Ni** ont été élaborées en incorporant des monocouches auto-assemblées d'octanethiol, une molécule isolante, dans des nanopores ($\sim$ 80 nm^2) réalisées dans des membranes de Si_3N_4, formant de fait une jonction tunnel moléculaire (**Ni**/*octanethiol*/**Ni**) [444]. Grâce à cette configuration, une magnétorésistance d'environ 16 % à basse température (4 K) a pu être mesurée mais disparaissait cependant au dessus de 30 K. Néanmoins, la plupart des dispositifs étaient trop résistifs ou n'ont présenté aucun comportement magnéto-résistif. De plus, un changement de signe de la MR d'un échantillon à un autre a été observé (voir figure 2.14), voire un changement de signe sur un même échantillon et ce, à des tensions différentes. Dans les deux types de MR mesurés, un fort bruit électronique a été

observé. Les auteurs interprètent alors ce comportement par la présence d'états localisés à l'intérieur de la barrière. A ce jour et à notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de travaux qui aient mis à nouveau en évidence la possibilité de conserver le spin lors du processus tunnel à travers des molécules "simples" (composées seulement d'une chaîne alkyle et d'un groupement fonctionnel de type amine, acide, thiol) à travers un **SAM**. Notons cependant que C.Barraud de l'UMP CNRS/Thalès, a récemment présenté lors d'une communication orale, des mesures de magnéto-transport sur une jonction de **LSMO**/**SAM**(acide phosphonique)/**Co** obtenue par nano-indentation [445] : de la TMR à basse température a été observée (jusqu'à 35 %) mais elle disparait rapidement jusqu'à température ambiante dûe à la faible valeur de la température de Curie du **LSMO**.

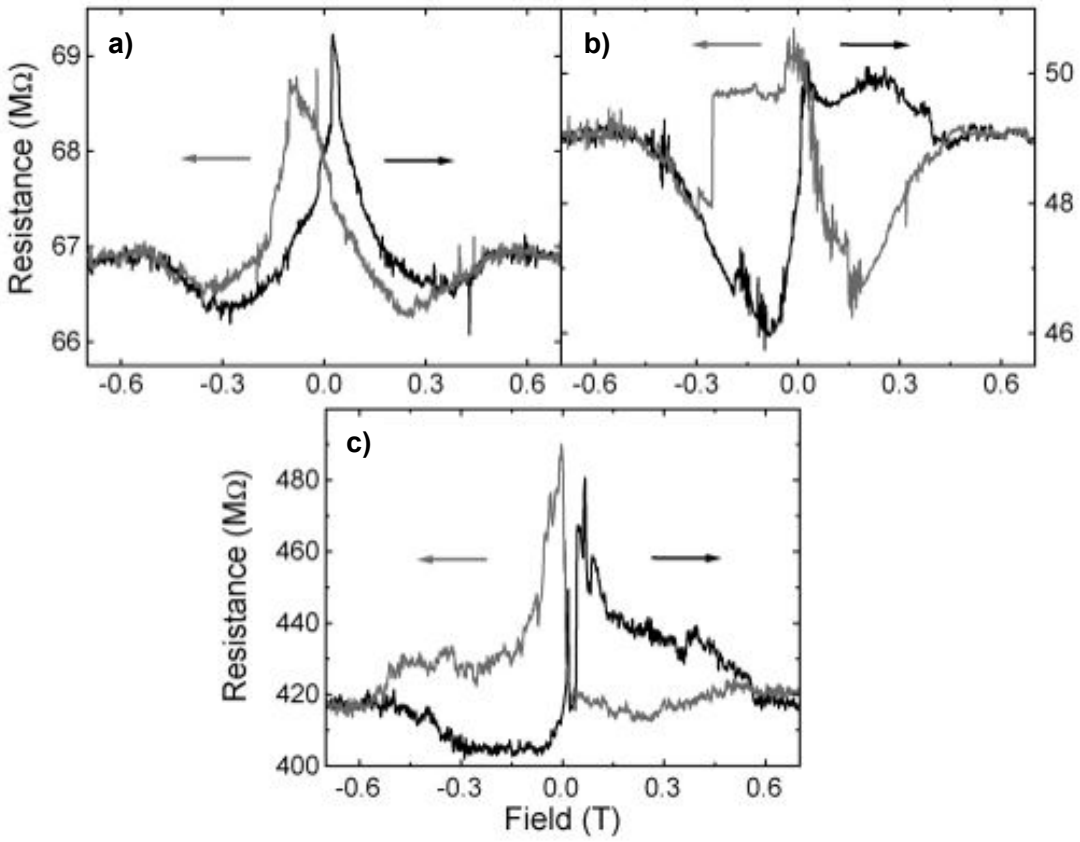


FIGURE 2.14 – *Jonctions tunnel moléculaires obtenues par Petta et coll.*
Cycles R (H) de trois jonctions Ni/octanethiol/Ti/Ni pour T = 4.2 K. ***a)*** *Echantillon 1 pour V = 10 mV.* ***b)*** *Echantillon 3 pour V = 10 mV.* ***c)*** *Echantillon 3 pour V = 5 mV (issu de [444]).*

L'étude des jonctions tunnel moléculaires s'est beaucoup développée depuis, et l'on peut citer un résultat majeur publié récemment par C. Barraud et coll.. Ces derniers reportent des mesures de TMR à partir d'une nano-jonction moléculaire, élaborée par nanoindentation (**LSMO**/Alq_3/**Co**) [446] (voir un schéma sur la figure 2.15 **a)**). Ce dis-

positif a montré un effet géant de TMR positive (300 % à 2 K, voir figure 2.15 **b)**) avec une forte dépendance de l'amplitude avec la tension **c)** et la température **d)** (TMR nulle dès 180 K). La nanoindentation permet ici d'éviter les effet de pinholes, mais également de se placer dans un régime tunnel en variant l'épaisseur de la barrière organique grâce à un suivi en temps réel de la résistance de la nano-jonction. Par ailleurs, les auteurs se proposent d'expliquer l'injection de spin dans des molécules, et notamment les différences observées dans le signe de la MR et de l'amplitude pour des jonctions tunnel moléculaires de structure (**LSMO**/Alq_3/**Co**) [9]. En effet, leur modèle introduit une hybridation de spin induisant des états polarisés dans la première couche moléculaire à l'interface avec l'électrode. De fait, le couplage de la molécule avec l'électrode ferromagnétique peut exalter la polarisation effective des électrodes ou même inverser son signe.

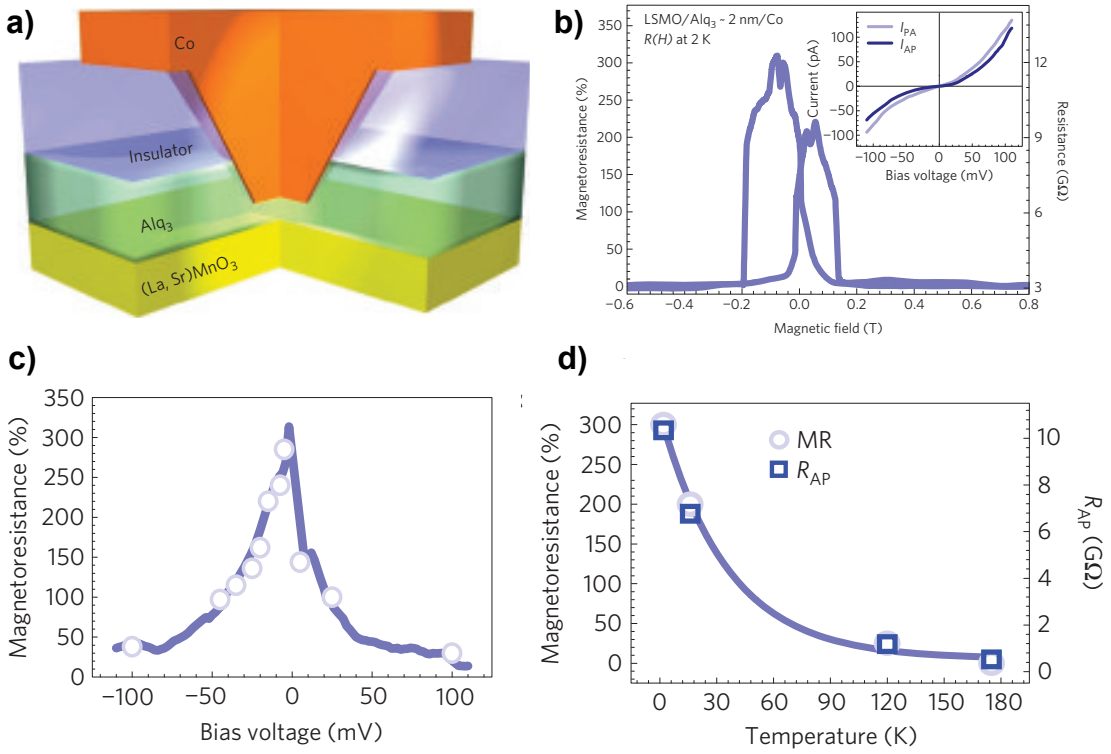


FIGURE 2.15 – *Jonctions tunnel moléculaires obtenues par C.Barraud et coll.* ***a)*** *Représentation schématique de la nano-jonction (**LSMO**.Alq_3/**Co**) obtenue par nano-indentation d'une couche d'*Alq_3. ***b)*** *Courbe de MR mesurée à 2 K pour une tension de -5 mV. En insert les caractéristiques I (V) dans les états parallèle et anti-parallèle.* ***c)*** *Dépendance de l'amplitude de la MR en fonction de la tension déduite des caractéristiques I (V) dans les deux états.* ***d)*** *Dépendance de l'amplitude de la MR en fonction de la température (issu de [446]).*

Enfin, nous pouvons également noter que l'équipe de Moodera a récemment reporté des mesures de TMR dans des jonctions tunnel moléculaires munies d'une barrière hybride

(respectivement $Co/Al_2O_3-Alq_3/NiFe$ [447], et $Co/Al_2O_3-rubrene/Fe$ [448]). En effet, ce terme se justifie par la présence d'une fine barrière organique (Alq_3, *Rubrène*, etc...) et inorganique (présence d'une fine barrière d'Al_2O_3 qui permet d'augmenter l'injection de spin à l'interface [449]). Une TMR d'environ 15 % a été enregistrée à 4.2 K [448], ainsi qu'une TMR de quelques pour cent à température ambiante ($\sim$ 5 %) pour les deux systèmes. Il faut souligner que le dispositif dont la barrière est composée d'$Al_2O_3 - Alq_3$ reste dans le cadre d'un régime tunnel compte tenu des épaisseurs mises en jeu (0.6-1.6 nm respectivement), contrairement à la barrière d'$Al_2O_3 - rubrène$ plus épaisses (4.6 à 15 nm de rubrène). En effet, de telles épaisseurs sont bien au-delà du régime tunnel et impliquent probablement une injection de spin dans les couches de rubrène, voir, le passage d'un régime tunnel vers un régime d'injection, qui est est évoqué par Shim et coll. pour de telles barrières hybrides [448].

Propriétés de la TMR dans les réseaux de particules magnétiques :

En analogie avec les jonctions tunnels (films ou couches magnétiques), la TMR peut être étudiée dans des réseaux de nanoparticules magnétiques incluses dans des matrices isolantes (matériaux granulaires) ou liées par des ligands organiques (généralement isolants). Ces réseaux de particules présentent un intérêt car ils peuvent allier d'une part, les propriétés magnétorésistives des jonctions tunnel, mais aussi les propriétés liées au blocage de Coulomb. Avant de détailler l'étude sur la TMR de réseaux de particules, nous rappelons d'abord que le moment magnétique d'une nanoparticule monodomaine peut être soit superparamagnétique (le macrospin se renverse suivant les fluctuations thermiques), soit bloqué (macrospin fixe) [450]. La valeur caractéristique décrivant la transition de l'état superparamagnétique à l'état bloqué est la température de blocage T_B. Pour une particule unique, T_B est donnée par :

$$T_B \sim \frac{K_{eff}\ V}{25\ K_B}$$

où K_{eff} représente la constante effective d'anisotropie (somme de la composante d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie de forme) et V le volume de la particule. Cependant, pour des assemblées de particules, le couplage d'échange entre les particules et les interactions dipolaires peuvent induire une augmentation de T_B [451, 452]

Les grandeurs fondamentales gouvernant les réseaux de nanoparticules magnétiques sont l'énergie de charge (E_C), qui dépend alors de la taille de la particule et de la température, et E_M l'énergie magnétique du système qui dépend, elle, de l'état magnétique du système, et donc du champ magnétique appliqué (corrélation ou couplage magnétique des particules). Les différents modèles théoriques existants rendent compte de la compéti-

tion qui existe entre ces deux grandeurs. Nous présenterons cependant le modèle qui nous semble le plus pertinent, à savoir celui proposé par Inoue et Maekawa [453]. En se basant sur la théorie de la TMR dans les jonctions tunnel [414] et du transport électronique dans les matériaux granulaires proposé par Helman et coll. [454], les auteurs démontrent que *i)* la grandeur E_M est négligeable devant E_C *ii)* l'origine de la TMR dans les matériaux granulaires magnétiques vient principalement de la polarisation de spin du matériau. De plus, la dépendance angulaire (entre les moments magnétiques des grains) du coefficient de transmission tunnel est introduite. La conductance totale de l'assemblée est alors donnée par :

$$G \propto (1 + m^2 P^2)\ exp[-2(2\kappa\ s\ E_C/k_B T)^{1/2}]$$

il s'en suit :

$$TMR \propto \frac{m^2 P^2}{1 + m^2 P^2}$$

La dépendance de la TMR en température et au champ magnétique est implicitement induite par l'aimantation relative m et la polarisation de spin P. De plus, les cycles R (H) dans les matériaux granulaires doivent alors présenter une dépendance en m^2. La valeur de m dépend évidemment de l'état magnétique du système (bloqué/ferromagnétique ou superparamagnétique). Cependant, ce modèle ne tient pas compte des interactions dipolaires entre chaque particules. Or, les propriétés de TMR sont reliées au degré de couplage présent dans l'assemblée de particules. En effet, Kechrakos et Trohidou [455] ont mis en évidence une diminution de la TMR dûe aux interactions dipolaires en corrélant les cycles R (H) aux cycles d'hystérésis ainsi qu'une transition ferromagnétique-superparamagnétique à travers les mesures de TMR. Cependant, les auteurs n'ont montré aucune corrélation de la TMR avec les configurations des moments magnétiques des particules et se sont limités aux études d'un seul type de matériau (nanopaticules de **Co**). Cette étude a été réalisée par des calculs, basés sur un algorithme Monte-Carlo, à température finie dans des assemblées de nanoparticules. Les particules sont considérées comme étant sphériques, de taille identique, et monodomaines (voir figure 2.16 **a)**). Elles ont un axe de facile aimantation orienté aléatoirement dans l'espace. L'expression de la conductivité est celle utilisée par Inoue et Maekawa [453]. Les figures 2.16 **b)** et **c)** montrent les demi-cycles d'aimantation (M (H)) et R (H) obtenues par minimisation d'énergie, respectivement pour T inférieur et supérieur à T_B. Ces simulations mettent en évidence l'apparition d'un pic sur la R (H) (maximum de résistance) quand les particules sont ferromagnétiquement couplées. Ce pic coïncide avec le champ coercitif H_C des cycles M (H), où le désordre magnétique est maximal. Quand le couplage dipolaire augmente, le champ coercitif diminue [451], induisant un décalage sur la M (H), par rapport aux cas de particules faiblement couplées. Comme le montre la figure 2.16 **c)**, le pic de résistance maximale suit également ce décalage. Il

est alors possible, en théorie, de remonter à la configuration magnétique du système (ferromagnétique, superparamagnétique) en sondant ses propriétés magnétorésistives. Il est à noter que ces simulations ont été réalisées pour un champ magnétique appliqué suivant l'axe x du repère. Les simulations numériques opérées pour un angle variant dans le plan du réseau ont peu d'incidence sur les propriétés de la TMR alors que le rajout d'une composante hors plan, lui, peut aboutir à des valeurs de champs produisant le pic de TMR différentes de H_C, notamment pour des particules moyennement couplées.

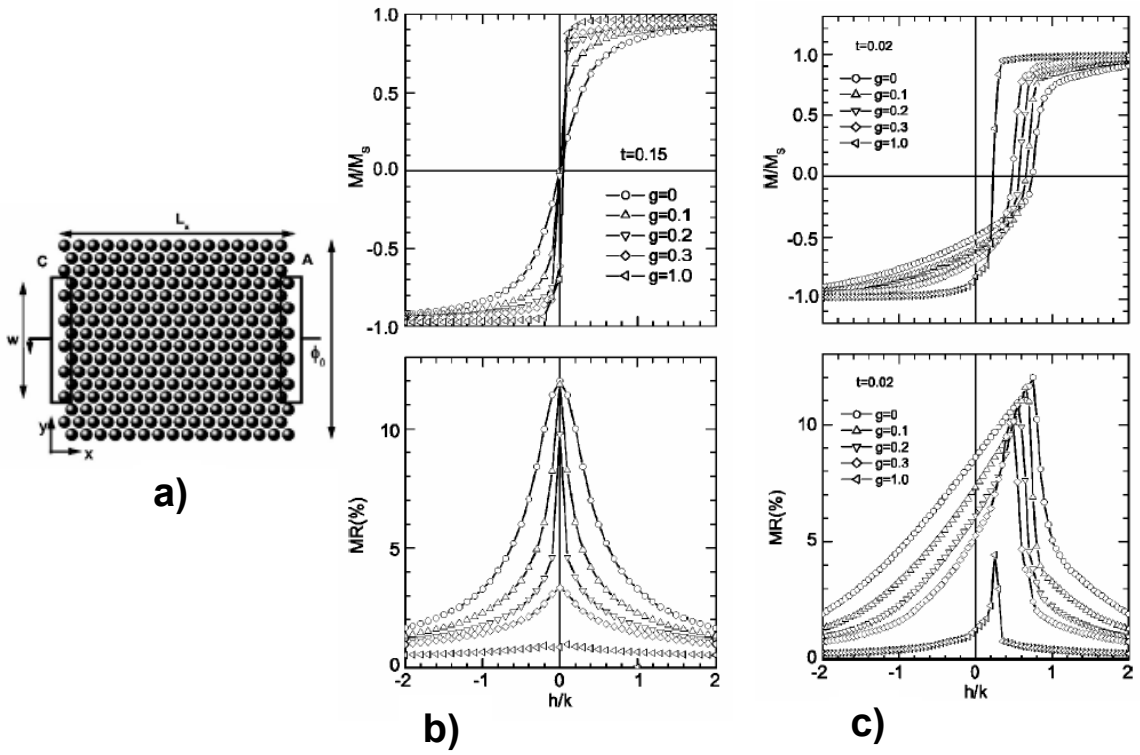


FIGURE 2.16 – *Influence du couplage magnétique des particules sur la TMR.*
***a)** Schéma représentatif du réseau de particules étudié.* ***b)** Simulations numériques de demi-cycle de R (H) et M (H) pour $T > T_B$ suivant différents degrés de couplage (c) idem pour $T < T_B$ (issu de [455].*

Récemment, Tan et coll. ont étendu l'étude de l'influence des interactions dipolaires sur les propriétés magnétiques et de TMR d'assemblées de nanoparticules (NPs). Leurs propriétés ont pu être directement comparées, et pour différentes valeurs d'anisotropie, à la configuration des moments magnétiques des Nps. Pour cela, un réseau cubique simple, de maille a, composé de 10×10 NPs a été simulé. Ces dernières ont un rayon R de 5 nm (pour justifier leur caractère monodomaine) et une anisotropie uniaxiale K_{eff} de direction aléatoire. La $i^{ème}$ particule porte donc un macrospin M_i d'amplitude $M = M_S V$, où M_S est l'aimantation à saturation et V son volume. L'évolution de M_i dans le temps est

donnée par l'équation de Landau-Lifshitz-Gilbert à T = 0 K.

On notera que pour mettre en évidence la corrélation entre la configuration magnétique des NPs et la TMR, l'expression de la conductance donnée par le modèle d'Inoue et Maekawa est également utilisée [453], calculée à partir des chemins de conduction en parallèle représentés par des lignes de NPs. Enfin, la conduction dans le réseau est considérée ohmique, *i.e* les effets de blocage de Coulomb et de dépendance en tension sur la TMR ne sont pas pris en compte.

Les configurations magnétiques rémanentes pour différentes amplitudes des interactions ont été tracées (voir figure 2.17). Les aimantations en noir et encerclées représentent une composante positive suivant l'axe z, tandis que celles en rouge indiquent une composante négative. Quand l'amplitude des interactions dipolaires $(h_D) \sim 0$, les aimantations des NPs sont orientées selon leurs axes d'anisotropie choisis aléatoirement. Pour $h_D = 0.15$, les macrospins tendent à s'aligner suivant le champ magnétique. Enfin, dans le cas de fortes interactions ($h_D = 0.4$), les aimantations forment des chaînes ferromagnétiques couplées antiferromagnétiquement, créant ainsi une réduction de l'aimantation rémanente (M_r), corrélés expérimentalement dans des assemblées de NPs de **Co** par Puntes et coll. [456]

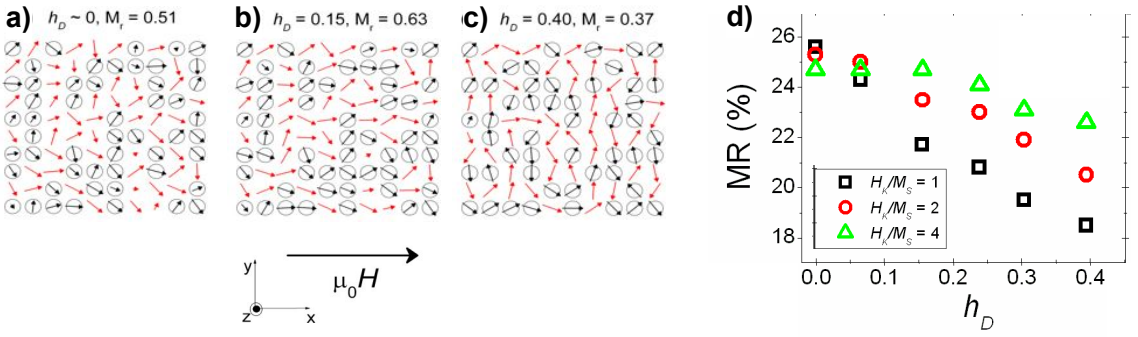


FIGURE 2.17 – *Effets des interactions dipolaires sur la configuration magnétique des NPs à la rémanence.*
a) *$h_D \sim 0$.* ***b)*** *$h_D = 0.15$.* ***c)*** *$h_D = 0.4$. Le champ magnétique a d'abord été saturé dans la direction opposé à l'axe des x.* ***d)*** *Amplitude de la TMR en fonction des interactions dipolaires pour différentes anisotropies (issu de [457].*

Tan et coll. donnent une interprétation des effets des interactions dipolaires sur la TMR. En effet, la formation des domaines FM couplés antiferromagnétiquement, présentés sur la figure 2.17 **a)**, **b)**, **c)**, minimise l'effet du champ extérieur destiné à aligner les aimantations dans les configurations parallèles et antiparallèles. Ces calculs montrent alors que dans le cas de NPs, les interactions dipolaires conduisent à une diminution de la TMR. Qui plus est, ces simulations montrent que les NPs disposant d'une plus forte anisotropie effective présentent une TMR moins affectée par les effets des interactions magnétiques (voir figure 2.17 **d)**).

Cotunneling dans les réseaux de particules :

Jusqu'alors, tous les modèles qui ont été présentés se sont placés dans un mécanisme de transport en tunnel séquentiel. Cependant, un effet tunnel du second ordre (ou "high order tunneling") peut prédominer à basse température et à basse tension, quand l'effet tunnel séquentiel est supprimé par le blocage de Coulomb. De plus, il est important de noter que les modèles présentés précédemment ne tiennent pas compte explicitement de la distribution de taille présente dans des réseaux de particules réels, surtout pour les matériaux granulaires. Mitani et coll. [458] ont pris en compte la possibilité de conduire un courant à travers des granules de tailles différentes. Le transfert d'une charge entre deux grosses particules peut être envisageable, même à basse température, via des petites particules (voir figure **a)**). D'un point de vue formel, la modélisation de ce processus, d'effet tunnel du second ordre nécessite de considérer que les grosses particules, de taille $n < d >$ et d'énergie de charge $< E_C > /n$, sont séparées de n particules de taille $< d >$ et d'énergie de charge $< E_C >$ (voir figure 2.1.2 **b)**). Dans ce cas, le coefficient de transmission tunnel total est le produit des conductances entre chaque grain moyenné sur l'angle $\theta_{i,i+1}$ formé par les moments magnétiques des grains i et $i+1$:

$$< \Pi \; exp(-2\kappa s')(1 + P^2 \; cos \; \theta_{i,i+1}) >$$

s' représente la distance entre deux grosses particules, soit

$$s' = \frac{2n < s >}{n+1}$$

si $< s >$ est la distance moyenne entre 2 particules de taille moyenne $< d >$. Puisqu'il existe n petits grains entre les deux gros grains, i varie entre 0 et n. Une approximation du premier ordre peut être donnée pour ce coefficient :

$$[exp \; (-2\kappa \; s')(1 + m^2 P^2)]^{n+1}$$

avec $< cos \; \theta_{i,i+1} >= m^2$

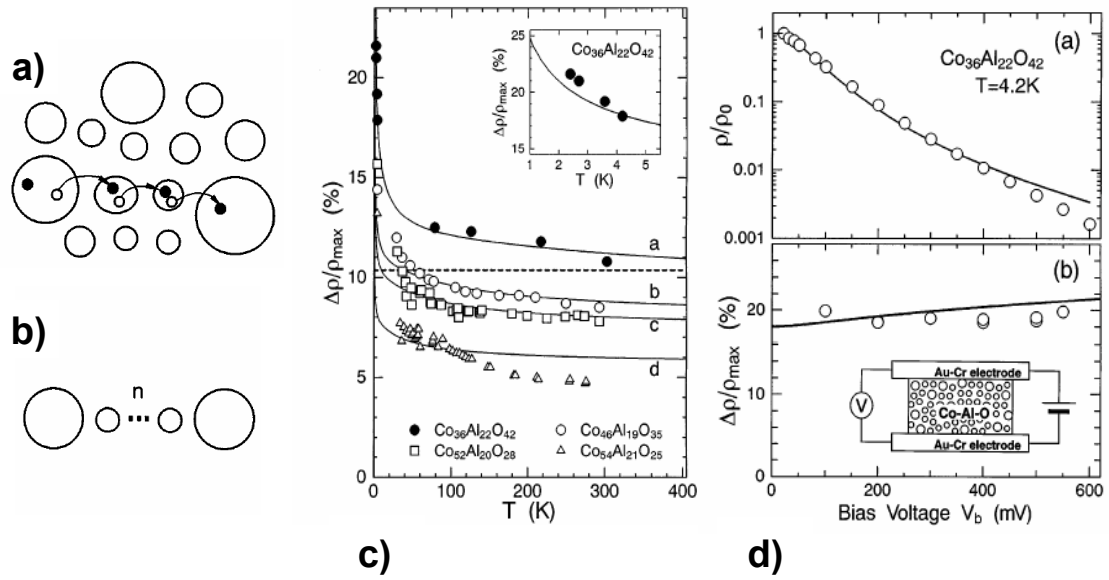


FIGURE 2.18 – ***a)*** *Schéma représentatif du mécanisme de cotunneling dans des réseaux de particules.* ***b)*** *Modélisation du mécanisme de cotunneling.* ***c)*** *Variation de la TMR en fonction de la température dans le modèle de cotunneling (trait plein).* ***d)*** *Variation de la TMR en fonction de la tension appliquée dans le modèle de cotunneling (trait plein). Les symboles représentent les datas expérimentales (issu de [458]).*

La conductance totale de l'assemblée est alors la somme sur n, du produit de la transmission totale par la contribution de l'énergie de charge :

$$G \propto \Sigma[exp\ (-2\kappa\ s')(1+m^2P^2)]^{n+1}\ exp\ (-<E_C>/2nk_BT)\ g_n(T)$$

$g_n(T)$ est une fonction $\propto (\pi k_BT)^{2n}$ qui rend compte du nombre d'électrons disponibles dans un intervalle d'énergie de πT autour du niveau de Fermi. Pour la suite, les approximations possibles concernent en premier lieu $g_n(T)$, qui dépend peu de la température par rapport au terme $exp\ (-<E_C>/2nk_BT)$, puis sur la fonction $[exp\ (-2\kappa s')]^{n+1} exp\ (-<E_C>/2nk_BT)$ qui présente un pic important en $n = n'$:

$$n' = \left[\frac{<E_C>}{(8\kappa < s > k_BT)}\right]^{1/2}$$

Dans le régime de blocage de Coulomb ($k_BT << E_C$), n' devient très grand, ce qui permet de remplacer la somme discrète dans l'expression de G, par une intégrale. On aboutit finalement à :

$$G \propto (1+m^2P^2)^{n'+1} exp - [8\kappa s' < E_C > /(k_BT)]^{1/2}$$

$$TMR = 1 - (1 + m^2P^2) - (n' + 1)$$

Pour des polarisations de spin P faible, un développement limité conduit à une dépendance de la TMR en fonction de la température plus explicite :

$$TMR \simeq m^2P^2 \left[1 + \left(\frac{8\kappa s' k_B T}{< E_C >}\right)^{-1/2}\right]$$

La théorie de Mitani et coll. prédit donc une augmentation de la TMR quand T diminue. Elle relie explicitement cette augmentation au blocage de Coulomb, via le mécanisme de cotunneling. Cette hypothèse a été confirmée par les calculs de Ju et Li [459], qui rajoutent que la décroissance de la TMR à haute température provient aussi de la décroissance de la polarisation de spin $P(T)$. Comme dans le cas des jonctions tunnel [425], $P(T)$ suivrait dans ce cas, une variation similaire à $m(T)$ d'après la loi de Bloch. Pour déterminer la variation de la TMR en fonction de la tension appliquée V, Mitani et coll. remplacent la fonction $g_n(T)$ par un terme dépendant de la tension ΔV appliquée entre deux grosses particules. ΔV est alors égal à $2nV/N$, où N représente le nombre total de granules suivant un chemin de conduction. Reprenant les mêmes démarches de calcul que pour la dépendance en température, la conductance totale G_V fonction de la tension est donnée par :

$$G_V = G[1 + (2eV/(N\pi k_B T))^2]^{n'}$$

avec G donné dans l'équation précédente. La TMR garde la même forme que précédemment, puisque le calcul du ratio de la TMR élimine le terme

$$[1 + (2eV/(N\pi k_B T))2]^{n'}$$

La TMR (V) varie donc en fonction de :

$$n' \propto < E_C > /T^{1/2}$$

Implicitement, la TMR varie suivant l'énergie de charge entre deux grosses granules qui va diminuer d'une quantité $eV/(n+1)$. Ces calculs étant développés dans le cas où les grosses granules sont peu nombreuses, cette énergie de charge sera réduite d'environ eV/N. Comme les réseaux granulaires contiennent un très grand nombre de particules, la dépendance de la TMR en fonction de V est faible (voir figure 2.18 **d)**) comparée à celle dans les jonctions tunnel.

Observations expérimentales :

Voie physique : Différents systèmes ont permis d'observer de la TMR dans des réseaux de particules notamment dans les assemblées composées de métaux de transition 3d (Fe [460, 461, 462, 463], Co [14, 464, 465, 458, 466, 467, 468, 36, 469, 470, 471, 472], ou Ni [473], de matériaux polycristallins [474], de joints de grains [475] ou de demi-métaux (CrO_2). Pour les réseaux de particules piégées dans une matrice isolante, quand la fraction volumique de particules est inférieure au seuil de percolation (ce qui permet d'éviter un comportement de type « métallique »), la barrière isolante la plus utilisée fut l'alumine [463, 14, 464, 465, 458], même si d'autres matrices tel que le HfO [460], MgF_2 [461], SiO_2 [462, 467], Xe, Kr [468], CO [469], $Zr0_2$ [471], $Ti0_2$ [472], ont montré la possibilité de les utiliser comme barrières tunnel pour du transport électronique dépendant en spin. Jusqu'à présent, les meilleurs résultats à basse température ont été rapportés sur les matériaux granulaires élaborés par un processus physique (co-évaporation). De nouveaux systèmes hybrides, où les grains sont incorporés dans des semi-conducteurs organiques tels que le fullerène $C60$ [476], le rubrène [477], ou de l'Alq_3 [478] ont présenté des valeurs de MR entre 10 et 100 % à basse température. Cependant, l'amplitude de la MR décroit toujours jusqu'à 0.1 % dans le meilleur des cas à température ambiante [476, 477, 478]. Cette forte décroissance en fonction de la température est probablement dûe à une dépolarisation en spin lors du transfert de charges dans des états localisés de la barrière organique [446]. Par ailleurs, d'autres systèmes comme des nanoparticules de type cœur-coquille (Co-CoO) [466], ou entourées de barrières organiques, tel que des chaînes carbonées courtes (CH_4 ou C_2H_4) [470] ont permis des mesures de TMR.

Voie chimique : Les résultats expérimentaux reportés précédemment ont été obtenus dans des réseaux de nano-objets élaborés par une étape de croissance d'agrégats métalliques dans une matrice isolante. Une voie émergente qui possède naturellement tous les atouts nécessaires est la synthèse chimique de nano-objets [33] dont l'auto-assemblage peut être guidé à partir de solutions colloïdales vers l'intérieur de dispositifs de mesures. En effet, ces nano-objets peuvent être plus monodisperses en taille que dans le cas des films granulaires et permettent un contrôle indépendant de leur taille avec leur distance inter-particulaire. De plus, cette voie permet de moduler les matériaux magnétiques utilisés, leur forme, la qualité cristallographique ainsi que les ligands de surface utilisés [34, 35].
La grande majorité des études concernant des nano-objets obtenus par voie chimique s'est portée principalement sur des oxydes magnétiques, en raison de la relative facilité de leur

synthèse et de leur manipulation (puisqu'ils ne nécessitent aucune précaution particulière contre l'oxydation) [44, 45, 46, 47]. Cependant, le transport dans de tels systèmes est dominé soit, par des effets intra-particules, soit par du désordre de spin à la surface des nano-objets [44, 45, 47]. De plus, il est difficile dans ces systèmes de savoir qui joue le rôle de la barrière tunnel entre la présence de joints de grains ou les barrière organiques. C'est pourquoi, même si de la TMR a été observée dans ces systèmes, certains doutes subsistent quant à son origine [46].

La seule façon d'éliminer ces doutes, est d'étudier des nano-objets magnétiques non oxydés à base de **Co**, **Fe**, **Ni** et leurs alliages, stabilisés directement après synthèse par des ligands organiques. Compte tenu des difficultés expérimentales liées à l'oxydation et à l'intégration de tels nano-objets, seul les travaux pionniers de Black et coll. ont rapporté l'observation de la TMR. Le système étudié était un réseau bi-dimensionnel de nanocristaux de **Co** synthétisées par voie chimique (voir figure 2.19 **a)**) [36]. Une distance inter-particulaire relativement élevée est mesurée après le dépôt des nanoparticules pouvant inclure cependant une couche d'oxyde (4 nm voir figure 2.19 **b)**). De plus, le dépôt étant fait sans précautions particulières, les nanoparticules sont par conséquent oxydées en surface et ne présentent aucune résistance mesurable. Pour remédier à ces problèmes, Black et coll. ont eu recours à un recuit thermique à 400 °C de leur système sous une atmosphère réductrice. Cette procédure, qui se traduit par une diminution de la distance inter-particulaire (voir figure 2.19 **c)**), est susceptible de modifier radicalement les ligands organiques voire de les endommager. Après recuit ils reportent de la TMR dont l'amplitude est d'environ entre 5 et 12 % à 2 K, mais disparait pour des températures supérieures à 20 K.

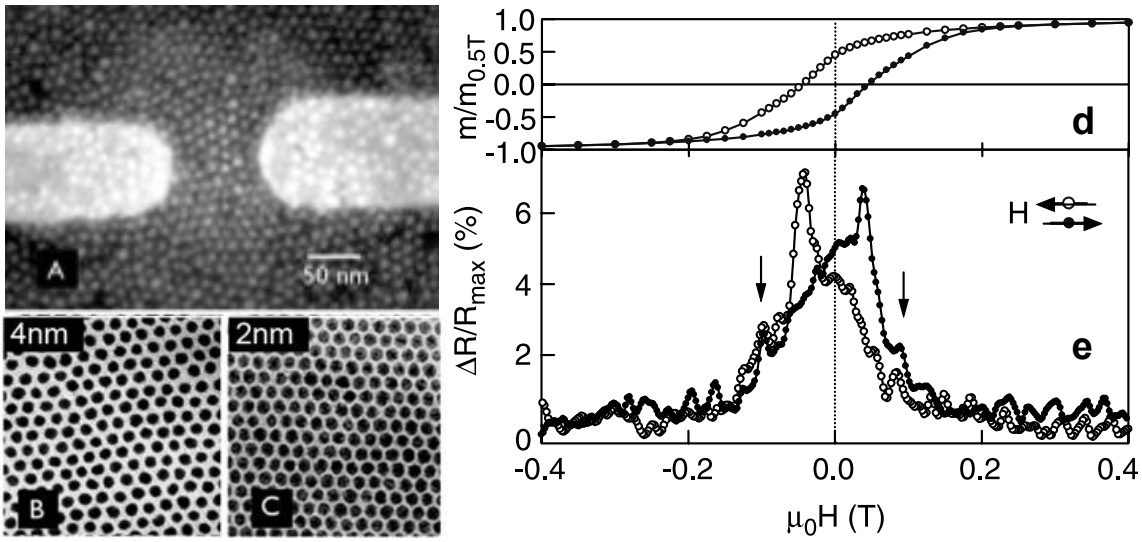


FIGURE 2.19 – *TMR dans des réseaux de nanoparticules de **Co** obtenus par voie chimique. **A)** Cliché de **MEB** d'une assemblée de nanoparticules de **Co**. **B)** Cliché de **MET** d'une assemblée de NCs avant recuit, (montrant une distance inter-particulaire de 4 nm et un diamètre moyen des NCs de 10 nm), **C)** et après recuit (montrant une distance inter-particulaire de 2 nm). **D)** Aimantation d'un film de nanoparticuls mesurée à 5 K. **E)** Magnétorésistance d'un dispositif à base de NCs de **Co** mesurée à 2 K. Issu de [36].*

Conclusion concernant la TMR

Comme dans les travaux de Mitani et coll. [464], toutes ces expériences ont mis en évidence la corrélation entre la dépendance angulaire de deux nanoparticules voisines et la conductivité du matériau. Il résulte alors des caractéristiques R (H) hystérétiques dont le pic de résistance maximale coïncide avec le champ coercitif de l'aimantation globale des particules (pour une température supérieure à la température de blocage) ou non-hystérétiques (dans l'état superparamagnétique, car il n'existe pas dans ce cas ce champ coercitif). De plus, les cycles M (H) ont été bien décrits par la théorie d'Inoue et Maekawa [453] (variation en m^2) soit directement [464, 467, 461], soit en introduisant une distribution de taille de particules [471, 462, 463].

2.3.2 Magnétorésistance à fort champ

Outre la TMR similaire au cas de jonctions tunnel, les réseaux de nanoparticules peuvent montrer d'autres effets magnétorésistifs. Dans le mécanisme de TMR classique (voir chapitre précédent), la résistance maximale du matériau est atteinte au champ coercitif du cycle d'hystérésis. Quand le champ magnétique appliqué est progressivement augmenté jusqu'à la valeur de l'aimantation à saturation, la résistance elle aussi devient constante et prend sa valeur minimale. Cependant, dans certains cas, la résistance ne

sature pas pour des champs appliqués supérieurs au champ de saturation. Nous nous réfèrerons pour la suite à des effets à fort champ pour parler de ce mécanisme.

Aspects théoriques

La réduction de taille induite par des particules nanométriques (augmentation du ratio surface/volume) engendre des effets de surface propres aux nanoparticules. En particulier, la compétition entre l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de surface peut induire pour des petites particules, un désordre de spin (canting) à la surface des particules. Cette hypothèse a été étudiée dans un premier temps par Holdenried et coll. [468], dans un modèle simple où le spin désaligné peut prendre deux orientations possibles (parallèle ou anti-parallèle au coeur ferromagnétique). Les auteurs définissent alors la variation de la TMR en fonction de la température par :

$$TMR(T) = \frac{[1 - 4f(1-f)]TMR(0)}{1 - 4f(1-f)TMR(0)}$$

où

$$TMR(0) = \frac{P^2}{1+P^2}$$

est la valeur de TMR prédite par Inoue et Maekawa. f est une fonction dépendant de la température qui représente la quantité de spins désordonnés tel que :

$$f = \frac{A\ exp(-E/k_BT)}{1 + A\ exp(-E/k_BT)}$$

A est le pourcentage de spins désordonnés à la surface du cluster qui dépend implicitement de la taille du cluster (comme énoncé plus haut) et E l'énergie nécessaire pour désorienter un spin. Quand la température augmente, f, et donc le désordre de spin à la surface, augmente également. Il est cependant nécessaire de remarquer que dans ce modèle, la TMR ne peut, conformément au modèle d'Inoue et Maekawa, excéder 50 %. Il ne représente donc qu'une explication alternative au modèle proposé par Mitani et coll. [458] à la variation de la TMR en fonction de la température. Par ailleurs, Huang et coll. [479] ont proposé un autre modèle reliant le désordre de spin à la surface des particules et leurs propriétés de transport. Leur simulation numérique est basée sur un algorithme Monte Carlo dans lequel les nanoparticules, piégées dans une matrice isolante, sont composés d'un cœur et d'une coquille (voir figure 2.20). La coquille représente les spins désordonnés à la surface et possède un caractère isolant. Dans leur modèle, les interactions dipolaires, l'anisotropie et l'énergie Zeeman sont considérées. Les configurations d'équilibre obtenues par les simulations montrent que pour des températures inférieures à la température

de Curie, le cœur de la nanoparticule a un caractère ferromagnétique (voir figure 2.20 **a)**). Cependant en augmentant la température, la configuration des spins devient plus complexe, avec la mise en place de désordre de spins à la surface des particules (voir figure **b)** et **c)**). Ils supposent qu'une contribution importante à la résistance du réseau est dûe aux spins désordonnés, et expriment ainsi la résistance totale R de l'assemblée comme le produit de trois contributions :

$$R = R_S.R_C.R_M$$

avec

$$R_S = (p - < cos\ \theta >),\ R_C = exp(E_C/2k_BT),\ et\ R_M = exp\ (X_M)$$

où

$$X_M \propto (U - < \vec{S_{Si}} - \vec{S_{Sj}} > + < \vec{S_{Ci}} - \vec{S_{Cj}} >)^{1/2}$$

et U est un terme décrivant l'énergie potentielle à la surface.
$< \vec{S_{Ci}} - \vec{S_{Cj}} > et < \vec{S_{Si}} - \vec{S_{Sj}} >$ représentent respectivement les couplages des spins dans le cœur et à la surface des nanoparticules. R_S rend compte de la résistance dûe à l'effet tunnel dépendant en spin entre les particules (orientation relative des moments magnétiques), R_C du blocage de Coulomb (et de la barrière isolante non magnétique) et R_M des corrélations magnétiques entre les spins de cœur et de la coquille. Le couplage entre ces spins crée une barrière tunnel effective qu'il est possible d'abaisser sous l'effet d'un champ magnétique. Dans ce modèle de cœur-coquille, la magnétorésistance est essentiellement dûe à ce couplage. Les spins désordonnés s'alignent alors suivant les spins de cœur sous l'effet d'un champ magnétique. Contrairement au modèle de Holdenried et coll. [468], le modèle de Huang et coll. prédit de larges amplitudes pouvant excéder les 50 % théoriques dans des réseaux de particules. Cependant, dans les deux modèles, il est à noter qu'aucune dépendance de la magnétorésistance en fonction de la tension appliquée n'est évoquée.

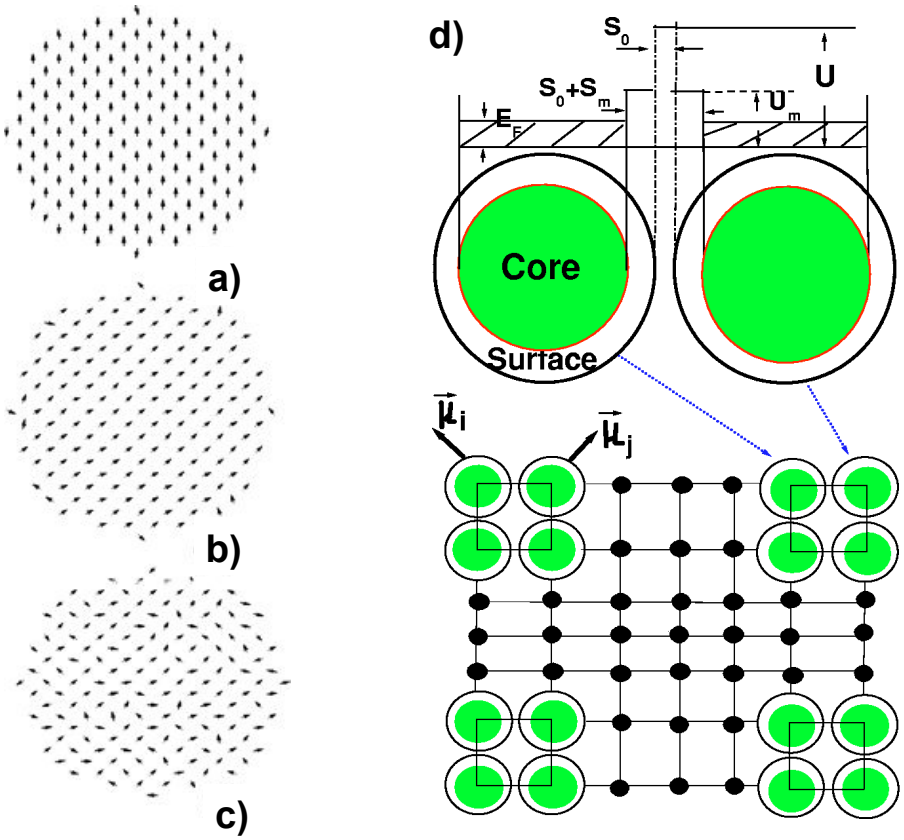


FIGURE 2.20 – *Simulations numériques de configurations de spin à : **a)** $T = 0.01$ K **b)**, $T = 0.31$ K, **c)** $T = 4.21$ K. **d)** Schéma représentatif du modèle de désordre de spin à la surface. Issu de [479].*

Observations expérimentales :

Des effets magnétorésistifs à fort champ ont été observés dans des assemblées de particules [468, 480, 481, 44], des matériaux granulaires [482, 471] et des matériaux polycristallins [475, 474, 483]. On peut distinguer alors deux catégories de réseaux : ceux composées de particules à base d'oxydes (réseaux de nano-objets et polycristallins) et les matériaux granulaires à base de métaux de transition 3d (**Co**, **Fe** et alliages).

Dans le premier cas, les effets à fort champ sont essentiellement attribués à un désordre de spin à la surface des particules. Park et coll. [474] ont mesuré la MR de films polycristallins formés de grains de Fe_3O_4 (avec différentes tailles allant de 17 nm à 200 nm selon l'élaboration) entourés d'oxyde de **Fe** amorphe. Les mesures de R (H), typique de transport tunnel entre les grains métalliques ($R \propto exp\ (T^{-1/2})$) montrent que ces joints de grains jouent le rôle de barrière tunnel. La mesure de R (H) quant à elle, révèle une TMR « classique » avec un cycle hystérétique reflétant la courbe d'hystérésis de l'aimantation

(voir figure 2.21 **a)**). Cependant, dans le cas d'une TMR classique, la dépendance de la R (H) en fonction de m doit être quadratique. Or, dans leur cas, cette théorie n'est pas vérifiée (voir figure 2.21 **b)**).

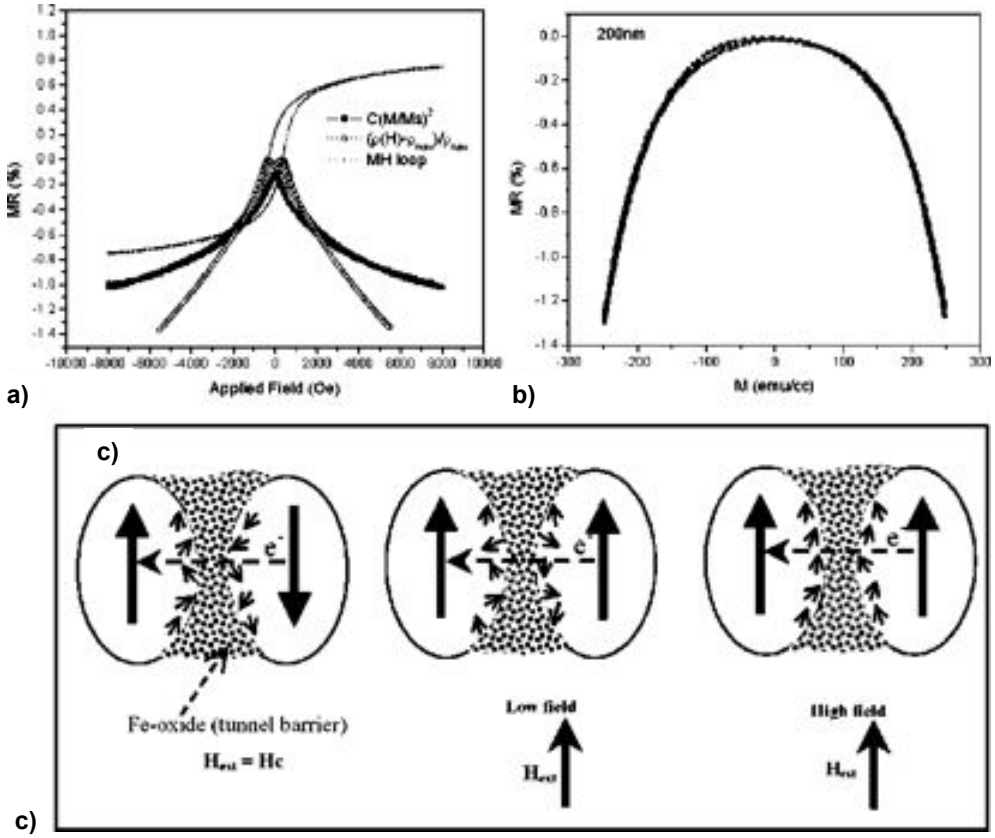


FIGURE 2.21 – ***a)*** *cycles R (H) et M (H) superposés au tracé en* m^2 *à température ambiante.* ***b)*** *variation de la résistance en fonction de l'aimantation à température ambiante.* ***c)*** *Schéma représentatif du mécanisme de MR à fort champ. Issu de [474].*

Les auteurs proposent alors une interprétation basée sur du désordre de spin à la surface des grains (voir 2.21 **c)**). À bas champ, la TMR est dûe au renversement des moments magnétiques du cœur des grains. A fort champ, une fois que ces moments magnétiques sont saturées, ce sont les spins désordonnés qui tendent à s'aligner suivant le champ magnétique.

Quand les réseaux de particules présentant des effets à fort champ sont des agrégats de métaux de transitions 3d piégés dans des matrices isolantes, l'origine des effets à fort champ est plutôt attribuée à la contribution magnétique d'impuretés présentes dans la matrice isolante. Les granules sont bien protégées par la matrice isolante et les cycles d'hystérésis ne révèlent pas la présence d'oxydation dans les particules (décalage des M (H)

dû au couplage d'échange avec un oxyde). Chayka et coll. [482] se sont particulièrement intéressés aux effets à fort champ de matériaux de type Co-Al-O. Pour une température de 20 K, ils ont observé une TMR classique, avec une saturation de la magnétorésistance pour un champ appliqué d'environ 1 T (voir figure 2.22 **e)**). A T = 4 K, la résistance de l'échantillon ne montre pas de saturation même pour un champ appliqué de 13 T. Ces effets proviendraient, d'après les auteurs, de la contribution d'impuretés paramagnétiques. L'aimantation de ces dernières étant décrites par une fonction de Langevin dépendant du ratio H/T, leurs contributions ne seraient significatives qu'à basse température et à fort champ.

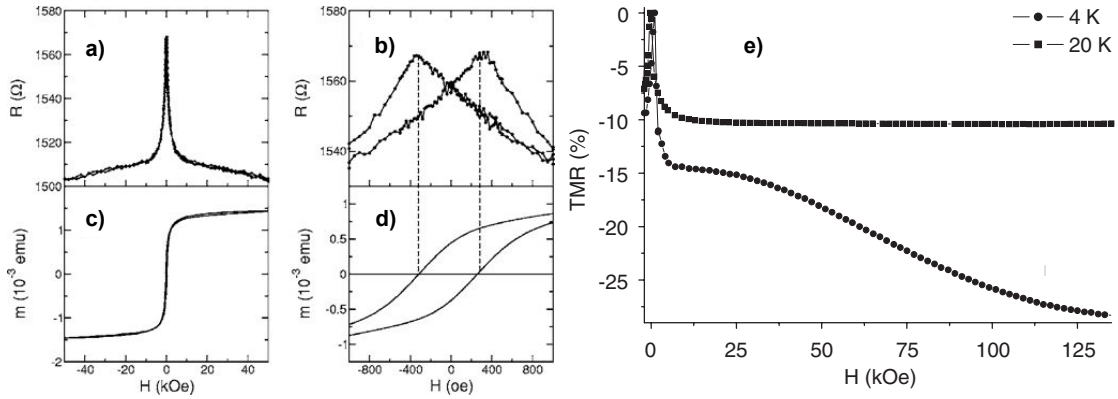


FIGURE 2.22 – *Mesure à T = 10 K de réseau de* $Co - Zr0_2$ ***a)*** *R (H). Une faible composante à fort champ engendre une non saturation de la résistance* ***b)*** *Zoom de la R (H) au niveau de la TMR "classique".* ***c)*** *Cycle M (H).* ***d)*** *Zoom à bas champ de la M (H) (issus de [471]).* ***e)*** *Cycle de R (H) de réseau de Co-Al-O à T = 20 K et 4 K. Issu de [482].*

2.3.3 Magnétorésistances atypiques dans des assemblées de nanoparticules de FeCo :

Pour clôturer cette partie, nous exposons ici les résultats de la thèse qui m'a précédée dont les travaux ont été menés par Reasmey Tan au LPCNO entre 2005 et 2008 [63]. Les effets observés étant riches et variés [37] nous nous limiterons à la description des effets et des concepts essentiels pour une bonne compréhension des résultats expérimentaux exposés dans la partie III de ce manuscrit.

Tan et coll. ont reporté un comportement atypique de MR (pour une température supérieure à 1.8 K uniquement, explicité dans la suite) dans des assemblées 3D et 2D de nanoparticules métalliques et ferromagnétiques de **FeCo**, obtenues par voie chimique. Ces résultats ont été obtenus d'une part, dans des supercristaux obtenus après évaporation du solvant sous vide et connectés directement à la laque d'argent (voir figure 2.23 **a)**), et d'autre part dans des assemblées de nanoparticules de **FeCo** (déposées par goutte sur des électrodes en forme de peignes inter-digités, voir figure 2.23). Les jeux de ligands entourant les nanoparticules ont été variés, donnant lieu à deux types de distribution de taille : une fortement polydisperse avec deux populations distinctes centrées sur $\sim$ 15 nm et 26 nm (voir figure 2.23 **c)** et **e)**) et une monodisperse centrée sur $\sim$ 15 nm (voir figure 2.23 **d)**). On notera que ces deux types de distribution et d'organisation ont été étudiés sur les deux architectures (sous forme de super-cristaux et d'assemblées de nanoparticules).

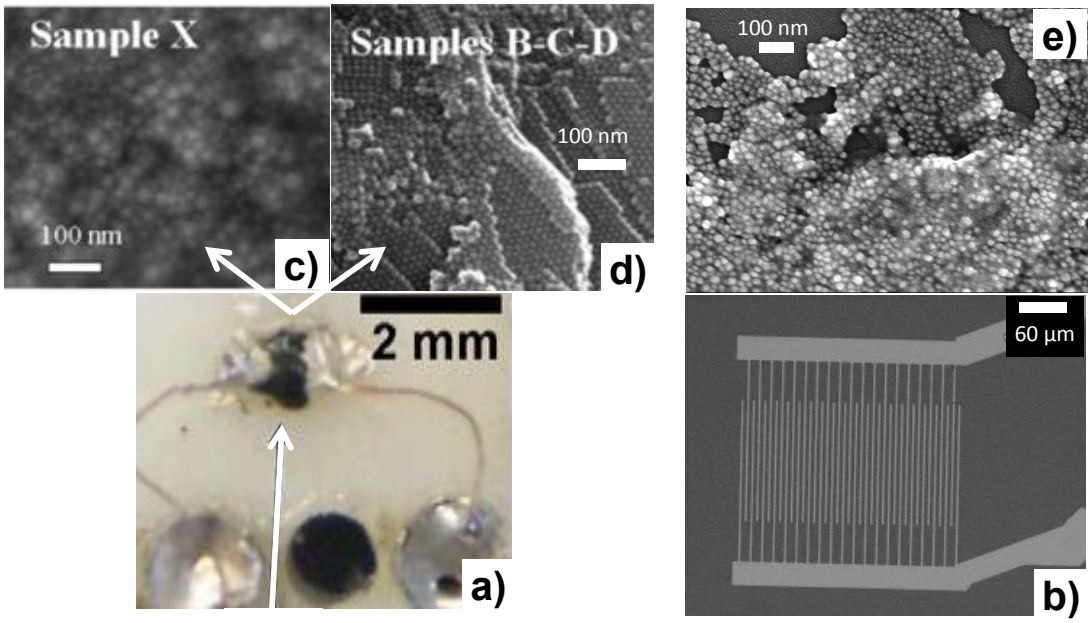


FIGURE 2.23 – *Clichés de microscopie optique et de **MEB** des différents échantillons mesurés par Tan et coll. (nanoparticules formant naturellement des supercristaux* ***a)*** *ou déposées à partir d'une solution colloïdale sur électrodes en forme de peignes inter-digités* ***b)****) synthétisés via différents jeux de ligands. La stœchiométrie de ces ligands organiques influence la taille et l'organisation des nanoparticules : B, C, D sont monodisperses en taille* ***d)****, alors que l'échantillon X est polydisperse avec deux populations distinctes* ***c)****. Issu de [63].*

Parmi tous les échantillons mesurés, indépendamment du type de ligand et du type de système, (super-cristaux ou peignes), la MR a suivi le comportement illustré sur la figure 5.6 : entre 1.8 K et 10 K, des effets à fort champ sont mesurés. Ces derniers s'effacent soudainement quand un second régime de magnétorésistance à bas champ prend le pas pour des températures inférieures à $\sim$ 1.7 K. Etant donné la similitude des résultats reportés sur les super-cristaux et les assemblées déposées directement sur des peignes inter-digités, nous ne présentons dans la suite que la seconde architecture.

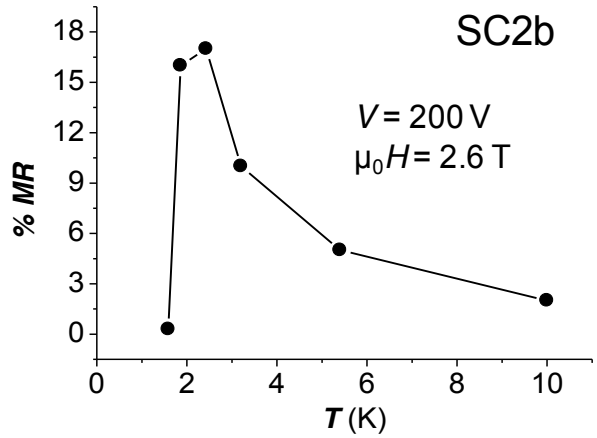


FIGURE 2.24 – *Variation typique de la magnétorésistance en fonction de la température, pour une tension de 200 V et un champ magnétique de 2.6 T. Issu de [63]*

Magnétorésistance pour T > 1.8 K :

Pour des températures comprises entre 1.8 K et 10 K, la variation de la résistance en fonction du champ magnétique ne présente pas de saturation. Cette MR à fort champ présente plusieurs caractéristiques (voir figure 2.25) :

- Elle ne sature pas, même jusqu'à un champ magnétique de 10 T,
- Son amplitude est toujours forte, et peut atteindre jusqu'à 3000 %,
- Son amplitude dépend du ratio H / T,
- L'amplitude de la MR décroit exponentiellement avec la tension,
- Elle est hystérétique, cet hystérésis étant dû à un retard temporel d'environ 30 s entre la variation de champ et la variation de résistance associée,
- Elle disparaît brutalement et complètement en-dessous de 1.8 K.

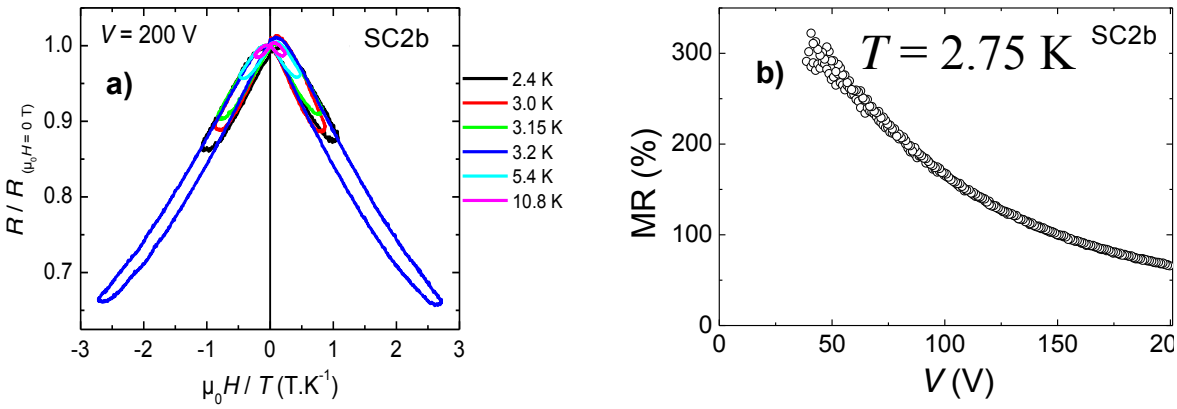


FIGURE 2.25 – ***a)*** *Courbes de MR mesurées entre 2.4 K et 10.8 K à 200 V. Les courbes sont tracées en fonction du ratio H/T.* ***b)*** *Variation de la MR en fonction de la tension à T =2.75 K. Issu de [63].*

La MR à fort champ ne semble pas être reliée directement à l'aimantation des nanoparticules comme dans le cas d'une TMR classique, comme en témoigne sa forte amplitude et l'absence de saturation à fort champ alors que les mesures d'aimantation sur les supercristaux montrent une saturation à $\sim$ 1 T. En revanche, la dépendance de son amplitude en fonction du ratio H/T témoigne d'une signature typique d'espèces paramagnétiques dont l'origine a été discutée précédemment (voir paragraphe 2.3.2).

Afin d'expliquer quantitativement leurs observations expérimentales dans ce régime, Tan et coll. ont développé un modèle développé plus bas. [62] :

- Fortes valeurs de MR,
- Dépendance en fonction de la tension et de H/T,
- Variation de la forme des courbes de MR,
- Décroissance de la MR en fonction de la température et disparition au dessus de 10 K (voir figure 2.28).

Magnétorésistance pour T $<$ 1.8 K :

Quand la température devient inférieure à 1.8 K, les effets à fort champ décrits ci-dessus disparaissent drastiquement. La MR mesurée change alors radicalement de forme et une magnétorésistance tunnel apparaît (voir figure 2.26). Cette dernière est caractérisée par :

- L'apparition de pics inverses pour des champs de $\pm$ 0.17 T,
- Une amplitude faible (de l'ordre de quelques %),
- L'amplitude de la MR décroit exponentiellement avec la tension,
- Sa dépendance en tension est moins prononcée que dans le cas des effets à fort champ. En définissant la résistance minimale comme étant, cette fois, la résistance au niveau des pics inverses, et la résistance maximale celle au champ de saturation, l'amplitude de la MR prend respectivement la valeur de - 0.3 % et - 1.8 % pour des tensions de 200 V et 90 V.

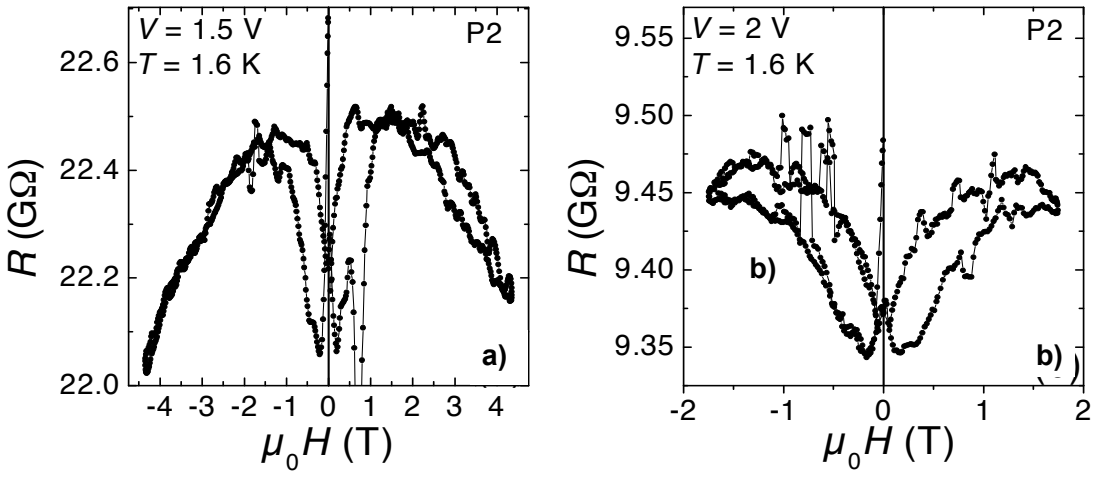


FIGURE 2.26 – *Courbes de MR mesurées à $T = 1.6$ K* ***a)*** *pour $V = 1.5$ V* ***b)*** *$V = 2$ V. Issu de [63].*

Modèle phénoménologique et interpretations : Le modèle ci-après a été développé afin d'expliquer la MR lorsque T>1.8 K. Cette MR ne semble pas être reliée directement à l'aimantation des NPs comme dans le cas d'une TMR classique, comme en témoigne sa forte amplitude et l'absence de saturation à fort champ, alors que les mesures d'aimantation sur les super-cristaux montrent une saturation à $\sim$ 1 T. En revanche, la dépendance de son amplitude en fonction du ratio H/T témoigne d'une signature typique d'espèces paramagnétiques (voir figure 2.25 **a)**). Ces impuretés paramagnétiques pourraient avoir deux origines différentes. La première hypothèse concerne les atomes à la surface des NPs. En effet, des études ont prouvé que le magnétisme des spins à la surface de ces derniers pouvait être perturbé par la présence de chaînes carboxyliques [484] ou des molécules de monoxyde de carbone (provenant de précurseurs généralement utilisés) [485]. De même, les réactions durant les synthèses chimiques n'étant pas totales, il reste toujours une certaine quantité de produits, dont la nature et la quantité varient selon le type de synthèse. C'est pourquoi, la présence de moments paramagnétiques, induits par la formation de complexes d'ions provenant de la décomposition et/ou formation d'espèces intermédiaires, est attendue dans ce type de système, et pourraient donc être piégés dans la barrière organique et/ou à la surface des nano-objets. Dans ce cadre, Tan et coll. ont développé un modèle phénoménologique basé sur la présence de spins faiblement couplés à la surface des nano-objets ou à l'intérieur de la barrière isolante (voir figure 2.27) [62].

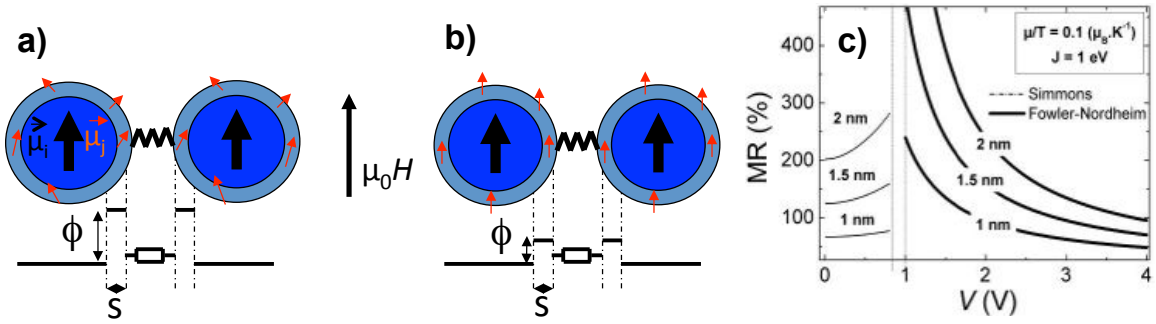


FIGURE 2.27 – *Impuretés de moment $\vec{\mu_j}$ adjacents à des nano-objets de moment $\vec{\mu_i}$. La décroissance de la hauteur de la barrière tunnel lors de l'application du champ est illustrée : sans champ magnétique* ***a)*** *et sous champ magnétique* ***b)****. **c)** Evolution de la MR en fonction de la tension, calculée par le modèle de Simmons et le modèle de Folder-Nordheim, chacun utilisé dans leur domaine de validité. Issu de [62].*

Le couplage entre les spins paramagnétiques ($\vec{\mu_j}$) et les spins du cœur du nano-objet ($\vec{\mu_i}$) engendrant alors une barrière tunnel effective de hauteur Φ :

$$\Phi = J(1- < \vec{\mu_i}.\vec{\mu_j} >)$$

avec J la hauteur de barrière en l'absence de champ magnétique. La corrélation magnétique $< \vec{\mu_i}.\vec{\mu_j} >$ peut être décrite par une fonction de Langevin $L(\xi)$ avec $\xi = \mu_j H/k_B T$. On notera que la MR à fort champ est exclusivement attribuée dans ce modèle au désordre de spins. Les effets de MR à bas champ liés au transport tunnel dépendant en spin entre les particules, et le blocage de Coulomb sont négligés. La résistance de la couche organique est supposée également indépendante de la tension. Contrairement aux modèles précédents, ce modèle introduit une dépendance de la MR en tension, via le courant tunnel calculé dans la structure grâce aux modèles de Simmons et de Fowler-Nordheim. En effet, Simmons a formulé l'expression d'une caractéristique $I_S(V)$ dans le modèle d'électrons libres telle que :

$$I_S \propto (\phi - eV/2)\ exp\ (-A.s(\phi - eV/2)^{1/2}) - (\Phi + eV/2)\ exp\ (-A.s(\phi + eV/2)^{1/2})$$

où $A = 4\pi/h(2m_e e)^{1/2}$, h est la constante de Planck, et m_e la masse d'un électron. Il est important de noter que cette expression a été développée dans le cas de faibles tensions appliqués, *i-e* pour $eV < \Phi$.
La formule du courant tunnel dans le modèle de Fowler-Nordheim $I_F(V)$ est :

$$I_F \propto V^2/(\Phi.s^2).exp\ (-C.s.\Phi^{3/2}/V)$$

I_F n'est valable que dans le cadre de forte polarisation, soit pour $eV > \Phi$. Les résistances déduites des I (V) sans champ magnétique et sous champ magnétique permettent ensuite de retracer les courbes de variations en fonction de la température ou du champ magnétique. On notera que ce modèle prédit un pic de MR lorsque la tension appliquée par espèce paramagnétique est de l'ordre de la hauteur de barrière (pour la même raison que dans les filtres à spin). Un exemple de modélisation de résultats expérimentaux obtenues via ce modèle sont présentés sur la figure 2.28. Plusieurs caractéristiques de la MR à fort champ observées expérimentalement [37] sont bien reproduites par ce modèle prenant en compte la présence d'impuretés paramagnétiques : l'amplitude de MR élevée ($\sim$ 3000 %) et maximale à basse température, la dépendance en fonction du rapport H/T, ainsi que la forte dépendance en tension).

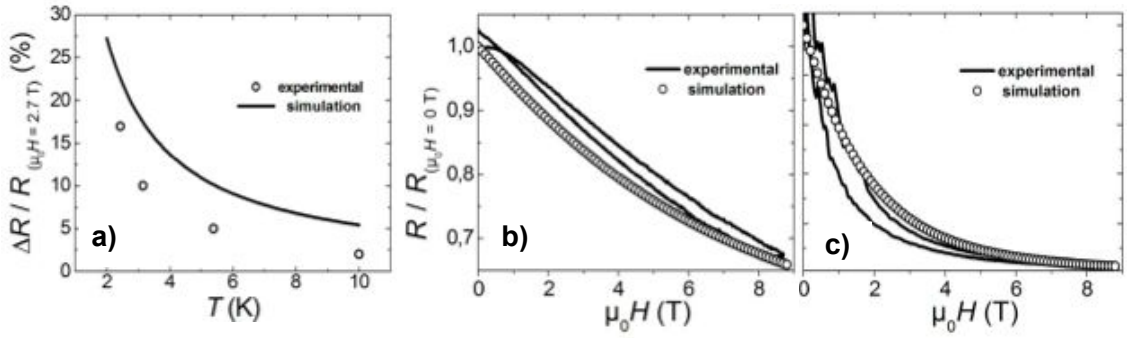


FIGURE 2.28 – *Comparaison des ajustements obtenus avec les courbes expérimentales* ***a)*** *MR (T).* ***b)*** *R (H) pour V(expérimental) = 200 V.* ***c)*** *V(expérimental) = 20 V. Issu de [62].*

Bibliographie : 1ère Partie Chapitre 2

[9] Stefano Sanvito. « Molecular spintronics ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 40 (6 2011), page(s): 3336–3355. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15047B (cf. p. XV, XVI, 128).

[13] A Bernand-Mantel et al. « A versatile nanotechnology to connect individual nano-objects for the fabrication of hybrid single-electron devices ». Dans : *Nanotechnology* 21.44 (2010), page(s): 445201. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=44/a=445201 (cf. p. XV, 106, 176).

[14] H. Fujimori, S. Mitani et S. Ohnuma. « Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films ». Dans : *Materials Science and Engineering : B* 31.1-2 (1995), page(s): 219 –223. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510794080321 (cf. p. XV, 136).

[20] Anne Bernand Mantel. « Transport à un électron et effets magnéto-Coulomb dans une nanoparticule unique ». Thèse de doct. Docteur de l'université Pierre et Marie Curie, 2009 (cf. p. XV, 103, 106, 336, 337).

[25] I. S. Beloborodov et al. « Granular electronic systems ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 79 (2 2007), page(s): 469–518. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.469 (cf. p. XV, 110, 289, 290).

[26] T. B. Tran et al. « Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 78.7 (2008), page(s): 075437 (cf. p. XV, 108–111, 279, 289–291).

[27] Dong Yu et al. « Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92 (21 2004), page(s): 216802. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.216802 (cf. p. XV, 110, 111, 289, 291).

[28] H. Moreira et al. « Electron Cotunneling Transport in Gold Nanocrystal Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 107 (17 2011), page(s): 176803. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.176803 (cf. p. XV, 108, 110–112, 291).

[29] Moon Sung Kang et al. « Size- and Temperature-Dependent Charge Transport in PbSe Nanocrystal Thin Films ». Dans : *Nano Letters* 11.9 (2011), page(s): 3887–3892. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2020153 (cf. p. XV, 108, 110–112, 289–291).

[33] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. « Synthesis and characterization of monodisperse nano crystals and close-packed nanocrystal assemblies ». Dans : *Annual Review of Materials Science* 30.1 (2000), page(s): 545–610. URL : http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.30.1.545 (cf. p. XVI, 136, 234, 377).

[34] Bruno Chaudret. « Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization ». Dans : *Comptes Rendus Physique* 6.1 (2005), page(s): 117 –131. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070504002142 (cf. p. XVI, 136).

[35] M. Respaud et al. « Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles ». Dans : *Phys. Rev. B* 57 (5 1998), page(s): 2925–2935. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.2925 (cf. p. XVI, 136).

[36] C. T. Black et al. « Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices ». Dans : *Science* 290.5494 (2000), page(s): 1131–1134. URL : http://www.sciencemag.org/content/290/5494/1131.abstract (cf. p. XVI, 108, 110, 136–138, 279, 289, 302).

[37] R. P. Tan et al. « Magnetoresistance and collective Coulomb blockade in superlattices of ferromagnetic CoFe nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. B* 79 (17 2009), page(s): 174428. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.174428 (cf. p. XVI, XVII, 109, 144, 150, 302).

[39] R. Bau et al. « Spin crossover in iron(II)-complexes ». Dans : *Metal Complexes*. T. 44. Structure & Bonding. Springer Berlin / Heidelberg, 1981, page(s): 83–195. URL : http://dx.doi.org/10.1007/BFb0111269 (cf. p. XVI, 113).

[40] A. Bousseksou et al. « Dynamic response of the spin-crossover solid $Co(H_2(fsa)_2en)(py)_2$ to a pulsed magnetic field ». Dans : *Phys. Rev. B* 65 (17 2002), page(s): 172412. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.172412 (cf. p. XVI, 113).

[41] Gábor Molnár et al. « Raman Spectroscopic Study of Pressure Effects on the Spin-Crossover Coordination Polymers $Fe(Pyrazine)[M(CN)_4], 2H_2O(M = Ni, Pd, Pt)$. First Observation of a Piezo-Hysteresis Loop at Room Temperature ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.14 (2003), page(s): 3149–3155. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp027550z (cf. p. XVI, 113).

[42] N. Ould Moussa et al. « Selective Photoswitching of the Binuclear Spin Crossover Compound [Fe(bt)(NCS)$_2$]$_2$(bpm) into Two Distinct Macroscopic Phases ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 94 (10 2005), page(s): 107205. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.107205 (cf. p. XVI, 113).

[44] Hao Zeng et al. « Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 73.2 (2006), page(s): 020402 (cf. p. XVI, XVII, 137, 141).

[45] Seongjin Jang, Wenjie Kong et Hao Zeng. « Magnetotransport in Fe_3O_4 nanoparticle arrays dominated by noncollinear surface spins ». Dans : *Phys. Rev. B* 76.21 (2007), page(s): 212403 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[46] Nurit Taub, Alexander Tsukernik et Gil Markovich. « Inter-particle spin-polarized tunneling in arrays of magnetite nanocrystals ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321.13 (2009), page(s): 1933 –1938. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885308012729 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[47] S. Wang et al. « Enhanced magnetoresistance in self-assembled monolayer of oleic acid molecules on Fe_3O_4 nanoparticles ». Dans : *Journal of Applied Physics* 94.1 (2009), page(s): 012507. URL : http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.3059571 (cf. p. XVI, XVII, 137).

[48] Mohammad S. Alam et al. « Spin-State Patterns in Surface-Grafted Beads of Iron(II) Complexes ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 49.6 (2010), page(s): 1159–1163. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200905062 (cf. p. XVII, 113).

[49] Daniel Aravena et Eliseo Ruiz. « Coherent Transport through Spin-Crossover Single Molecules ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 134.2 (2012), page(s): 777–779. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja2090096 (cf. p. XVII, 113).

[50] Lionel Salmon et al. « Re-investigation of the spin crossover phenomenon in the ferrous complex $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ ». Dans : *New J. Chem.* 33 (6 2009), page(s): 1283–1289. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B902811K (cf. p. XVII, 113).

[51] Tarik Mahfoud et al. « Electrical properties and non-volatile memory effect of the $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ spin crossover complex integrated in a microelectrode device ». Dans : *Applied Physics Letters* 99.5, 053307 (2011), page(s): 053307. URL : http://link.aip.org/link/?APL/99/053307/1 (cf. p. XVII, 113, 339).

[52] Kazuyuki Takahashi et al. « Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin-Low-Spin Conversion in the Molecular System $[Fe^{III}(qsal)_2][Ni(dmit)_2]_3$ ». Dans : *Inorganic Chemistry* 45.15 (2006), page(s): 5739–5741. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic060852l (cf. p. XVII, 113).

[53] Christophe Faulmann et al. « Electrical Conductivity and Spin Crossover : A New Achievement with a Metal Bis Dithiolene Complex ». Dans : *Inorganic Chemistry* 46.21 (2007), page(s): 8548–8559. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic062461c (cf. p. XVII, 113).

[54] Aurelian Rotaru et al. « Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials ». Dans : *Chem. Commun.* 48 (35 2012), page(s): 4163–4165. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30528C (cf. p. XVII, 113, 114, 248, 340, 345, 410).

[55] S. Shi et al. « Study of molecular spin-crossover complex $Fe(phen)_2(NCS)_2$ thin films ». Dans : *Applied Physics Letters* 95.4, 043303 (2009), page(s): 043303. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/95/043303/1 (cf. p. XVII, 113).

[56] Ferry Prins et al. « Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System ». Dans : *Advanced Materials* 23.13 (2011), page(s): 1545–1549. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821 (cf. p. XVII, 113–116, 345, 362, 409).

[57] Celine Etrillard et al. « Photoconduction in $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4), H_2O$ nanocrystals ». Dans : *Chem. Commun.* 47 (34 2011), page(s): 9663–9665. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CC11441G (cf. p. XVII, 113, 253, 254).

[59] V. Meded et al. « Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule : Theory and experiment ». Dans : *Phys. Rev. B* 83 (24 2011), page(s): 245415. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.245415 (cf. p. XVII, 113).

[62] Reasmey P. Tan, Julian Carrey et Marc Respaud. « Voltage and temperature dependence of high-field magnetoresistance in arrays of magnetic nanoparticles ». Dans : *Journal of Applied Physics* 104.2 (2008), page(s): 023908. URL : http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.2957061 (cf. p. XVII, 147–150).

[63] R.P.TAN. « propriétés magnétiques et de transport de nanoparticules magnétiques auto-organisées ». Thèse de doct. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE, 2008 (cf. p. XIX, 117, 144–146, 148, 170, 275, 279, 320).

[141] Denis Greshnykh et al. « On the Electric Conductivity of Highly Ordered Monolayers of Monodisperse Metal Nanoparticles ». Dans : *Nano Letters* 9.1 (2009), page(s): 473–478. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803520r (cf. p. 17, 108, 110, 111).

[371] Amir Zabet-Khosousi et Al-Amin Dhirani. « Charge Transport in Nanoparticle Assemblies ». Dans : *Chemical Reviews* 108.10 (2008), page(s): 4072–4124. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0680134 (cf. p. 100, 102, 112).

[372] K. K. Likharev. « Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions ». Dans : *IBM Journal of Research and Development* 32.1 (1988), page(s): 144 –158 (cf. p. 103, 333).

[373] Johann Sée. « Théorie du blocage de coulomb appliquée aux structures semiconductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium ». Thèse de doct. Thèse de doctorat de l'université d'Orsay, Paris XI, 2003 (cf. p. 103, 333).

[374] K. Mullen et al. « *I* - *V* characteristics of coupled ultrasmall-capacitance normal tunnel junctions ». Dans : *Phys. Rev. B* 37 (1 1988), page(s): 98–105. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.98 (cf. p. 103).

[375] A. Bernand-Mantel et al. « Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle : A step towards nanospintronics ». Dans : *Applied Physics Letters* 89.6 (2006), page(s): 062502. URL : http://link.aip.org/link/?APL/89/062502/1 (cf. p. 105, 106, 176).

[376] P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smokers et H. van Kempen. « Incremental Charging of Single Small Particles ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 60 (24 1988), page(s): 2543–2546. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.60.2543 (cf. p. 106).

[377] David L. Klein et al. « An approach to electrical studies of single nanocrystals ». Dans : *Applied Physics Letters* 68.18 (1996), page(s): 2574–2576. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/68/2574/1 (cf. p. 106).

[378] David L. Klein et al. « A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal ». Dans : *Nature* 389.6652 (oct. 1997), page(s): 699–701. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/39535 (cf. p. 106).

[379] S. H. Magnus Persson, Linda Olofsson et Linda Gunnarsson. « A self-assembled single-electron tunneling transistor ». Dans : *Applied Physics Letters* 74.17 (1999), page(s): 2546–2548. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/74/2546/1 (cf. p. 106).

[380] Hongkun Park et al. « Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration ». Dans : *Applied Physics Letters* 75.2 (1999), page(s): 301–303. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/75/301/1 (cf. p. 106).

[381] Saiful I. Khondaker et Zhen Yao. « Fabrication of nanometer-spaced electrodes using gold nanoparticles ». Dans : *Applied Physics Letters* 81.24 (2002), page(s): 4613–4615. URL : http://link.aip.org/link/?APL/81/4613/1 (cf. p. 106).

[382] M F Lambert et al. « Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments ». Dans : *Nanotechnology* 14.7 (2003), page(s): 772. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/14/i=7/a=313 (cf. p. 106).

[383] K. I. Bolotin et al. « Metal-nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration ». Dans : *Applied Physics Letters* 84.16 (2004), page(s): 3154–3156. URL : http://link.aip.org/link/?APL/84/3154/1 (cf. p. 106).

[384] Amir Zabet-Khosousi et al. « Influence of Linker Molecules on Charge Transport through Self-Assembled Single-Nanoparticle Devices ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 94 (9 2005), page(s): 096801. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.096801 (cf. p. 106).

[385] Y. G. Wei, C. E. Malec et Davidovic. « Saturation of spin-polarized current in nanometer scale aluminum grains ». Dans : *Phys. Rev. B* 76 (19 2007), page(s): 195327. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.195327 (cf. p. 106).

[386] M. Dorogi et al. « Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure ». Dans : *Phys. Rev. B* 52 (12 1995), page(s): 9071–9077. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.9071 (cf. p. 106).

[387] R. Wilkins, E. Ben-Jacob et R. C. Jaklevic. « Scanning-tunneling-microscope observations of Coulomb blockade and oxide polarization in small metal droplets ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 63 (7 1989), page(s): 801–804. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.63.801 (cf. p. 106).

[388] C. T. Black, M. T. Tuominen et M. Tinkham. « Voltage-activated charge motion measured by a mesoscopic two-tunnel-junction system ». Dans : *Phys. Rev. B* 50 (11 1994), page(s): 7888–7892. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.7888 (cf. p. 106).

[389] L. E. Harrell et al. « Scanning tunneling microscopy of passivated Au nanocrystals immobilized on Au(111) surfaces ». Dans : *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures* 17.6 (1999), page(s): 2411–2416. URL : http://link.aip.org/link/?JVB/17/2411/1 (cf. p. 106).

[390] P. Jiang, Z. F. Liu et S. M. Cai. « In situ CdS nanocluster formation on scanning tunneling microscopy tips for reliable single-electron tunneling at room temperature ». Dans : *Applied Physics Letters* 75.19 (1999), page(s): 3023–3025. URL : http://link.aip.org/link/?APL/75/3023/1 (cf. p. 106).

[391] Volker Jacobsen et al. « Current-Voltage Characterisation of Monolayer-Supported Au-Nanoclusters by Scanning Tunnelling Microscopy under Ambient Conditions ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005.18 (2005), page(s): 3683–3690. URL : http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200500270 (cf. p. 106).

[392] Fu-Ren F. Fan et Allen J. Bard. « An Electrochemical Coulomb Staircase : Detection of Single Electron-Transfer Events at Nanometer Electrodes ». Dans : *Science* 277.5333 (1997), page(s): 1791–1793. URL : http://www.sciencemag.org/content/277/5333/1791.abstract (cf. p. 106).

[393] Roychelle S. Ingram et al. « 28 kDa Alkanethiolate-Protected Au Clusters Give Analogous Solution Electrochemistry and STM Coulomb Staircases ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 119.39 (1997), page(s): 9279–9280. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja972319y (cf. p. 106).

[394] Shaowei Chen et al. « Gold Nanoelectrodes of Varied Size : Transition to Molecule-Like Charging ». Dans : *Science* 280.5372 (1998), page(s): 2098–2101. URL : http://www.sciencemag.org/content/280/5372/2098.abstract (cf. p. 106).

[395] Anne Bernand-Mantel et al. « Anisotropic magneto-Coulomb effects and magnetic single-electron-transistor action in a single nanoparticle ». Dans : *Nat Phys* 5.12 (déc. 2009), page(s): 920–924. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nphys1423 (cf. p. 106, 107, 175–177, 333).

[396] K.-H. Müller et al. « Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules ». Dans : *Phys. Rev. B* 66.7 (2002), page(s): 075417 (cf. p. 108, 274, 289).

[397] Paul Beecher et al. « Insulator-to-Metal Transition in Nanocrystal Assemblies Driven by in Situ Mild Thermal Annealing ». Dans : *Nano Letters* 4.7 (2004), page(s): 1289–1293. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl049358%2B (cf. p. 108, 111, 289, 302).

[398] A. Alan Middleton et Ned S. Wingreen. « Collective transport in arrays of small metallic dots ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 71 (19 1993), page(s): 3198–3201. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.3198 (cf. p. 108, 273, 279, 302).

[399] A. J. Rimberg, T. R. Ho et John Clarke. « Scaling Behavior in the Current-Voltage Characteristic of One- and Two-Dimensional Arrays of Small Metallic Islands ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 74 (23 1995), page(s): 4714–4717. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.4714 (cf. p. 109, 302).

[400] Jennifer Kane, Jason Ong et Ravi F. Saraf. « Chemistry, physics, and engineering of electrically percolating arrays of nanoparticles : a mini review ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (42 2011), page(s): 16846–16858. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12005K (cf. p. 109).

[401] D. V. Averin et Yu. V. Nazarov. « Virtual electron diffusion during quantum tunneling of the electric charge ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 65 (19 1990), page(s): 2446–2449. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.2446 (cf. p. 109).

[402] Jean-Francois Dayen et al. « Enhancing the Molecular Signature in Molecule-Nanoparticle Networks Via Inelastic Cotunneling ». Dans : *Advanced Materials* (2012), page(s): n/a–n/a. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201201550 (cf. p. 109, 111).

[403] Yuki Noda et al. « Electron transport in a gold nanoparticle assembly structure stabilized by a physisorbed porphyrin derivative ». Dans : *Phys. Rev. B* 82 (20 2010), page(s): 205420. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.205420 (cf. p. 110, 290).

[404] T. B. Tran et al. « Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 95.7 (2005), page(s): 076806 (cf. p. 110, 290, 291).

[405] K.-H. Muller et M. M. A. Yajadda. « Electron transport in discontinuous gold films and the effect of Coulomb blockade and percolation ». Dans : *Journal of Applied Physics* 111.12, 123705 (2012), page(s): 123705. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/111/123705/1 (cf. p. 110).

[406] Amir Zabet-Khosousi et al. « Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 96 (15 2006), page(s): 156403. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.156403 (cf. p. 110, 111, 279, 291).

[407] Arjan J. Houtepen, Daan Kockmann et Daniël Vanmaekelbergh. « Reappraisal of Variable-Range Hopping in Quantum-Dot Solids ». Dans : *Nano Letters* 8.10 (2008), page(s): 3516–3520. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8020347 (cf. p. 111, 279).

[408] Azzedine Bousseksou et al. « Molecular spin crossover phenomenon : recent achievements and prospects ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 40 (6 2011). URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15042A (cf. p. 113, 344, 363).

[409] Masayuki Nihei et al. « Spin-crossover behavior and electrical conduction property in iron(II) complexes with tetrathiafulvalene moieties ». Dans : *Dalton Trans.* 40 (10 2011), page(s): 2154–2156. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C0DT01092H (cf. p. 113).

[410] E. Coronado et al. « Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature ». Dans : *Advanced Materials* 19.10 (2007), page(s): 1359–1361. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700559 (cf. p. 114, 115, 345).

[411] José Ramón Galán-Mascarós et al. « Tuning Size and Thermal Hysteresis in Bistable Spin Crossover Nanoparticles ». Dans : *Inorganic Chemistry* 49.12 (2010), page(s): 5706–5714. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic100751a (cf. p. 114, 345).

[412] Masamichi Nishino et al. « Simple Two-Dimensional Model for the Elastic Origin of Cooperativity among Spin States of Spin-Crossover Complexes ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98 (24 2007), page(s): 247203. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.247203 (cf. p. 115, 345).

[413] D. J. Monsma et S. S. P. Parkin. « Spin polarization of tunneling current from ferromagnet-Al_2O_3 interfaces using copper-doped aluminum superconducting films ». Dans : *Applied Physics Letters* 77.5 (2000), page(s): 720–722. URL : http://link.aip.org/link/?APL/77/720/1 (cf. p. 118).

[414] M. Julliere. « Tunneling between ferromagnetic films ». Dans : *Physics Letters A* 54.3 (1975), page(s): 225 –226. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960175901747 (cf. p. 118, 130, 310).

[415] Sylvia MATZEN. « Films ultraminces épitaxiés de $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ pour le filtrage de spin à température ambiante ». Thèse de doct. Docteur de l'Université Paris VI, 2011 (cf. p. 119).

[416] P. M. TEDROW et R. MESERVEY. « Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd ». Dans : *Phys. Rev. B* 7 (1 1973), page(s): 318–326. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.318 (cf. p. 120).

[417] J. C. SLONCZEWSKI. « Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier ». Dans : *Phys. Rev. B* 39 (10 1989), page(s): 6995–7002. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.6995 (cf. p. 120).

[418] J. M. MACLAREN, X.-G. ZHANG et W. H. BUTLER. « Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling ». Dans : *Phys. Rev. B* 56 (18 1997), page(s): 11827–11832. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.11827 (cf. p. 121).

[419] A. VEDYAYEV et al. « Resonance in tunneling through magnetic valve tunnel junctions ». Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 39.2 (1997), page(s): 219. URL : http://stacks.iop.org/0295-5075/39/i=2/a=219 (cf. p. 121).

[420] Xiangdong ZHANG et al. « Spin-polarized tunneling and magnetoresistance in ferromagnet-insulator(semiconductor) single and double tunnel junctions subjected to an electric field ». Dans : *Phys. Rev. B* 56 (9 1997), page(s): 5484–5488. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.5484 (cf. p. 121).

[421] F. MONTAIGNE, M. HEHN et A. SCHUHL. « Tunnel barrier parameters and magnetoresistance in the parabolic band model ». Dans : *Phys. Rev. B* 64 (14 2001), page(s): 144402. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.144402 (cf. p. 121).

[422] I. I. OLEINIK, E. Y. TSYMBAL et D. G. PETTIFOR. « Atomic and electronic structure of Co/$SrTiO_3$/Co magnetic tunnel junctions ». Dans : *Phys. Rev. B* 65 (2 2001), page(s): 020401. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.020401 (cf. p. 121).

[423] J. MATHON et A. UMERSKI. « Theory of tunneling magnetoresistance in a junction with a nonmagnetic metallic interlayer ». Dans : *Phys. Rev. B* 60 (2 1999), page(s): 1117–1121. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.1117 (cf. p. 121).

[424] J. Mathon. « Tight-binding theory of tunneling giant magnetoresistance ». Dans : *Phys. Rev. B* 56 (18 1997), page(s): 11810–11819. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.11810 (cf. p. 121).

[425] Chang He Shang et al. « Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions ». Dans : *Phys. Rev. B* 58 (6 1998), page(s): R2917–R2920. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.R2917 (cf. p. 122, 135).

[426] A. Vedyayev et al. « Resonant spin-dependent tunneling in spin-valve junctions in the presence of paramagnetic impurities ». Dans : *Phys. Rev. B* 63 (6 2001), page(s): 064429. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.064429 (cf. p. 122).

[427] S. Zhang et al. « Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 79 (19 1997), page(s): 3744–3747. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.3744 (cf. p. 122).

[428] E. Y. Tsymbal et al. « Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 90 (18 2003), page(s): 186602. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.186602 (cf. p. 122, 125).

[429] S. Maekawa et U. Gafvert. « Electron tunneling between ferromagnetic films ». Dans : *Magnetics, IEEE Transactions on* 18.2 (1982), page(s): 707 –708 (cf. p. 122, 123).

[430] T. Miyazaki et N. Tezuka. « Giant magnetic tunneling effect in $Fe/Al_2O_3/Fe$ junction ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 139.3 (1995), page(s): L231 –L234. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395900012 (cf. p. 123, 124, 310).

[431] J. S. Moodera et al. « Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 74 (16 1995), page(s): 3273–3276. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.3273 (cf. p. 123, 124).

[432] M. Bowen et al. « Nearly total spin polarization in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ from tunneling experiments ». Dans : *Applied Physics Letters* 82.2 (2003), page(s): 233–235. URL : http://link.aip.org/link/?APL/82/233/1 (cf. p. 124, 125).

[433] C. L. Platt, B. Dieny et A. E. Berkowitz. « Spin polarized tunneling in reactively sputtered tunnel junctions ». Dans : *Journal of Applied Physics* 81.8 (1997), page(s): 5523–5525. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/81/5523/1 (cf. p. 125).

[434] D. Ristoiu et al. « The surface composition and spin polarization of NiMnSb epitaxial thin films ». Dans : *EPL (Europhysics Letters)* 49.5 (2000), page(s): 624. URL : http://stacks.iop.org/0295-5075/49/i=5/a=624 (cf. p. 125).

[435] J. Y. T. Wei, N.-C. Yeh et R. P. Vasquez. « Tunneling Evidence of Half-Metallic Ferromagnetism in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 79 (25 1997), page(s): 5150–5153. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.5150 (cf. p. 125).

[436] J. H. Park et al. « Direct evidence for a half-metallic ferromagnet ». Dans : *Nature* 392.6678 (avr. 1998), page(s): 794–796. URL : http://dx.doi.org/10.1038/33883 (cf. p. 125).

[437] W. H. Butler et al. « Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches ». Dans : *Phys. Rev. B* 63 (5 2001), page(s): 054416. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.054416 (cf. p. 125).

[438] J. Mathon et A. Umerski. « Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial $Fe/MgO/Fe$(001) junction ». Dans : *Phys. Rev. B* 63 (22 2001), page(s): 220403. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.220403 (cf. p. 125).

[439] M. Bowen et al. « Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001) ». Dans : *Applied Physics Letters* 79.11 (2001), page(s): 1655–1657. URL : http://link.aip.org/link/?APL/79/1655/1 (cf. p. 125).

[440] J. Faure-Vincent et al. « High tunnel magnetoresistance in epitaxial $Fe/MgO/Fe$ tunnel junctions ». Dans : *Applied Physics Letters* 82.25 (2003), page(s): 4507–4509. URL : http://link.aip.org/link/?APL/82/4507/1 (cf. p. 125).

[441] S. Ikeda et al. « Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature ». Dans : *Applied Physics Letters* 93.8, 082508 (2008), page(s): 082508. URL : http://link.aip.org/link/?APL/93/082508/1 (cf. p. 125).

[442] Evgeny Y Tsymbal, Oleg N Mryasov et Patrick R LeClair. « Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions ». Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 15.4 (2003), page(s): R109. URL : http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=4/a=201 (cf. p. 126).

[443] N. J. Tao. « Electron transport in molecular junctions ». Dans : *Nat Nano* 1.3 (déc. 2006), page(s): 173–181. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.130 (cf. p. 126).

[444] J. R. Petta, S. K. Slater et D. C. Ralph. « Spin-Dependent Transport in Molecular Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 93 (13 2004), page(s): 136601. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.136601 (cf. p. 126, 127, 311, 320).

[445] Sergio Tatay et al. « Self-Assembled Monolayer-Functionalized Half-Metallic Manganite for Molecular Spintronics ». Dans : *ACS Nano* (2012). URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn302458z (cf. p. 127).

[446] Clement Barraud et al. « Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors ». Dans : *Nat Phys* 6.8 (août 2010), page(s): 615–620. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nphys1688 (cf. p. 127, 128, 136, 320).

[447] T. S. Santos et al. « Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance and Spin-Polarized Tunneling through an Organic Semiconductor Barrier ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98.1 (2007), page(s): 016601 (cf. p. 129).

[448] J. H. Shim et al. « Large Spin Diffusion Length in an Amorphous Organic Semiconductor ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 100.22 (2008), page(s): 226603 (cf. p. 129).

[449] V. Dediu et al. « Room-temperature spintronic effects in Alq_3-based hybrid devices ». Dans : *Phys. Rev. B* 78 (11 2008), page(s): 115203. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.115203 (cf. p. 129).

[450] L. Néel. Dans : *Ann. Géophys* 5 (1949) (cf. p. 129).

[451] D. Kechrakos et K. N. Trohidou. « Magnetic properties of self-assembled interacting nanoparticles ». Dans : *Applied Physics Letters* 81.24 (2002), page(s): 4574–4576. URL : http://link.aip.org/link/?APL/81/4574/1 (cf. p. 129, 130).

[452] P J Jensen et G M Pastor. « Low-energy properties of two-dimensional magnetic nanostructures : interparticle interactions and disorder effects ». Dans : *New Journal of Physics* 5.1 (2003), page(s): 68. URL : http://stacks.iop.org/1367-2630/5/i=1/a=368 (cf. p. 129).

[453] J. Inoue et S. Maekawa. « Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films ». Dans : *Phys. Rev. B* 53 (18 1996), page(s): R11927–R11929. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R11927 (cf. p. 130, 132, 138, 280, 310).

[454] J. S. Helman et B. Abeles. « Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 37 (21 1976), page(s): 1429–1432. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.37.1429 (cf. p. 130).

[455] D. Kechrakos et K. N. Trohidou. « Correlation between tunneling magnetoresistance and magnetization in dipolar-coupled nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 71 (5 2005), page(s): 054416. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.054416 (cf. p. 130, 131).

[456] Victor F. Puntes et al. « Collective behaviour in two-dimensional cobalt nanoparticle assemblies observed by magnetic force microscopy ». Dans : *Nat Mater* 3.4 (avr. 2004), page(s): 263–268. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1094 (cf. p. 132).

[457] R P Tan et al. « Numerical simulations of collective magnetic properties and magnetoresistance in 2D ferromagnetic nanoparticle arrays ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.16 (2010), page(s): 165002. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=16/a=165002 (cf. p. 132, 224, 311).

[458] S. Mitani et al. « Enhanced Magnetoresistance in Insulating Granular Systems : Evidence for Higher-Order Tunneling ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 81.13 (1998), page(s): 2799–2802 (cf. p. 133, 134, 136, 139, 311).

[459] Sheng Ju et Zhen-Ya Li. « Tunneling magnetoresistance in granular composites ». Dans : *Journal of Applied Physics* 92.9 (2002), page(s): 5281–5285. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/92/5281/1 (cf. p. 135).

[460] Y. Hayakawa et al. « Microstructure and magnetoresistance of FeHfO films with high electrical resistivity ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 154.2 (1996), page(s): 175 –182. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539500579X (cf. p. 136).

[461] T. Furubayashi et I. Nakatani. « Giant magnetoresistance in granular $Fe - MgF_2$ films ». Dans : *Journal of Applied Physics* 79.8 (1996), page(s): 6258–6260. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/79/6258/1 (cf. p. 136, 138).

[462] S. Honda et al. « Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous $Fe - SiO_2$ granular films ». Dans : *Phys. Rev. B* 56 (22 1997), page(s): 14566–14573. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.14566 (cf. p. 136, 138).

[463] T. Zhu et Y. J. Wang. « Enhanced tunneling magnetoresistance of $Fe - Al_2O_3$ granular films in the Coulomb blockade regime ». Dans : *Phys. Rev. B* 60 (17 1999), page(s): 11918–11921. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.11918 (cf. p. 136, 138).

[464] S. Mitani, H. Fujimori et S. Ohnuma. « Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 165.1-3 (1997), page(s): 141 –148. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885396004908 (cf. p. 136, 138).

[465] S. Mitani, H. Fujimori et S. Ohnuma. « Temperature dependence of tunnel-type GMR in insulating granular systems ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181, Part 2.0 (1998), page(s): 919 –920. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885397004988 (cf. p. 136).

[466] D. L. Peng et al. « Characteristic transport properties of CoO-coated monodispersive Co cluster assemblies ». Dans : *Phys. Rev. B* 60 (3 1999), page(s): 2093–2100. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.2093 (cf. p. 136).

[467] S. Sankar, A. E. Berkowitz et David J. Smith. « Spin-dependent transport of $\mathbf{Co - SiO_2}$ granular films approaching percolation ». Dans : *Phys. Rev. B* 62 (21 2000), page(s): 14273–14278. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14273 (cf. p. 136, 138).

[468] M Holdenried, B Hackenbroich et H Micklitz. « Systematic studies of tunneling magnetoresistance in granular films made from well-defined Co clusters ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 231.1 (2001), page(s): 13 –19. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885301001433 (cf. p. 136, 139–141).

[469] H. Zare-Kolsaraki et H. Micklitz. « Tunneling magnetoresistance between Co clusters coated with CO molecules ». Dans : *Phys. Rev. B* 67.22 (2003), page(s): 224427 (cf. p. 136).

[470] H. Zare-Kolsaraki et H. Micklitz. « Tunneling magnetoresistance of $CH4$ and C_2H_4 molecules sandwiched between Co clusters ». Dans : *Phys. Rev. B* 67.9 (2003), page(s): 094433 (cf. p. 136).

[471] B. J. Hattink et al. « Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO_2 granular thin films ». Dans : *Phys. Rev. B* 73 (4 2006), page(s): 045418. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.045418 (cf. p. 136, 138, 141, 143).

[472] J. Varalda et al. « Tunnel magnetoresistance and Coulomb blockade in a planar assembly of cobalt nanoclusters embedded in TiO_2 ». Dans : *Journal of Applied Physics* 101.1, 014318 (2007), page(s): 014318. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/101/014318/1 (cf. p. 136, 309).

[473] J. I. Gittleman, Y. Goldstein et S. Bozowski. « Magnetic Properties of Granular Nickel Films ». Dans : *Phys. Rev. B* 5 (9 1972), page(s): 3609–3621. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.3609 (cf. p. 136).

[474] Chando Park et al. « Magnetoresistance of polycrystalline Fe_3O_4 films prepared by reactive sputtering at room temperature ». Dans : *Journal of Applied Physics* 97.10 (2005), page(s): 10C303. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?JAP/97/10C303/1 (cf. p. 136, 141, 142).

[475] P. Chen et al. « Giant Room-Temperature Magnetoresistance in Polycrystalline $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4$ with $\alpha - Fe_2O_3$ Grain Boundaries ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 87 (10 2001), page(s): 107202. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.107202 (cf. p. 136, 141, 281).

[476] Shinji Miwa et al. « Spin-Dependent Transport in C_{60}-Co Nano-Composites ». Dans : *Japanese Journal of Applied Physics* 45.28 (2006), page(s): L717–L719. URL : http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/45/L717/ (cf. p. 136).

[477] Haruka Kusai et al. « Large magnetoresistance in rubrene-Co nano-composites ». Dans : *Chemical Physics Letters* 448.1-3 (2007), page(s): 106 –110. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261407013036 (cf. p. 136).

[478] Shinichi Tanabe et al. « Spin-dependent transport in nanocomposites of Alq_3 molecules and cobalt nanoparticles ». Dans : *Applied Physics Letters* 91.6, 063123 (2007), page(s): 063123. URL : http://link.aip.org/link/?APL/91/063123/1 (cf. p. 136).

[479] Zhigao Huang et al. « Monte Carlo simulation of tunneling magnetoresistance in nanostructured materials ». Dans : *Phys. Rev. B* 69 (9 2004), page(s): 094420. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094420 (cf. p. 139, 141).

[480] L. Savini et al. « Observation of magnetoresistance in core-shell Fe-Fe oxide systems ». Dans : *Journal of Applied Physics* 91.10 (2002), page(s): 8593–8595. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/91/8593/1 (cf. p. 141).

[481] Wendong WANG et al. « Enhanced tunneling magnetoresistance and high-spin polarization at room temperature in a polystyrene-coated Fe_3O_4 granular system ». Dans : *Phys. Rev. B* 73 (13 2006), page(s): 134412. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.134412 (cf. p. 141).

[482] O. CHAYKA et al. « High field magnetoresistance in $Co - Al - O$nanogranular films ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 300.2 (2006), page(s): 293 –299. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885305005378 (cf. p. 141, 143).

[483] D. D. SARMA et al. « Intergranular Magnetoresistance in Sr_2FeMoO_6 from a Magnetic Tunnel Barrier Mechanism across Grain Boundaries ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98 (15 2007), page(s): 157205. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.157205 (cf. p. 141).

[484] N. CORDENTE et al. « Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes : Influence on magnetism ». Dans : *Journal of Applied Physics* 94.10 (2003), page(s): 6358–6365. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/94/6358/1 (cf. p. 148).

[485] Julio OSUNA et al. « Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.35 (1996), page(s): 14571–14574. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp961086e (cf. p. 148, 328).

Deuxième partie

Dispositifs physiques de mesure de nano-objet(s)

Chapitre 3

Elaboration d'électrodes par les techniques de lithographies

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire les différentes géométries d'électrodes de mesures qui ont été élaborées au cours de cette thèse, grâce aux techniques de lithographies et de nano-indentation.

Les techniques de lithographie optique et électronique, accessibles au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes), nous ont permis d'élaborer des dispositifs de mesures où les électrodes sont en configuration planaire, soit avec un forme de peignes inter-digités pour une mesure en parallèle, soit en regard. Les pré-requis indispensables liés à ces deux techniques sont tout d'abord l'obtention d'un wafer de silicium, qui est le support de base pour la structuration d'électrodes. Dans notre cas, nous avons utilisé des wafers de 4 pouces dopés positivement avec du bore munis d'une épaisseur de 380 μm. Ce type de wafer conducteur a l'avantage, si on le souhaite à posteriori, de permettre la connexion d'une grille en face arrière. Un second pré-requis est l'oxydation thermique du wafer jusqu'à atteindre typiquement une couche de 300 nm de SiO_2, capable alors d'isoler électriquement les électrodes entre elles, même pour des tensions élevées (> 50 Volt). Enfin, il est nécessaire avant d'engager un tel procédé d'avoir préalablement modélisé les géométries d'électrodes numériquement, grâce à un logiciel de conception vectorielle.
Pour structurer des électrodes micrométriquement espacées, nous avons utilisé la technique de lithographie optique (ou photo-lithographie), qui est un procédé de microfabrication en parallèle. Cette technique utilise un rayonnement UV qui insole un masque formé de zones opaques et transparentes (motifs de chrome reproduits à partir des motifs modélisés numériquement, sur un support transparent en quartz).
Pour des motifs plus petits que 0.7 μm, la lithographie électronique est la méthode par excellence. Cette technique utilise un faisceau d'électrons (de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre) qui est balayé sur une couche polymérique électrosensible afin de définir les motifs directement à partir de ceux modélisés numériquement. Il s'agit d'un procédé d'écriture séquentielle, nécessairement long comparativement à la lithographie optique cependant, grâce à la faible longueur d'onde associée aux électrons, cette technique

permet théoriquement d'atteindre des résolutions de quelques nanomètres. Néanmoins, si le motif est complexe, comme c'est le cas des géométries périodiques des peignes interdigités, les effets de proximités vont limiter la résolution. En effet, lorsque les électrons du faisceau pénètrent la résine, une bonne partie de leur énergie sert à la formation d'électrons secondaires. Ces derniers, possédant des énergies comprises entre 2 et 50 eV, sont les responsables de la majeure partie de l'exposition de la résine. L'une des conséquences de ces interactions est l'élargissement du diamètre du faisceau qui détermine la résolution la plus petite qui pourra être obtenue expérimentalement. C'est pourquoi, la taille des motifs obtenus est plus grande que la taille nominale prévue lors du dessin initial, et qu'il faut donc ajuster les doses d'expositions.
Ces deux techniques de lithographie possèdent des étapes clés d'élaboration qui leurs sont communes et que nous avons schématisées par ordre chronologique sur la figure 3.1 :

- **l'enrésinement** (ou enduction) d'une résine électro ou photosensible par spin coating sur la totalité de la surface du wafer. Cette étape est habituellement suivie d'un bref recuit du wafer après l'enduction de la résine permet d'évacuer entièrement le solvant dans laquelle elle est dissoute. De plus, cela permet de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine, et d'améliorer son adhésion au wafer.
- **l'insolation** de la résine par rayonnement UV ou par un faisceau d'électron, respectivement dans le cas de la lithographie optique ou électronique. Cette étape entraîne des modifications chimiques au sein de la résine qui se traduit par des différences de solubilité entre les parties insolées et les zones adjacentes.
- **la révélation** de la résine qui différentie les zones insolées des zones non-insolées, grâce à leurs variations de masse moléculaire. En effet, la solubilité d'un polymère dans un solvant, c'est-à-dire la vitesse de dissolution, dépend de son poids moléculaire qui diffère lorsque la zone a été insolée et dépend de la nature positive ou négative de la résine. On parle de résine positive dans le cas où les zones insolées sont solubilisées, et de résine négative dans le cas où les zones insolées sont durcies et au contraire conservées.
- **la métallisation** qui consiste à déposer sur la résine structurée une couche mince métallique, soit par évaporation sous vide (méthode de dépôt directionnel), soit par pulvérisation cathodique (sputtering). On notera que la couche métallique se dépose tant sur la résine que sur la surface du substrat.
- **le lift off** désigne l'immersion du wafer dans un solvant fort (acétone), afin de dissoudre les zones de résine non révélées. Par conséquent, ce sont seulement les parties métalliques directement en contact avec le substrat qui subsistent.

On notera qu'après la toute dernière étape de lithographie, nous déposons habituelle-

ment une résine de protection à la surface des électrodes, afin de les protéger des éclats de silicium pendant la découpe du wafer par une scie diamant.

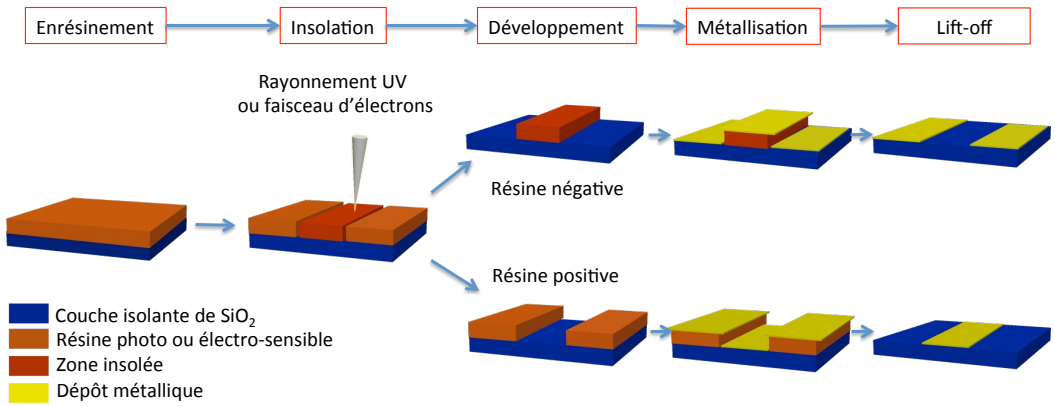


FIGURE 3.1 – *Schéma représentant le principe de la lithographie par faisceau d'électrons (ou lithographie électronique) et la lithographie par rayonnement UV (ou photo-lithographie). Un faisceau d'électrons finement localisé ou un rayonnement UV localisé grâce à un masque, sont utilisés pour écrire directement des motifs dans une fine couche de résine pré-déposée sur le substrat.*

3.1 Lithographie optique

3.1.1 Electrodes en forme de peignes inter-digités séparées de 10, 4 , 2 μm)

La résistance intrinsèque d'une assemblée de nano-objets peut être très élevée même à température ambiante à cause du grand nombre de paires de barrières tunnel organiques qui entourent naturellement chaque nano-objet. A fortiori, dans le régime de blocage de Coulomb qui apparaît à basse température, la résistance augmente de plusieurs ordres de grandeur. C'est pourquoi, pour espérer étudier ces systèmes sur de larges plages de température, il est nécessaire de diminuer leur résistance équivalente. Dans ce cadre, nous avons réutilisé les masques de lithographie optique conçus pendant la thèse de Reasmey Tan [63]. En effet, une géométrie originale en forme de peignes inter-digités avait montré son efficacité, grâce à une mesure en parallèle, pour mesurer jusqu'à très basse température des propriétés de magnéto-transport de nanoparticules de **FeCo** [486] (voir figure 3.2 **d)**, **e)**). L'astuce provient du grand nombre de paires d'électrodes qui augmente la surface de conduction S (voir zones hachurées sur la figure 3.2 **f)**), permettant alors de diminuer la résistance équivalente (R_{eq}) de l'assemblée déposée sur de telles électrodes. Nous avons alors reproduit des géométries similaires par lithographie optique avec des jeux différents d'espacements (L) entre les électrodes (10, 4 et 2 μm).

Ce type de d'électrodes patternées sur un substrat isolant peut être relié au monde extérieur grâce à un support TO8 (voir figure 3.2 **b)**, **c)**) et la technique de bonding. Le bonding consiste à souder deux métaux (un fil métallique avec une macro-électrode sur le substrat et le plot du support TO8) en combinant une force d'appui, une énergie ultrasonique et un temps suffisant pour assurer la diffusion métal-métal. Une fois les électrodes connectées électriquement sur un support TO8, ce dernier peut être manipulé et emboîté à un connecteur femelle, lui même relié soit à une canne de magnéto-transport (voir 3.2 **a)**) soit à un GBF par lesquels on applique une tension.

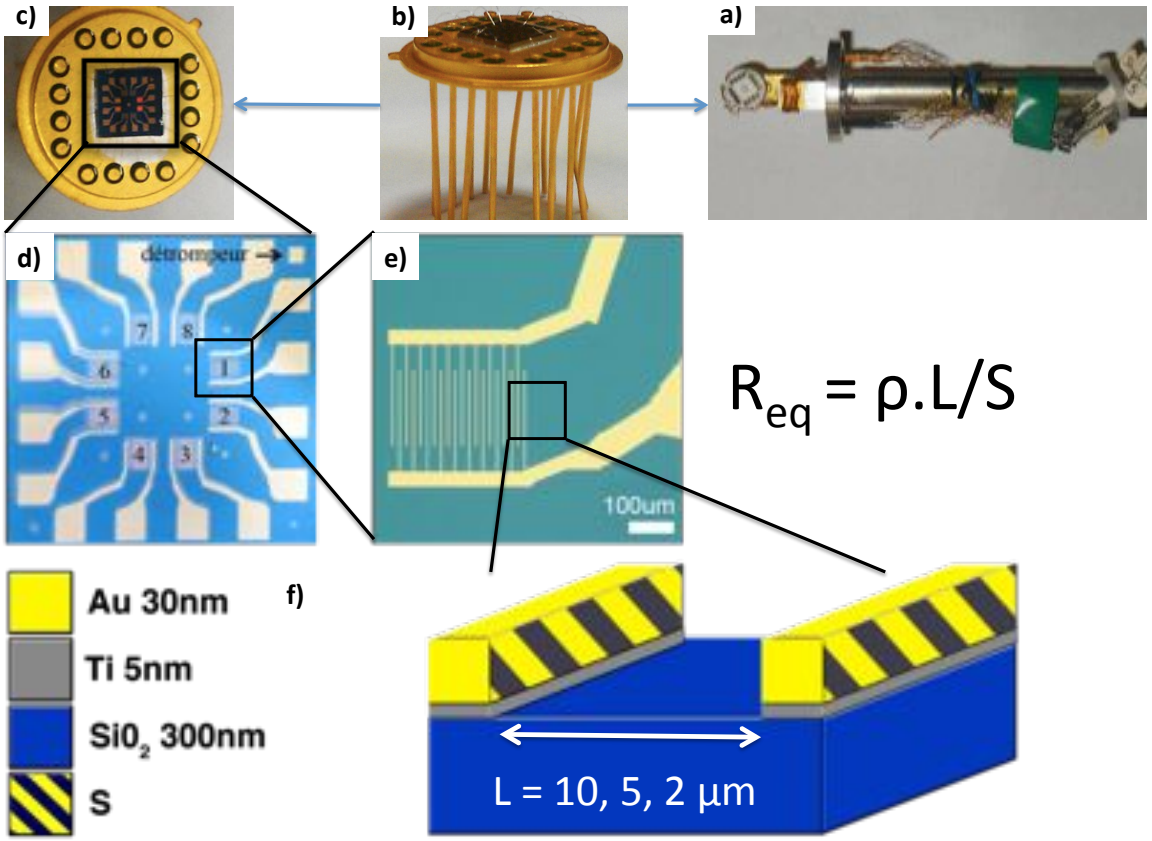


FIGURE 3.2 – *Elaboration par lithographie optique d'électrodes en forme de peignes inter-digités.* ***a)*** *Connecteur TO8 femelle relié à une canne de magnéto-transport.* ***b)*** *Vue de côté* ***c)*** *et d'un substrat muni d'électrodes pré-patternées collé à la laque d'argent sur le dessus d'un support TO8. Les macro-électrodes du substrat sont reliées aux plots du support TO8 par bonding de fils d'aluminium.* ***d)***, ***e)*** *Clichés de microscopie optique représentatifs d'un substrat après son élaboration par lithographie optique.* ***d)*** *Ce denier comporte huit paires d'électrodes dont un "détrompeur" en haut à droite permettant de différencier par un numéro les paires d'électrodes.* ***e)*** *Le grand nombre de paires d'électrodes augmente la surface de conduction S (zone hachurées). Ainsi, la résistance équivalente d'un dépôt de nano-objets peut être diminuée.* ***f)*** *Schéma en coupe d'un peigne inter-digité comportant : i/ une couche de dioxyde de silicium (SiO_2) ii / une couche d'accroche non continue de titane (Ti) de 5 nm d'épaisseur iii / et une couche d'Au de 30 nm d'épaisseur qui constitue les électrodes du dispositif. Différents espacements ont été réalisés (10, 4 et 2 µm).*

3.2 Lithographie optique/électronique

Grâce à la combinaison de la lithographie optique et électronique nous avons développé de nouveaux motifs comportant des électrodes de mesure séparées par de plus faibles distances. Deux géométries distinctes ont été choisies : d'un part en forme de peignes inter-digités, et d'autre part en forme d'électrodes en regard dont leur pas est variable ou fixe. Ce procédé se déroule en trois étapes :

- Une première étape de **lithographie optique** permet de définir des macro-électrodes permettant de relier les futures nano-électrodes avec le monde extérieur.
- La seconde étape consiste à élaborer les nano-électrodes par **lithographie électronique** au centre de chaque substrat couvrant une surface de 50 μm^2.
- Enfin, pour s'assurer que la reprise de contact des deux types de lithographie ne constitue pas une barrière tunnel à cause de la présence de la couche d'accroche de 5 nm de titane oxydé (ce qui nous gênerait pour l'interprétation de nos mesures), nous court-circuitons ces dernières grâce à une dernière étape de **lithographie optique** effectuée exactement au-dessus des macro-électrodes mais **sans couche d'accroche** cette fois.

De part les géométries périodiques des peignes inter-digités et les très faibles dimensions de séparations des nano-gaps, nous avons procédé à plusieurs tests de doses avant d'obtenir un résultat satisfaisant grâce à la lithographie électronique. On notera que la dose définie la quantité de charges qui bombarde une unité de surface de résine. Pour la résine utilisée, ici le **PMMA**, la valeur de ce paramètre est typiquement égale à 200 $\mu C.cm^{-2}$. Malgré ces tests, et en tenant compte des effets de proximités, le peigne inter-digité qui possède à la fois l'espacement et le pas le plus petit (égal à 80 et 120 nm respectivement) n'a pas pu être validé après lift off.

3.2.1 Electrodes en forme de nano-peignes inter-digités

La motivation d'une telle géométrie présentée sur la figure 3.3 est la même que nous avons déjà évoqué plus haut. En effet, comme nous divisons à peu près la distance de séparation par dix au minimum, mais que dans le même temps la longueur des doigts des peignes est également divisée par dix, nous devrions obtenir sensiblement la même efficacité dans la diminution de la résistance équivalente des nano-objets. L'avantage de cette géométrie réside dans la possibilité de mener des études sur relativement peu de nano-objets (de 8 à 200 et 15 nano-objets en série respectivement suffisent à relier deux électrodes des géométries de peignes variables en **a)** et de peignes fixes en **b)** dans le cas où le diamètre du nano-objet est d'environ 10 nm).

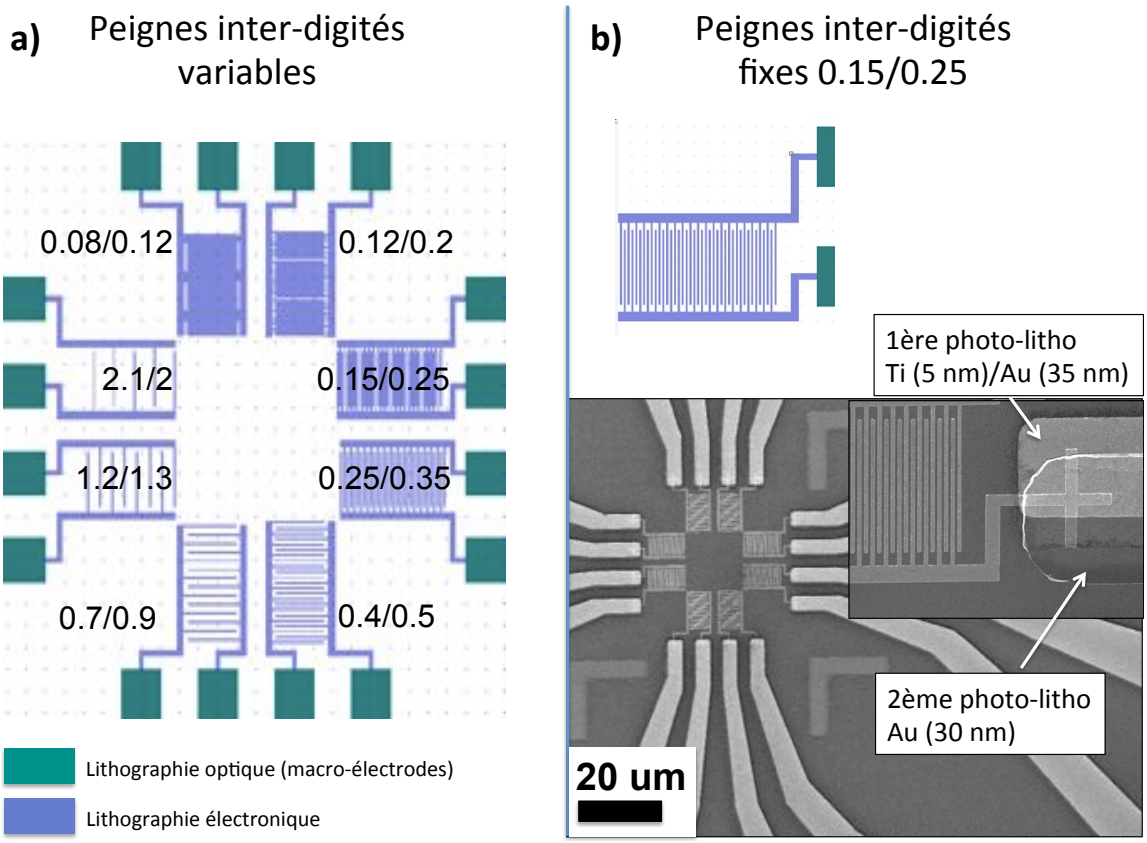


FIGURE 3.3 – *Electrodes en forme de peignes inter-diités élaborées par lithographie optique et électronique.*
La lithographie électronique a permis d'élaborer des électrodes dont l'espacement et le pas sont respectivement variables, grâce à une dose d'insolation variable (voir ***a)*** *où "espacement/pas" est exprimé en µm), ou fixe (voir* ***b)*** *dont l'espacement et le pas valent 0.15/0.25 µm). En* ***b)*** *est également représenté un cliché de* ***MEB*** *pris à la fin des trois étapes et qui met en évidence la reprise de contact entre les lithographies optique et électronique mais également la 2ème lithographie avec une métallisation sans couche d'accroche.*

3.2.2 Electrodes en forme de "nano-gap"

Alors que l'avantage de la géométrie précédente est sa mesure en parallèles, cela devient son principal inconvénient lorsqu'on souhaite estimer la densité de courant traversant la nano-structure. De plus, la possibilité d'avoir plusieurs chemins de conduction en parallèle peut être une source de non reproductibilité des mesures et donc des études qui sont menées. En effet, si un des chemins vient à se détériorer ou être modifié par le courant, la température ou encore la pression, un autre chemin pourrait présenter une moindre résistance, modifiant ainsi les effets mesurés (I(V), amplitude de MR, champ coercitif, etc). C'est pourquoi nous avons également élaboré des électrodes en regard, qui limitent le nombre de chemins de conductions possibles en parallèles cependant, la résistance de l'assemblée va fortement augmenter. La largeur des électrodes que nous avons élaboré est

d'environ 100 nm, comme on peut le voir sur les clichés de **MEB** présentés sur la figure 3.4 **b)**. Comme précédemment nous avons fait plusieurs tests de dose avant d'obtenir un résultat satisfaisant. En **a)** une dose d'insolation progressive de 5 % depuis la paire d'électrodes n°1 à 8 a permis de faire varier la dimension des gaps d'électrodes respectivement de 30 nm à 100 nm. A dose fixe on obtient une séparation d'environ 50 nm soit l'équivalent de seulement 5 nanoparticules en série (voir **b)**). La forte diminution de nombre de nano-objet en série laisse espérer que leurs résistances soient mesurables jusqu'à basse température.

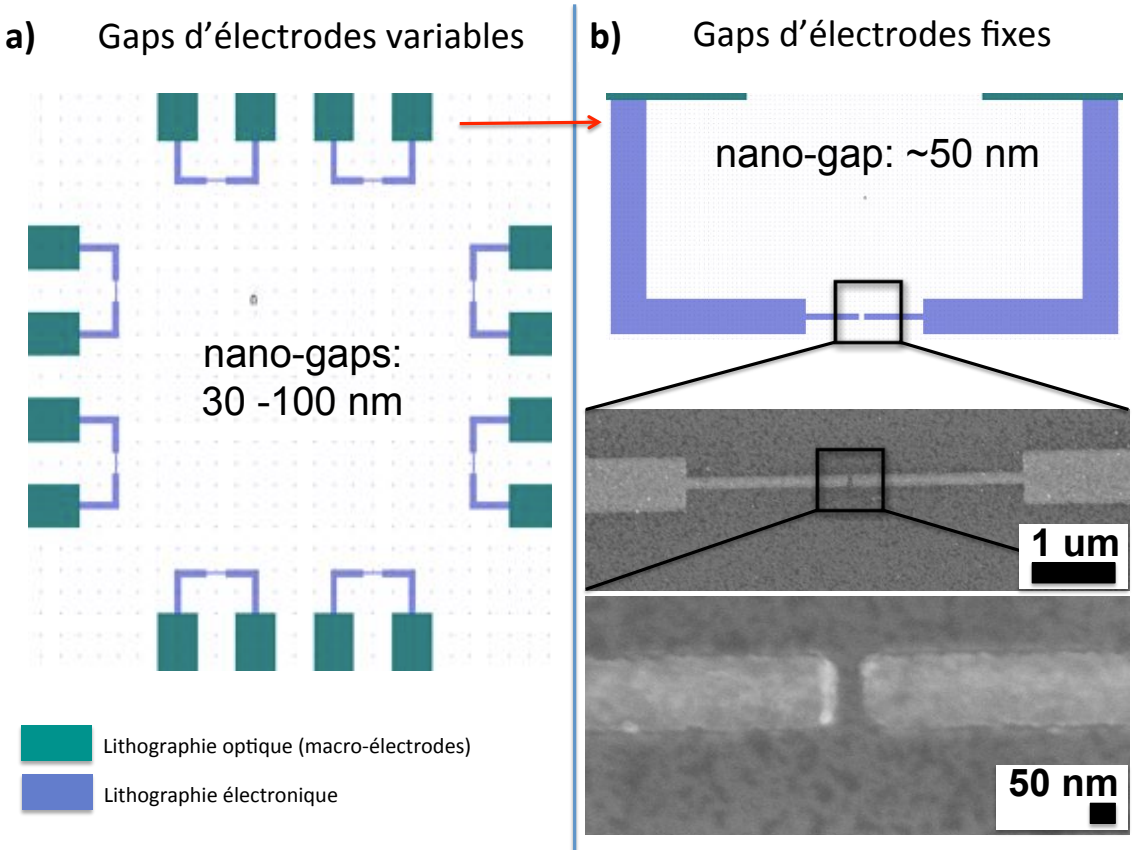


FIGURE 3.4 – *Electrodes en regard ou "nano-gaps" élaborées par lithographie optique et électronique.*
La lithographie électronique a permis d'élaborer des électrodes dont l'espacement est soit variable, grâce à une dose d'insolation variable (voir ***a)****), soit fixe (voir* ***b)****). En* ***b)*** *est également représenté un cliché de* ***MEB*** *pris à la fin des trois étapes.*

3.3 Elaboration de dispositifs dédiés à la mesure de nano-objets uniques

3.3.1 Nanolithographie élaborée par la pointe conductrice d'un MFA

La technologie de nanolithographie inventée à l'UMP CNRS-Thales repose sur le couplage d'un **MFA** à pointe conductrice, grâce à son extrémité recouverte de diamants polycristallins dopés avec du bore, et d'un résiscope, qui grâce à une faible polarisation appliquée entre la pointe et une surface d'intérêt, permet de cartographier sa résistance de manière locale avec une très grande sensibilité. Un schéma du principe de fonctionnement d'un tel **MFA** est présenté sur la figure 3.5. Le substrat est positionné sur un support amovible déplacé verticalement avec une grande précision ΔZ grâce à des céramiques piézoélectriques. La topographie de l'échantillon sur une surface de 90 μm^2 est obtenue comme à l'accoutumée, en balayant ligne par ligne cette surface. L'originalité du dispositif provient du couplage d'un résiscope, développé au Laboratoire de Génie Electrique de Paris [487], qui permet de mesurer la résistance locale en temps réel entre la pointe et l'échantillon et notamment au moment de la nano-indentation. Pour plus de détails sur cette technique, vous pourrez consulter la thèse Anne Bernand-Mantel [395].

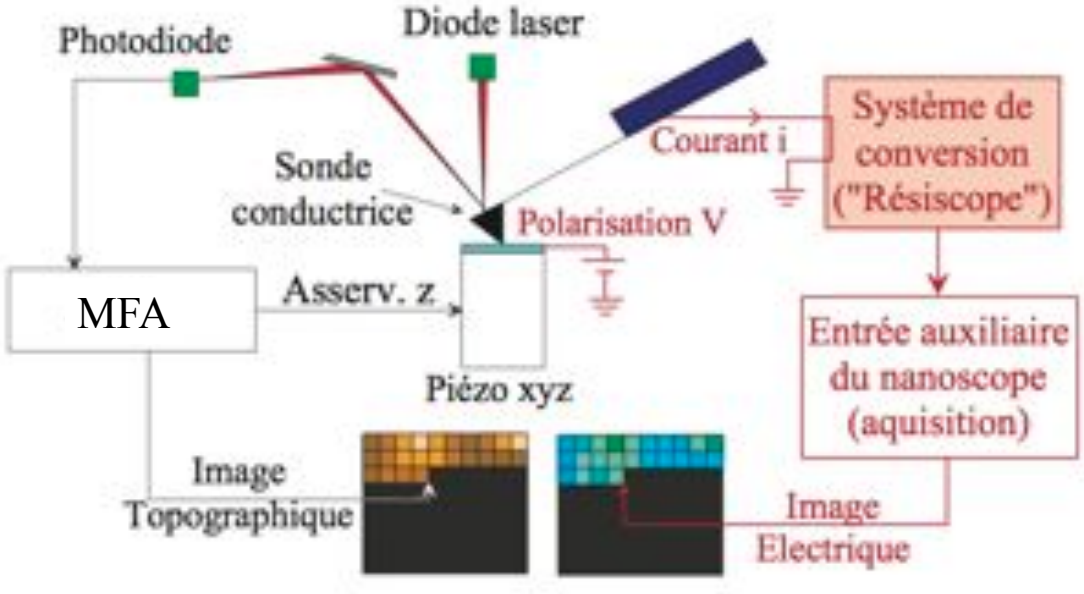


FIGURE 3.5 – *Schéma de fonctionnement du **MFA** couplé au résiscope. Issu de [395]*

Brièvement, le principe de la nanolithographie consiste à utiliser la pointe conductrice d'un **MFA** comme outil de nanolithographie afin de créer une ouverture par nano-

indentation dans un isolant très fin [488]. Cet isolant est le plus souvent une résine diluée déposée par spin coating au-dessus d'une nano-structure. Le choix de son épaisseur ($\approx$ 40 nm) découle d'un compromis entre le souhait d'avoir une bonne isolation électrique, afin d'éviter un court-circuit entre les électrodes supérieure et inférieure, mais en restant assez fine pour pouvoir être percée par la pointe du **MFA**. Cette résine est ensuite recuite à 250°C par paliers de (1 min à 90 °, 130 °, 170 °, 250 °) afin d'ajuster ses propriétés mécaniques [489]. Ainsi, elle devient également insoluble et permet l'élaboration par photo-lithographie de douze zones de contact de 30 μm^2 chacunes, ouvertes dans une couche de résine épaisse déposée au-dessus de la couche de résine fine. C'est à l'intérieur de ces zones que sont percés les "nano-trous" par la pointe du **MFA**, dont le diamètre après nano-indentation est de 5 nm. Afin d'augmenter la probabilité de connexion, un plasma O_2 est utilisé afin ajuster le diamètre du "nano-trou", soit à celui du nano-objet soit à une distance inter-agrégat. Le résiscope couplé au **MFA** assure un contrôle, non plus par la force appliquée sur la pointe détectée par la déflexion d'un laser, mais via la mesure en temps réel de la résistance entre la pointe et l'électrode inférieure. Trois régimes (d'approche, de percée, de contact) peuvent être observés durant la nano-indentation, schématisés sur la figure 3.6 **a)**. En **b)**, on peut suivre la mesure en temps réel de la déflexion du laser. Elle augmente linéairement dès le contact physique de la pointe conductrice avec la couche de résine isolante durant la phase d'approche. D'autre part, on peut également suivre la valeur de la résistance qui reste maximale entre le régime d'approche de la pointe et la percée de la résine. Lorsque la distance entre la pointe et l'électrode inférieure (ou la nano-structure) est de l'ordre de quelques nanomètres, la résistance décroit exponentiellement (voir le régime de contact). Grâce à cette technique combinée, il n'est plus nécessaire de connaître (et donc de contrôler) l'épaisseur exacte de l'isolant très fin à indenter. De plus, cela permet d'arrêter l'indentation à une valeur de résistance égale à une référence préalablement mesurée au résiscope. En effet, une cartographie électrique peut être obtenue avec une grande dynamique de mesure (supérieure à 9 décades) en résistance lors du balayage d'une surface de référence sans résine[490, 491, 375]. Cette technique a déjà démontré sa capacité à mesurer les propriétés électriques de nano-objets individuels divers [492, 375, 493, 395, 13].

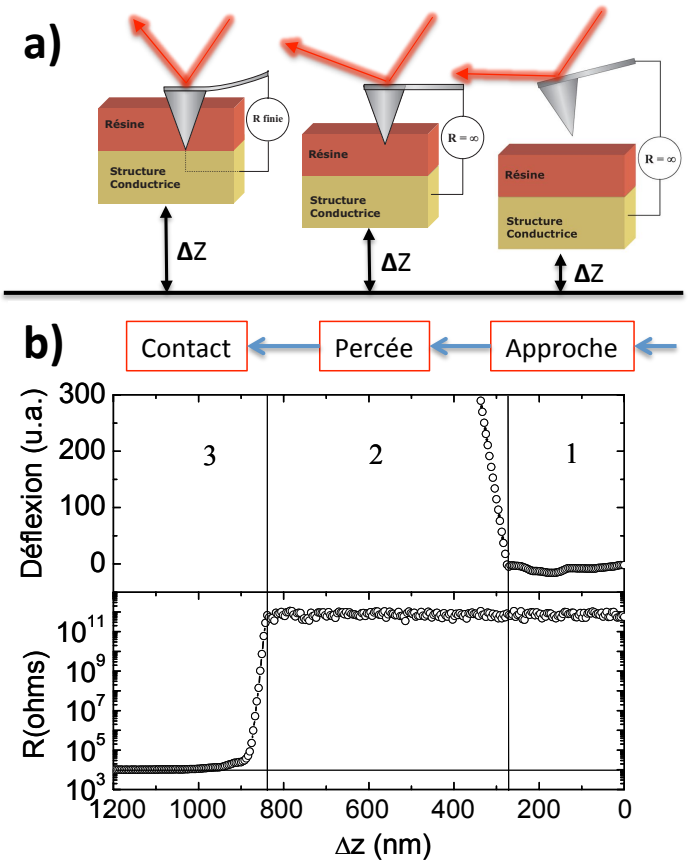
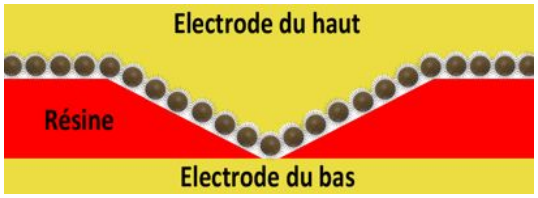


FIGURE 3.6 – *Principe de la nano-indentation contrôlée en résistance.*
a) *Schéma des différentes étapes pour obtenir un "nano-trou".* ***b)*** *Mesure en temps réel combinée de la déflexion du laser et de la résistance pointe-échantillon en fonction de l'extension du piezo-électrique qui pilote en Z la montée de l'échantillon. Schéma adapté de [395].*

Nous présentons maintenant le développement de deux dispositifs dédiés à la mesure de nano-objets uniques issus de la chimie, réalisés en collaboration avec l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thales. Ce projet pionnier a été possible grâce à une méthode d'élaboration originale combinant la méthode de nanolithographie par la pointe conductrice d'un **MFA**, présentée à l'instant, et la technique de dépôt de nano-objets par dip-coating (voir 1.2.1). Comme on peut le voir sur la figure 3.7, les dispositifs A et B comportent des étapes communes d'élaboration. En effet, tous les deux nécessitent la nano-indentation d'une résine fine déposée par spin coating (en rouge sur les schémas), recuite dans les mêmes conditions que celles évoquées précédemment, mais aussi le dépôt par dip coating d'une monocouche de nano-objets qui est une condition sinequanon si l'on ne veut connecter qu'un seul d'entre eux (sphères marron sur le schéma). Les étapes de l'élaboration de chacun de ces dispositifs sont détaillées à la suite de ce chapitre.

a) Dispositif A: "nano-objet dans le nano-trou"



b) Dispositif B: "nano-objet sous le nano-trou"

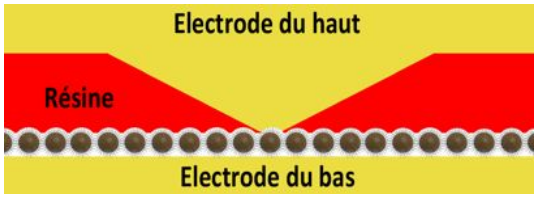


FIGURE 3.7 – *Dispositifs dédiés à la mesure de nano-objets uniques grâce à deux dispositif différents de mesure perpendiculaire.*
Les électrodes du haut et du bas peuvent être constituées de matériaux ferromagnétiques ou non magnétiques. L'épaisseur de la résine fine (en rouge) est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres contre quelques micromètres pour la résine épaisse utilisée pour la photo-lithographie (non montré)

3.3.2 Elaboration du dispositif A : "nano-objet au-dessus du nano-trou"

L'élaboration du dispositif A débute chez nos collaborateurs. Ces derniers commencent par déposer la résine fine sur des substrats d'environ 1 cm^2, dans les mêmes conditions que nous avons évoquées précédemment. Puis une dizaine de zones sont ouvertes par photo-lithographie à travers une couche de résine épaisse, pour mettre à nu la résine fine de manière localisée. Finalement, des nano-trous sont élaborés au niveau de chaque ouverture par la technique de nano-indentation avant l'envoi de ces substrats vers notre laboratoire. De notre côté, nous élargissons dans un premier temps les nano-trous par plasma O_2 grâce au bâti couplé à notre boîte à gants. Puis nous déposons par dip coating une monocouche de nano-objets sous atmosphère contrôlée. Enfin nous déposons l'électrode du haut en transférant à nouveau l'échantillon dans le bâti. Ce dernier est renvoyé à nos collaborateurs sous atmosphère inerte. Ces derniers isolent la dizaine de dispositifs qui sont actuellement en court-circuit et s'occupent ensuite de faire une reprise de contact des douze électrodes supérieures vers un support TO8 directement compatible avec le porte échantillon de notre canne de magnéto-transport. L'étape permettant de rendre chaque électrode supérieure indépendante, consiste à étaler au pinceau une goutte de résine époxy qui servira de masque après avoir transféré l'échantillon dans un bâti de gravure ionique. En effet, grâce à un spectromètre de masse présent à l'intérieur du bâti, on peut connaître en temps réel le matériau gravé et ainsi stopper la gravure lorsqu'on atteint l'électrode inférieure. La résine époxy qui servait de protection est dissoute, et la reprise de contact se fait par bonding depuis chaque électrode supérieure de l'échantillon jusqu'aux plots du support TO8.
Dans le cas du dispositif A, l'élaboration nécessite de déposer une monocouche de nano-

objets sur la couche de résine fine. Nous nous sommes donc assurés en premier lieu que la résine n'était pas dissoute dans les solvants les plus couramment utilisés au laboratoire pour disperser les nano-objets (**THF**, toluène, mésitylène, propanediol) ainsi que dans l'acétone. Pour cela, nous avons effectué des mesures d'épaisseurs de la résine fine par profilométrie présentées sur la figure 3.8, avant (courbe verte) et après (courbe noire) immersion dans ces différents solvants. Comme l'épaisseur avant et après l'immersion est similaire quelque soit le solvant utilisé, ces mesures confirment que le recuit jusqu'à haute température (250 °C) empêche la résine de se dissoudre le temps du dépôt ($\approx$ 10 min).

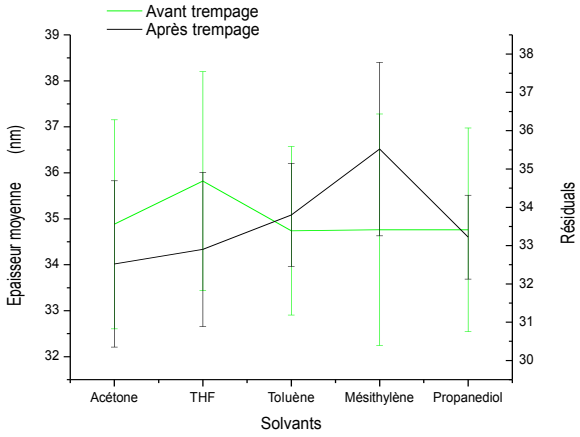


FIGURE 3.8 – *Mesures par profilométrie des épaisseurs de résines fines avant et après dépôt par dip coating dans différents solvants organiques (Acétone, **THF**, Toluène, Mésithylène, Propanediol).*

Etant donné qu'il n'y a pas de méplat (ouverture en contact avec l'électrode inférieure ou la nano-structure) après la nano-indentation, nous avons calibré la surface du nano-trou dans la résine fine en ajustant les temps d'exposition au plasma O_2. L'évolution du diamètre du méplat a été quantifié par des mesures de **MFA** en mode contact pour différents temps d'exposition. Un exemple d'une telle mesure est présenté sur la figure 3.9 avec un cliché de **MFA** effectué avant le plasma en **a)** et après le temps d'exposition maximal de l'étude (60 s) en **b)**. Pour chaque mesure, la topographie (épaisseur de la résine, anisotropie de forme du nano-trou, diamètre du méplat) du nano-trou est déduite des profils transversaux extraits pour deux directions perpendiculaires (voir les courbes bleu et rouge en dessous des mesures avant et après plasma prises en mode contact). Grâce à ces profils on observe que la géométrie du méplat n'est pas circulaire. En effet, cela s'explique par la morophlogie non hémisphérique de la pointe du **MFA**. De plus, alors qu'aucun méplat n'est présent avant plasma O_2, on observe un diamètre moyen de 30 nm après une exposition pendant 60 s du nano-trou à un plasma O_2. Ces profils permettent également de s'assurer que l'épaisseur de la résine n'est pas trop fine après l'exposition au plasma (l'épaisseur déduite des profils est d'environ 21.9 nm).

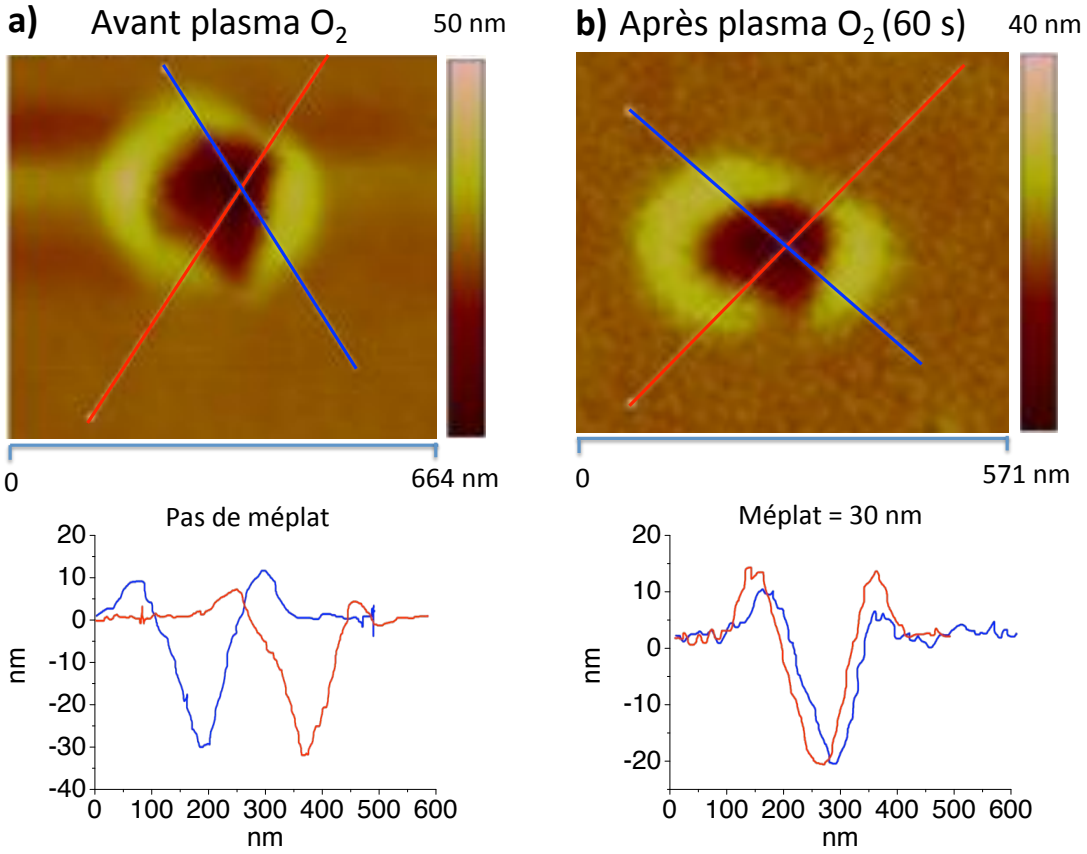


FIGURE 3.9 – *Mesures de la topographie du nano-trou par **MFA** avant et après plasma O_2. En **a)** et en **b)** respectivement la topographie d'un nano-trou avant et après l'exposition pendant 60 s à un plasma O_2. Les droites rouge et bleue représentent les directions des profils en 2D tracés en dessous. Les profils mettent en évidence l'absence de méplat en **a)** alors qu'il est environ égal 30 nm en **b)** après plasma.*

Les informations sur la topographie de la résine fine après un temps d'exposition variable au plasma O_2 sont résumées dans le tableau 3.1. Ces mesures indiquent que lorsque le temps d'exposition de la résine au plasma augmente, l'épaisseur globale de cette dernière tend à décroitre, alors que la surface du méplat tend à augmenter.

Temps de plasma (s)	Diamètre méplat (nm)	Epaisseur résine (nm)
0 (référence)	-	30
30	18	22.3
30	17	22.8
45	24	15.5
60	30	21.9

TABLE 3.1 – *Tableau récapitulatif de la calibration du temps de plasma O_2 pour l'ajustement de la surface du méplat pour une puissance fixe de 10 W en RF.*

Pour les premiers essais nous souhaitions déposer des nanoparticules de **Co** dont le diamètre est égal à 10.2 ± 2.9. Compte tenu d'une résolution horizontale d'environ 10 nm et de la distribution en taille des nanoparticules de **Co**, nous avons choisi un temps de plasma de 60 s pour maximiser la probabilité de connexion unique. De plus, même si la connexion n'est pas unique il est préférable d'avoir quelques nanoparticules plutôt qu'aucune. On notera que des résultats préliminaires de transport électronique, où une monocouche de nanoparticules de **Co** a été déposée à l'intérieur d'un dispositif A, sont présentés dans le chapitre 9.

3.3.3 Elaboration du dispositif B : "nano-objet au-dessous du nano-trou"

L'élaboration du dispositif B débute dans notre laboratoire à l'intérieur de notre boîte à gants. Une monocouche des nano-objets d'intérêts est déposée par dip coating sur un substrat muni d'une couche d'or élaboré par nos collaborateurs. On notera que cette surface est préalablement nettoyée par plasma O_2 pendant 15 min à une puissance de 10 W (voir chapitre 9). Puis, nous déposons par spin coating une fine couche de résine (≈ 40 nm), qui est immédiatement recuite pendant une minute à différents paliers de température (90, 130, 170 et 250° C). Avant de poursuivre, nous avons vérifié plusieurs points. D'une part, comme le solvant utilisé pour diluer la résine n'est pas dégazé, il pourrait contenir suffisamment d'oxygène pour altérer les propriétés magnétiques de la monocouche. Pour vérifier cela nous avons fait des mesures magnétiques par **SQuID** d'une monocouche de nanoparticules de **FeCo** enrésinées, dont la distribution de taille polydisperse est centrée sur 17 et 26 nm (voir synthèse en annexe B.3.1). Ces mesures, présentées sur la figure 3.10, mettent en évidence l'absence de décalage entre les cycles M(H) à basse température après refroidissement sous un champ de 5 T et à champ nul.

Ce résultat est une preuve que le procédé d'enrésinement n'oxyde pas la monocouche.

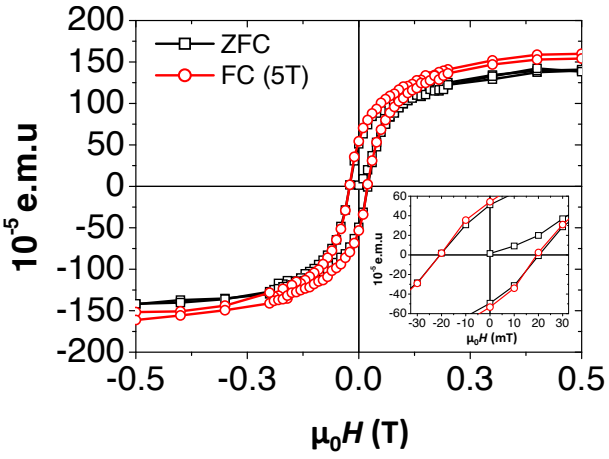


FIGURE 3.10 – *Cycles de M(H) sans (■), et avec (●) un champ magnétique appliqué de 5 T lors du refroidissement de la monocouche. Un agrandissement des cycles M(H) à faible champ met en évidence la bonne superposition des deux courbes et donc l'absence d'oxyde autour des nanoparticules.*

De plus, le recuit jusqu'à 250 °C, même pour une faible durée, pourrait faire migrer les nanoparticules dans la résine au moment du durcissement, ou encore générer un début de coalescence par la détérioration des barrières. C'est pourquoi, après avoir fait une préparation manuelle de ces échantillons pour des observations de **MET** en coupe. On retrouve sur la figure 3.11 textbfa) une vue en coupe d'un échantillon de test après enrésinement et recuit de nanoparticules de **FeCo** (distribution de taille monodisperse centrée sur 13.3 nm, voir B.3.1) sur une surface de SiO_2. Un cliché de **MET** en coupe d'un autre dispositif B peut être observé en **b)** où des nanoparticules de **Fe** ont été déposées par dip coating, enrésinées puis recuites. On notera que la préparation des échantillons pour la microscopie ne se déroule pas en atmosphère contrôlée, de plus l'utilisation de solvants comme l'acétone qui pourrait oxyder les nanoparticules.

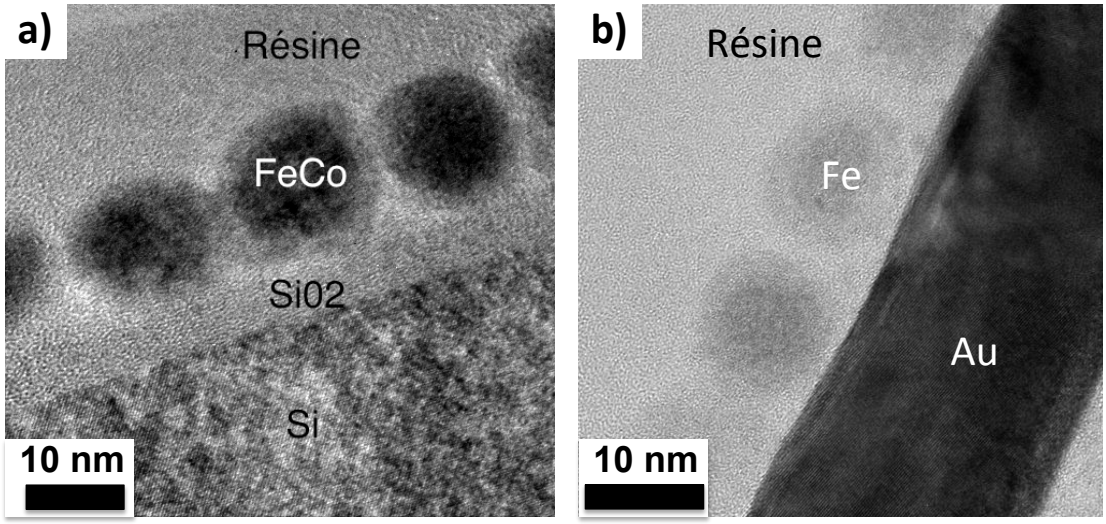


FIGURE 3.11 – *Clichés de **MET** en coupe transverse après l'élaboration de dispositif B avant nano-indentation.*
*En **a)** un test préliminaire du dispositif où des nanoparticules de **FeCo** (distribution de taille monodisperse égale à 13.3 nm voir annexe B.3.1) ont été déposées par dip coating sur une couche de SiO_2, puis enrésinées et recuites aux différents paliers de température. En **b)** un dispositif de type B où des nanoparticules de **Fe** (distribution de taille monodisperse centrée sur 10.1 nm, voir annexe B.3.2) ont été déposées par dip coating sur une couche d'Au, puis enrésinées et recuites à 250° C par paliers de température.*

Les deux points critiques précédents étant validés, nous avons envoyé des dispositifs de type B composés de nanoparticules de natures différentes à nos collaborateurs (nanoparticules de **FeCo** et de germes de **Fe**. On notera que ces échantillons ont été accompagnés de leurs doublons sans résine pour des mesures de références et que les étapes décrites dans la suite ont donc toutes été effectuées par nos collaborateurs. Tout d'abord, les échantillons de référence ont été cartographiés par des mesures de **MFA** en boîte à gants en mode contact, donnant accès à la morphologie du dépôt (épaisseur, taux de couverture) afin de s'assurer qu'il n'y ait pas eu de problème pendant le dépôt par dip coating. Un exemple de mesures de **MFA** en mode contact sur l'échantillon de référence de dépôt de nanoparticules de **FeCo** est présenté sur la figure 3.12 **a)**. En dessous, sont observés deux profils en coupe extraits de ces mesures qui révèlent un dépôt principalement monocouche dont le taux de couverture est probablement proche de 50 %. Des mesures simultanées de forces et de résistance ont été effectuées sur la surface de ce même dépôt dans différents endroits choisis de manière aléatoire. Six mesures sur les huit effectuées ont montré des paliers de conductions avant que la pointe n'atteigne l'électrode d'or, et ce pour des plages communes de résistance ($R = 10^7 - 10^8\ \Omega$). Un exemple représentatif de l'évolution de la résistance mesurée entre la pointe polarisée à une tension de 2V et l'échantillon pendant l'aller et le retour, est présenté sur la figure 3.12 **b)**.

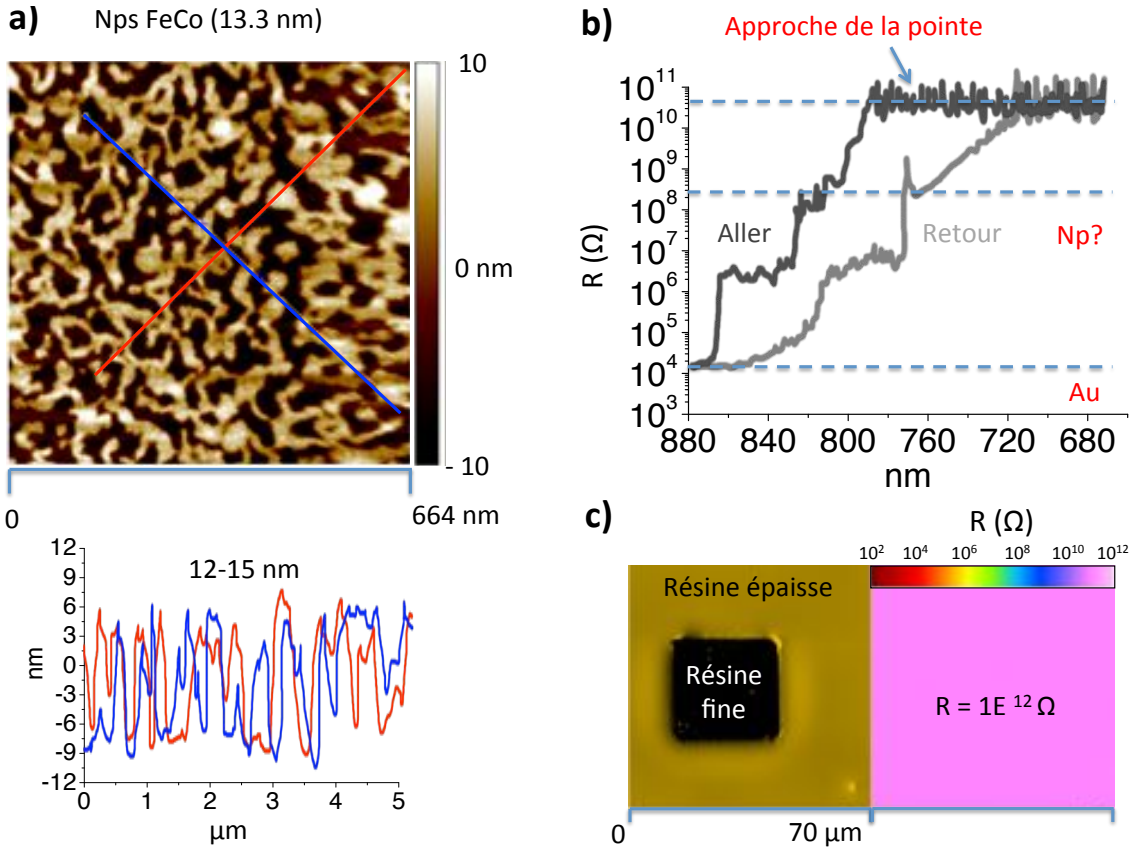


FIGURE 3.12 – *Mesures de **MFA** sur un dispositif B à base de nanoparticules de **FeCo**. En **a)** une mesure en mode contact sur l'échantillon de référence sans résine. En dessous deux profils en 2D de ce même échantillon. Ces mesures indiquent que le dépôt est bien monocouche avec un taux de couverture probablement proche de 50 %. En **b)** des mesures simultanées de forces et de résistance sur la surface de ce même dépôt. Six mesures sur les huit effectuées ont montré des paliers de conductions pouvant correspondre à la conduction à travers une seule nanoparticule avant que la pointe n'atteigne l'électrode d'or. De plus, les plages de résistances sont communes ($R = 10^7 - 10^8\ \Omega$). **c)** Sur la gauche, un cliché de microscopie optique du dispositif B final après photo-lithographie localisé sur une des douze ouvertures. A droite une cartographie électrique de cette même zone où la résistance est homogène et très élevée ($R > 10^{12}$) malgré les agrégats de nanoparticules qui accompagnent le dépôt de la monocouche. Par conséquent, la zone « résine fine » ne montre pas de courant de fuite*

Les courbes de force montrent des paliers de conduction qui pourraient correspondre à la conduction au travers d'une nanoparticule unique. Si tel est le cas, on pourrait espérer faire de la nanoindentation contrôlée en courant en visant ces paliers. Néanmoins, il reste une dernière étape avant de pouvoir valider l'élaboration du dispositif B. En effet, il faut préalablement s'assurer que la couche fine de résine reste isolante et de manière homogène même après l'étape de photo-lithographie. Un exemple de mesure au résiscope sur une des douze ouvertures élaborées par photo-lithographie est présenté sur la droite de la figure 3.12 **c)** ainsi que l'image optique de la zone mesurée (à gauche). La cartographie électrique montre une résistance homogène et très élevée ($R > 10^{12}$) malgré la présence d'agrégats

de nanoparticules qui accompagnent le dépôt de la monocouche. Par conséquent, la zone « résine fine » ne montre pas de courant de fuite.

Finalement, tous les voyants sont donc au vert pour indenter de tels échantillons en boîte à gants, et les métalliser dans un bâti de dépôt après un transfert à l'aide d'une valise étanche. Des échantillons de type B sont actuellement en cours d'élaboration et leurs propriétés de magnéto-transport devraient être prochainement étudiées.

Bibliographie : 2ème Partie Chapitre 3

[13] A Bernand-Mantel et al. « A versatile nanotechnology to connect individual nano-objects for the fabrication of hybrid single-electron devices ». Dans : *Nanotechnology* 21.44 (2010), page(s): 445201. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=44/a=445201 (cf. p. XV, 106, 176).

[63] R.P.TAN. « propriétés magnétiques et de transport de nanoparticules magnétiques auto-organisées ». Thèse de doct. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE, 2008 (cf. p. XIX, 117, 144–146, 148, 170, 275, 279, 320).

[375] A. Bernand-Mantel et al. « Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle : A step towards nanospintronics ». Dans : *Applied Physics Letters* 89.6 (2006), page(s): 062502. URL : http://link.aip.org/link/?APL/89/062502/1 (cf. p. 105, 106, 176).

[395] Anne Bernand-Mantel et al. « Anisotropic magneto-Coulomb effects and magnetic single-electron-transistor action in a single nanoparticle ». Dans : *Nat Phys* 5.12 (déc. 2009), page(s): 920–924. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nphys1423 (cf. p. 106, 107, 175–177, 333).

[486] Reasmey P. Tan et al. « High-field and low-field magnetoresistances of CoFe nanoparticles elaborated by organometallic chemistry ». Dans : *Journal of Applied Physics* 103.7 (2008), page(s): 07F317. URL : http://dx.doi.org/doi/10.1063/1.2838621 (cf. p. 170).

[487] F. Houzé et al. « Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes ». Dans : *Applied Physics Letters* 69.13 (1996), page(s): 1975–1977 (cf. p. 175).

[488] J. Carrey et al. « Electrical characterization of nanocontacts fabricated by nanoindentation and electrodeposition ». Dans : *Applied Physics Letters* 81.4 (2002), page(s): 760–762. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/81/760/1 (cf. p. 176).

[489] K. Wiesauer et G. Springholz. « Fabrication of semiconductor nanostructures by nanoindentation of photoresist layers using atomic force microscopy ». Dans : *Journal of Applied Physics* 88.12 (2000), page(s): 7289–7297. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?JAP/88/7289/1 (cf. p. 176).

[490] K. Bouzehouane et al. « Nanolithography Based on Real-Time Electrically Controlled Indentation with an Atomic Force Microscope for Nanocontact Elaboration ». Dans : *Nano Letters* 3.11 (2003), page(s): 1599–1602. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl034610j (cf. p. 176, 331).

[491] M. Sirena et al. « Study of atomic force microscopy nanoindentation for the development of nanostructures ». Dans : *Physica B : Condensed Matter* 404.18 (2009), page(s): 2705 –2709. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609004220 (cf. p. 176).

[492] S Fusil et al. « Nanolithography based contacting method for electrical measurements on single template synthesized nanowires ». Dans : *Nanotechnology* 16.12 (2005), page(s): 2936. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=12/a=036 (cf. p. 176).

[493] Luc Piraux et al. « Template-Grown NiFe/Cu/NiFe Nanowires for Spin Transfer Devices ». Dans : *Nano Letters* 7.9 (2007), page(s): 2563–2567. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl070263s (cf. p. 176).

Chapitre 4

Intégration de nano-objets dans des dispositifs de mesure

4.1 Introduction

Les études préliminaires et les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'intérieur d'un système dit "hybride", constitué d'une boîte à gants couplée via un sas de transfert à un bâti de sputtering (voir figure 4.1). Ce système innovant permet d'élaborer des dispositifs à base de nano-objets magnétiques totalement à l'abri de l'air et de l'eau avec un contrôle de leur concentration inférieur à 0.1 ppm près.
A l'intérieur de la boîte à gants, des dispositifs de dip coating, de diélectrophorèse et de spin coating permettent d'organiser des nano-objets magnétiques sur de grandes surfaces ou au contraire, localement vers des électrodes de mesures. Une plaque chauffante (250 °C max) nous permet par exemple de faire des recuits de films de résine fine (40nm), étape nécessaire pour la réalisation du "Dispositif B" (voir 3.3.3).
Le bâti de sputtering nous permet de nettoyer des substrats par plasma O_2, et également de faire croître des électrodes de mesure par pulvérisation cathodique ou évaporation ($Au, Co, Fe...$), qui est une étape clef pour la réalisation du "Dispositif A" (voir 3.3.2). Nous pouvons également "figer" les dispositifs à base de nano-objets magnétiques par pulvérisation cathodique de couche mince isolante (Al_2O_3, MgO). En effet, un tel capping permet leur manipulation sous atmosphère non contrôlée (connexion sur une canne de mesure) mais aussi de contraindre mécaniquement les nano-objets, ce qui augmente leur stabilité lors des différentes études dans le temps. Des passages étanches permettent d'appliquer depuis l'extérieur de la boîte à gants une tension AC aux bornes des électrodes pour piéger les nano-objets par diélectrophorèse. Ils permettent également de faire des mesures de transport électronique à travers les nano-objets et de vérifier les niveaux des résistances des dispositifs avant les mesures à basse température.
Dans ce chapitre, nous allons donc décrire et discuter nos avancées dans l'élaboration de dispositifs à base de nano-objets magnétiques obtenus par voie chimique. Nous commencerons par présenter une technique d'auto-assemblage par dépôt convectif appelée dip coating, qui permet d'organiser une monocouche de nano-objets métalliques et magné-

tiques sur de larges surfaces. Nous décrirons ensuite une technique localisée de piégeage électrique par diélectrophorèse.

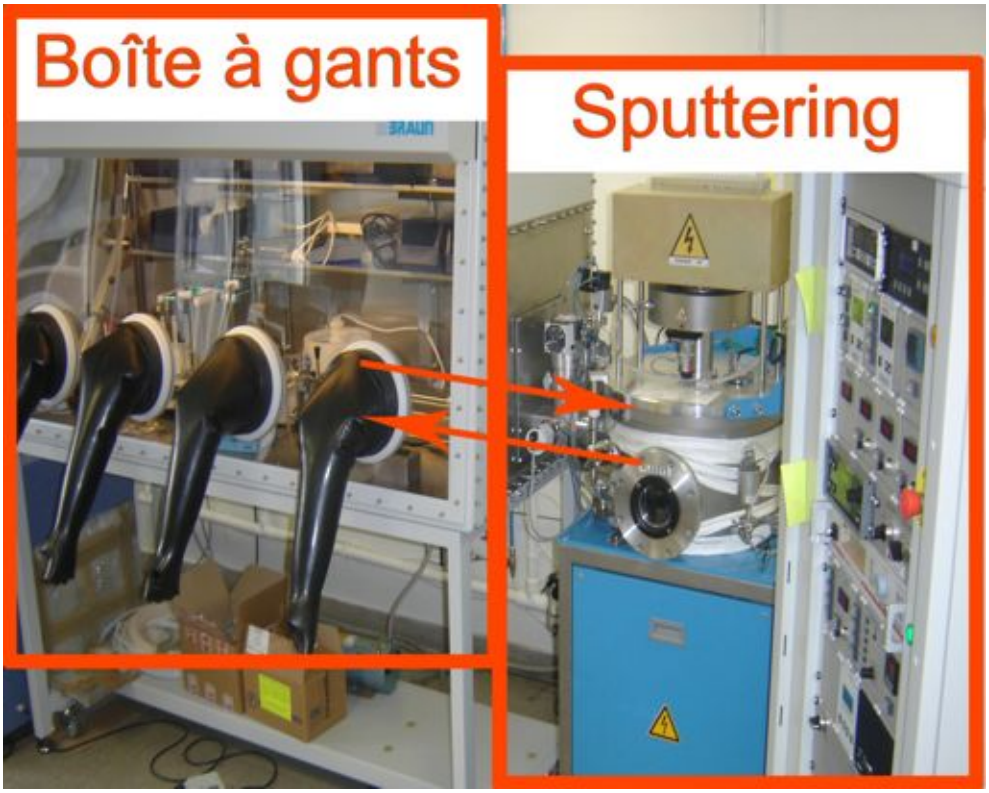


FIGURE 4.1 – *Système hybride composé d'une boîte à gants couplée à un bâti de dépôt de couches minces.*

4.2 Résultats de dépôts obtenus par dip coating

4.2.1 Dispositif expérimental

Nous avons vu en introduction qu'un des paramètres importants de la méthode de dépôt par dip coating est la vitesse de retrait de la surface d'accueil hors de la suspension. C'est pourquoi nous avons élaboré à l' "Atelier d'électronique" du LPCNO, un dispositif de dip coating pouvant s'intégrer le plus facilement possible en boîte à gants. Ce dernier utilise le principe de la "vis sans fin", où une tige filetée pilotée par un moteur pas-à-pas permet de générer la translation du substrat (voir figure 4.2 **a)**). Ce moteur permet d'atteindre des vitesses de retrait comprises entre 13.2 $\mu m.s^{-1}$ et 660 $\mu m.s^{-1}$. Le contrôle se fait à l'aide d'un boîtier électronique, élaboré à l' "Atelier électronique" du LPCNO, pourvu d'un potentiomètre et d'un interrupteur pour le choix d'immersion ou de retrait de la surface d'accueil (non visible sur la figure 4.2).

Au bout de la tige filetée, deux supports peuvent accueillir, soit un embout femelle TO8, soit une pince à substrat. Cependant, en pratique nous utilisons le plus souvent une lame de verre (voir Figure 4.2 **b)**,**c)**), sur laquelle nous maintenons le substrat avec un point de graisse à vide. La graisse à vide a pour avantages d'être inerte et de ne pas se dissoudre facilement dans les solvants organiques utilisés pour redisperser nos nano-objets. Une fois que le substrat est collé à la lame de verre, sa manipulation est plus flexible, par exemple pour une observation au microscope optique, ou bien pour le transférer à l'intérieur du sputtering afin de nettoyer sa surface. De plus, on évite ici tout effet de "pinning" du ménisque dû à la pince à substrat qui perturbe la géométrie de la ligne triple et donc l'homogénéité du dépôt. Un autre avantage est que le dépôt ne se fait pas sur la face arrière du substrat, ce qui est appréciable notamment lors de mesures magnétiques. On évite ainsi une étape supplémentaire de capping ainsi le signal magnétique correspondant directement au dépôt sur la surface d'accueil.

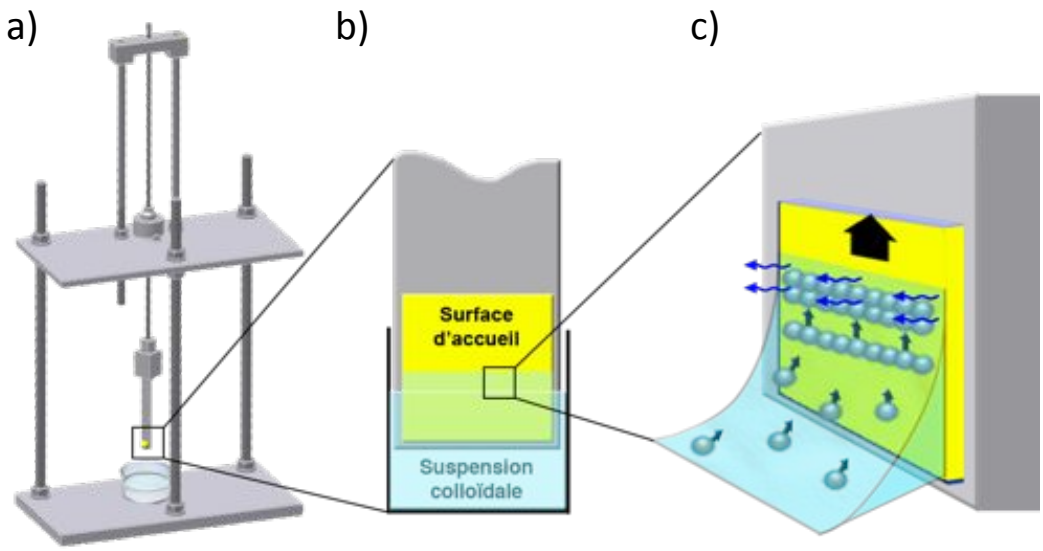


FIGURE 4.2 – ***a)*** *Dispositif mécanique de dip coating.* ***b)*** *Substrat collé à la lame verre. Lors du retrait il se forme un ménisque qui s'acrroche et s'étire.* ***c)*** *Un faible angle de contact génère une forte évaporation qui attire les nano-objets au niveau de la ligne triple. Les forces d'immersions obligent les nano-objets à s'auto-organiser en monocouche pour minimiser l'energie globale du système.*

4.2.2 Protocole

Le protocole suivi pour cette méthode de dépôt consiste, dans un premier temps, à immerger le substrat en incidence normale par rapport à la surface d'une suspension colloïdale contenant les nano-objet d'intérêts (voir figure 4.2). Une fois l'immersion complète, le substrat est remonté avec une vitesse fixe et contrôlée jusqu'au retrait total hors de la

suspension.
Il est important de noter que les suspensions colloïdales brutes en fin de synthèse peuvent souffrir d'une variation de concentration en ligands à cause de la méthode d'extraction des nano-objets. De plus, la répartition entre amine et acide n'est pas connue car difficilement dosable. Cette variation peut s'avérer gênante pour la reproductibilité des dépôts, car la quantité de ligands organiques autour des nano-objets est un paramètre important et complexe, puisqu'il influence à la fois la synthèse des nano-objets, leur stabilité en suspension mais aussi l'affinité des nano-objets avec le substrat et par conséquent la morphologie du dépôt (cet aspect est discuté dans la suite de ce chapitre). Afin de minimiser cette variation, nous avons convenu de "laver" systématiquement les suspensions obtenues en fin de synthèse, c'est-à-dire d'effectuer des lavages successifs qui permettent d'éliminer l'excès de ligands organiques.
D'autre part, chaque type de nano-objets est synthétisé avec un protocole spécifique, utilisant généralement des solvants à haut point d'ébullition (> 100 °C). Cela est problématique dans la mesure où, pour obtenir un réseau de nano-objets continu, le taux d'évaporation doit être égal à la vitesse de retrait. Or cette dernière est limitée et reste relativement élevée par rapport au taux d'évaporation de tels solvants, ce qui les rend incompatibles avec une méthode de dépôt convectif/capillaire et l'idée de développer une méthode d'assemblage commune, compte tenu de la riche diversité des nano-objets à disposition au laboratoire qui implique l'utilisation de solvants différents. C'est pourquoi, après chaque lavage nous éliminons toute trace du solvant utilisé pendant la synthèse en tirant la suspension sous vide jusqu'à ce qu'elle soit sous forme de poudre. Nous pouvons alors redisperser les nano-objets dans un solvant adéquat qui est capable à la fois de redisperser au mieux les nano-objets, afin d'avoir une suspension colloïdale stable dans le temps, d'avoir un taux d'évaporation important grâce à son faible point d'ébullition pour générer un flux conséquent de nano-objets individuels en direction de la ligne triple, mais aussi une faible tension de surface pour permettre un mouillage homogène du substrat [327]. Notre choix s'est porté sur le **THF** B.1 qui semblait être un bon candidat grâce à son faible point d'ébullition (T_{eb} = 66 °C [494]), sa faible tension de surface (28.10^{-3} $N.m$ [494]) et sa capacité à redisperser un grand nombre de nano-objets synthétisés au laboratoire. Il est également plus aisé de connaître avec précision la concentration de la suspension colloïdale finale lorsque les nano-objets sont sous forme de poudre car nous pouvons connaître, grâce à une microanalyse, son pourcentage massique en métal. Le protocole de redispersion des nano-objets dans un solvant organique consiste alors à peser en boîte à gants la masse désirée (dans un pilulier préalablement taré), puis nous ajoutons grâce à une micro-pipette le volume de solvant adéquat. Enfin, la redispersion des nano-objets est forcée en plaçant le pilulier contenant la suspension de nano-objets dans

un bain à ultrasons thermostaté à 40 °C pendant 15 min. Nous obtenons une suspension en nano-objets plus ou moins bien dispersée selon le type synthèse (matériaux, formes, ligands), qui possède une concentration précise et reproductible.

4.2.3 Résultats expérimentaux

Au cours de ce chapitre nous aborderons plus particulièrement les organisations dirigées de nano-objets métalliques et magnétiques à base de **Fe**, de **Co** et de **FeCo**. Elles nous permettront d'étudier les mécanismes qui régissent les organisations localisées de nano-objets sur des substrats solides de silicium, d'or ou encore des substrats recouverts d'un film mince de résine (SU8), permettant l'intégration de nano-objets élaborés par voie chimique dans des dispositifs physiques de mesures d'objets uniques grâce à la technique de nano-indentation vue précédemment (voir 3.3.2).
Les paramètres pertinents qui entrent en jeu lors d'un dépôt convectif sont notamment :

-La concentration de la suspension contenant les nano-objets
-La vitesse de retrait de la surface d'accueil
-La concentration en ligands organiques
-La nature et l'état de surface du substrat

La température de la surface d'accueil et de la suspension sont également des critères importants du dépôt convectif. Dans notre cas la température de la suspension correspond à la température à l'intérieur de la boîte à gants, qui à terme, serait idéalement fixée et constante, mais non contrôlée pour les études qui vont suivre. Le substrat pourrait également être thermostaté à une température différente de la suspension, ce qui aurait pour effet de moduler à la fois le flux de nano-objets près de la ligne triple, mais aussi l'angle de contact. Dans notre cas ce paramètre n'est pas contrôlé et donc dépendant de la température ambiante.
Une seconde limitation d'une configuration de dépôt convectif vertical est l'inhomogénéité du flux d'évaporation pendant le dépôt qui diminue au fur et à mesure que le niveau de la suspension baisse dans le récipient. Les toutes premières expériences de dépôt convectif de nano-objets magnétiques en boîte à gants ont été menées durant mon stage de deuxième année de Master. Nous avions alors obtenu rapidement un résultat très prometteur à partir d'une synthèse colloïdale de nanoparticules de **FeCo** (distribution monodisperse centrée sur 13 nm) non séchée et dispersée dans du **THF**. Malheureusement nous n'avions pas réussi à reproduire ce résultat sur cette même synthèse, imputant la non reproductibilité des résultats, à une évolution de la suspension de nanoparticules dans le temps. En effet,

en repartant d'une synthèse "fraîche" le dépôt redevenait semblable au premier résultat bien qu'on n'atteigne jamais un aussi bon taux de couverture. Suite à ces résultats préliminaires, nous avions décidé de mettre en place un nouveau protocole (décrit dans le paragraphe précédent) pour accroître la reproductibilité des dépôts.

Les premières expériences menées durant ma thèse ont eu pour but, grâce au nouveau protocole, d'étudier un à un chaque paramètre régissant la physique du dépôt convectif, et ce à partir d'une même synthèse afin de faciliter l'interprétation. A ce moment-là nous avons choisi d'utiliser des nanoparticules de **FeCo** dont la synthèse a été beaucoup étudiée au laboratoire (Voir Annexe B.3.1 pour la caractérisation de la synthèse "polydisperse"). Le caractère polydisperse de cette synthèse n'est pas idéal pour obtenir un ordre d'assemblage (ne veut pas dire taux de couverture !) sur de longues distances, mais ne gêne aucunement pour l'étude physique des différents paramètres. De plus, la reproductibilité accrue du rendement chimique de cette synthèse en faisait une bonne candidate au début de ma thèse pour les études à mener. On notera que, pour la suite des études de paramètres, nous utiliserons cette même synthèse nommé "S7" pour tous les dépôts par dip coating. De plus, les nanoparticules sont systématiquement déposées sur un lot de substrat d'oxyde de silicium comportant des motifs d'électrodes d'or. Les substrats sont nettoyés par lot avec le même protocole (voir B.5 pour les détails).

Etude de paramètres gouvernant le dépôt convectif

La concentration en nano-objets

Nous avons vu au cours de l'état de l'art qu'un des paramètres clés permettant de moduler l'assemblage de nano-objets sur des surfaces solides, est la concentration de ces derniers. Pour étudier son impact, nous avons fait varier la concentration des nanoparticules de **FeCo** sur une plage allant de [5 $mmol.L^{-1}$] à [50 $mmol.L^{-1}$] pour une vitesse de retrait fixée à (13.2 $um.s^{-1}$). La concentration maximale ([50 $mmol.L^{-1}$]) s'est imposée comme celle à partir de laquelle les nanoparticules ne sont plus efficacement stabilisées dans le solvant, c'est-à-dire le moment à partir duquel elles commencent à former des agrégats microniques entraînant leur sédimentation, ce qui est incompatible pour le dépôt de monocouches. La concentration minimale ([5 $mmol.L^{-1}$]) est limitée par la précision de la microbalance (erreur estimée à 15 % pour [5 $mmol.L^{-1}$]) afin d'obtenir une concentration reproductible. Pour palier aux problèmes que posent les très faibles concentrations, on pourrait utiliser une méthode de dilution à partir d'une suspension de concentration "mère", cependant nous souhaitons éviter de garder les nano-objets sous forme de suspensions car elles semblent évoluer dans le temps. De plus, elles sont également plus sensibles

à une éventuelle oxydation. On pourrait également imaginer de diluer une suspension de concentration "mère" qui serait préparée avant chaque dépôt, mais la plupart des synthèses offre habituellement un rendement inférieur à 100 mg (58 mg pour la synthèse "S7"), et donc cela limiterait les possibilités d'études sur une même synthèse car trop gourmand en matière. C'est pourquoi nous avons choisi de préparer directement les suspensions pour chaque concentration donnée avant dépôt, même lorsque celles-ci sont faibles.

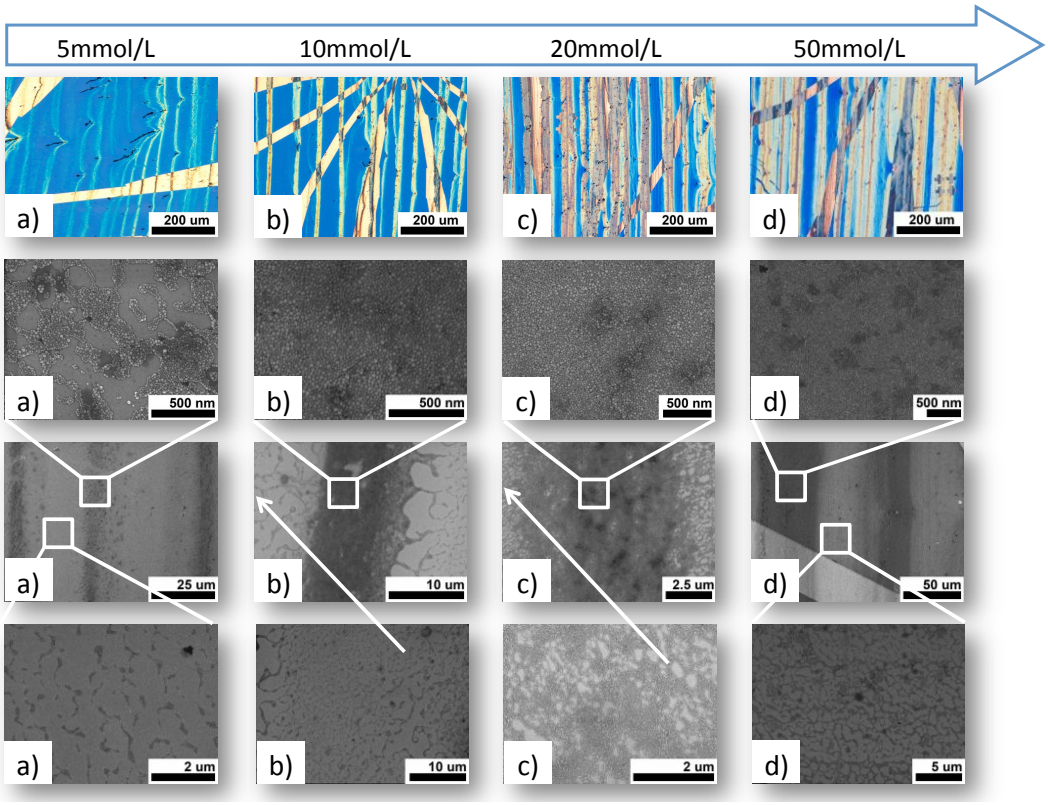


FIGURE 4.3 – *Cliché de microscopie optique et* ***MEB*** *des dépôts obtenus par dip coating pour les concentrations suivantes :* ***a)*** [5 $mmol.L^{-1}$] ***b)*** [10 $mmol.L^{-1}$] ***c)*** [20 $mmol.L^{-1}$] ***d)*** [50 $mmol.L^{-1}$].

La 1ère ligne de la figure 4.3 présente des images de microscopie optique prises après dépôts pour les quatre concentrations suivantes :
a) [5 $mmol.L^{-1}$] **b)** [10 $mmol.L^{-1}$] **c)** [20 $mmol.L^{-1}$] **d)** [50 $mmol.L^{-1}$] respectivement de gauche à droite. On constate que les dépôts ont donné lieu systématiquement à la formation de lignes espacées périodiquement, qui sont perpendiculaires à la direction de retrait de la surface d'accueil (horizontale sur les clichés). On observe clairement sur ces clichés que l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la largeur des lignes d'accroche, tandis qu'on ne peut pas facilement conclure sur le taux de couverture entre deux lignes d'accroche consécutives ainsi que sur l'évolution de leur périodicité. Des clichés de **MEB** sont présentés sur cette même figure sur les lignes 2, 3, 4 localisés respec-

tivement sur une ligne d'accroche (plan rapproché), un plan large et un plan rapproché des zones entre deux lignes d'accroche consécutives. Ces clichés confirment l'augmentation de la largeur des lignes et révèlent une faible augmentation du taux de couverture entre deux lignes d'accroche lorsque la concentration augmente.

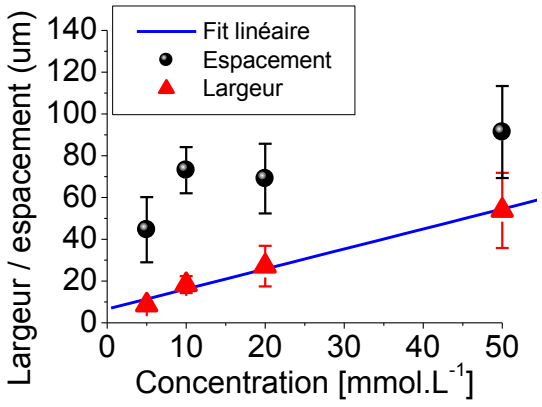


FIGURE 4.4 – *Résumé de la largeur moyenne des lignes d'accroche (▲) et de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche consécutives (●).*

La figure 4.4 fait une synthèse de la largeur moyenne des lignes d'accroche (▲) et de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche (●) en fonction de la concentration en nanoparticules à partir des clichés de microscopie précédents. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type, c'est-à-dire à la dispersion statistique des mesures faites sur la totalité de la surface d'accueil (5 mm). On note une augmentation linéaire de la largeur moyenne des lignes d'accroche lorsque la concentration en nanoparticules augmente. On observe également une augmentation de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche lorsque la concentration augmente, dont le comportement est discuté dans la suite.
Nous avons également mesuré la topographie des quatre échantillons, grâce à un **MFA**. Ces mesures reportées sur la figure 4.5 confirment l'augmentation du nombre de couches au niveau des lignes d'accroche lorsque la concentration augmente, d'une part grâce au code couleur qui s'éclaircit à mesure qu'on augmente la concentration, où encore sur les profils de déplacements et les statistiques d'épaisseurs lorsqu'on zoome sur une ligne d'accroche (barres noires). On peut déduire du profil d'une ligne d'accroche, formée avec une faible concentration de [5 $mmol.L^{-1}$], que l'épaisseur au point le plus haut du ménisque est comprise en moyenne entre 1 et 3 couches de nanoparticules. On remarque par ailleurs que la totalité de la ligne d'accroche est en fait en moyenne formée d'une couche avec un taux de couverture inférieur à 100 %. A plus forte concentration ([50 $mmol.L^{-1}$]), le profil peut atteindre au maximum une épaisseur comprise entre 4 et 6 couches de nanoparticules. On déduit des statistiques d'épaisseur que la totalité de la ligne d'accroche est en fait en moyenne formée de 3 couches de nanoparticules.
Les mesures de **MFA** révèlent également une augmentation du taux de couverture et une faible augmentation du nombre de couches entre les lignes d'accroche lorsque la concentra-

tion en nanoparticules augmente. En effet, à la plus faible concentration ([5 $mmol.L^{-1}$]) la population la plus probable est centrée sur un quart de couche correspondant à l'absence de nanoparticule, puis un second pic centré sur une couche avec une probabilité de 0.1, démontrant un faible taux de couverture. A forte concentration ([50 $mmol.L^{-1}$]) on déplace l'épaisseur la plus probable à une couche et demie, où cette population est maintenant majoritaire avec une probabilité de 1 alors que la rugosité de la surface d'accueil est de 0.1, démontrant ainsi une augmentation significative du taux de couverture.

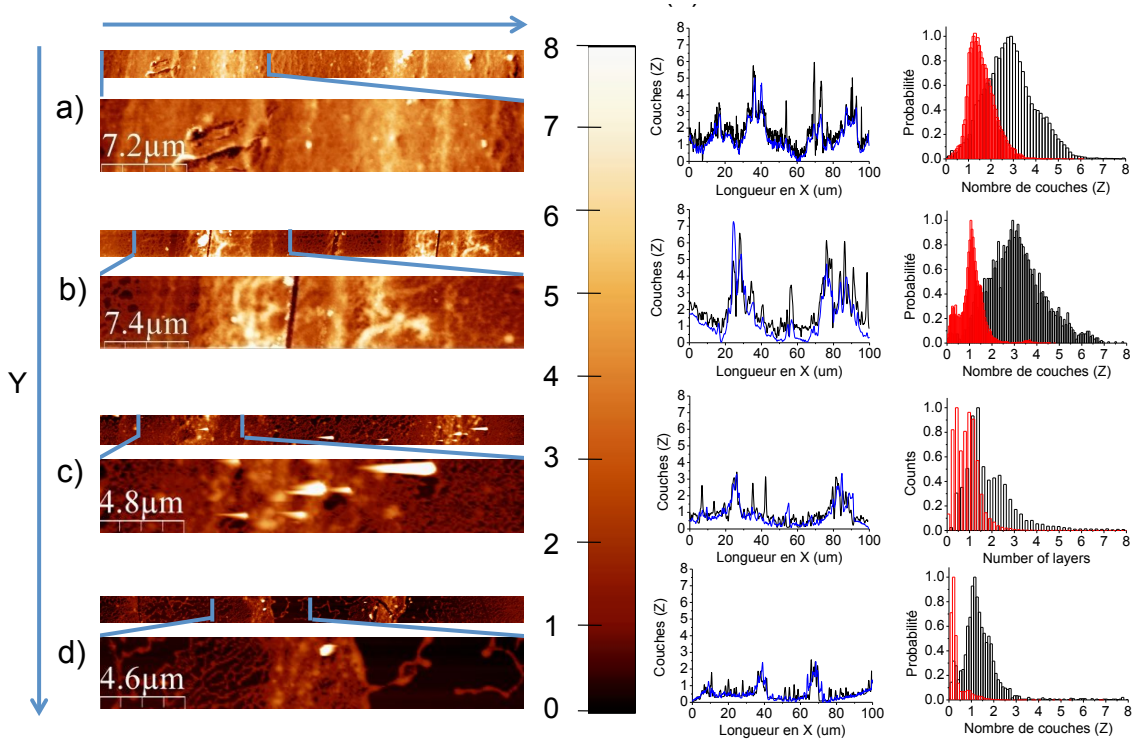


FIGURE 4.5 – *Mesures de* ***MFA*** *permettant de mettre en évidence l'évolution du nombre de couches présentes au niveau des lignes d'accroche en fonction de la concentration en nanoparticules. Les mesures ont été effectuées sur des rectangles de* 100 μm *(selon l'axe des X) et* 6.25 μm *(selon l'axe des Y). La concentration est croissante du bas vers le haut de la figure :* ***a)*** [50 $mmol.L^{-1}$] ***b)*** [20 $mmol.L^{-1}$] ***c)*** [10 $mmol.L^{-1}$] ***d)*** [5 $mmol.L^{-1}$]*. L'axe Z représente le nombre de couches du dépôt que l'on définit comme la population des nanoparticules de* ***FeCo*** *de distribution polydisperse la plus élevée, égale à 26 nm (voir la figure annexe B.2 pour les statistiques de populations). En effet, les nanoparticules les plus petites peuvent se faufiler plus facilement aux faibles angles de contacts durant le début et la fin de la formation des lignes d'accroche [495], alors que les plus grosses ont tendance pour maximiser les interactions de Van der Waals à s'accumuler par ségrégation au centre de la ligne d'accroche qui est le point le plus haut du dépôt définissant son épaisseur [496]. Pour chaque concentration nous présentons de gauche à droite respectivement : une topographie surfacique du dépôt avec un zoom sur une des lignes d'accroche, puis un profil traduisant l'épaisseur en fonction du déplacement en X pour un Y donné (tracé en noir) et un profil moyen sur tout l'axe Y (tracé en bleu). Enfin nous présentons les statistiques du nombre de couches entre deux lignes d'accroche (barres rouges) et les statistiques concernant les lignes d'accroche elles mêmes (barres noires). Pour faciliter la lecture, nous avons normalisé le maximum des statistiques à 1. On notera qu'une épaisseur égale à un quart de couche (soit* $\approx$ *6.5 nm) correspond à la rugosité d'une surface de* SiO_2 *d'une surface d'accueil vierge. Les mesures de* ***MFA*** *ont été analysées grâce au logiciel libre WSxM [497]*

La figure 4.6 (à gauche) fait une synthèse des résultats obtenus précédemment concernant le nombre de couches de nanoparticules en fonction de leur concentration. On note une augmentation linéaire du nombre de couches pour les trois premières valeurs expérimentales lorsque la concentration en nanoparticules augmente. La ligne bleue correspond à un fit linéaire sur les trois premières concentrations : [5 $mmol.L^{-1}$], [10 $mmol.L^{-1}$],

[20 $mmol.L^{-1}$]. La suspension à [50 $mmol.L^{-1}$] ne suit pas cette loi linéaire et n'est donc pas prise en compte pour le fit (nous discuterons ce point plus tard). A droite de cette même figure, on peut suivre un résumé de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche en fonction du nombre de couches de nanoparticules. On observe une augmentation de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche consécutives lorsque le nombre de couches augmente.

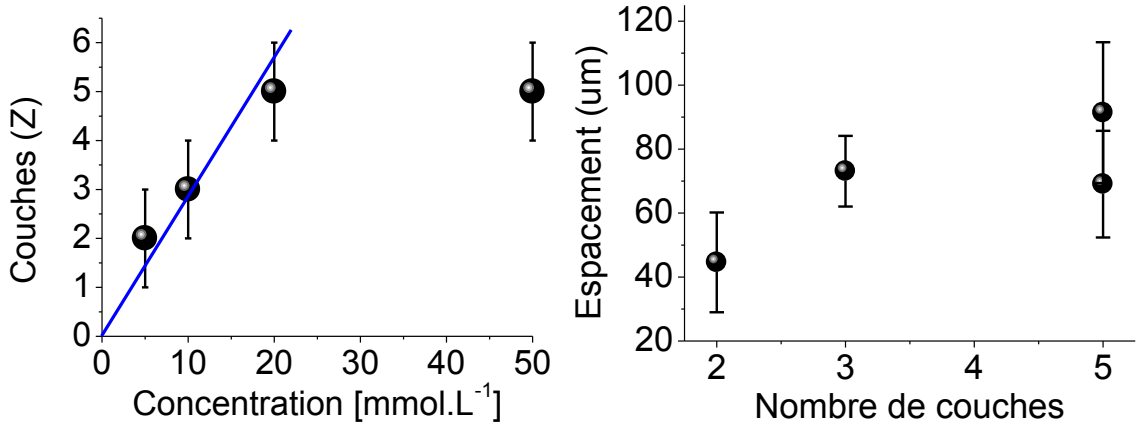


FIGURE 4.6 – *A gauche, on trouve un résumé de l'épaisseur moyenne au point le plus haut des lignes d'accroche en fonction de la concentration en nanoparticules (●). La ligne bleue correspond à un fit linéaire sur les trois premières concentrations :* [5 $mmol.L^{-1}$], [10 $mmol.L^{-1}$], [20 $mmol.L^{-1}$]. *A droite on retrouve un résumé de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche en fonction du nombre de couches.*

Discussion et interprétation des résultats :

Les mesures précédentes ont mis tout d'abord en évidence, grâce à des clichés de microscopie optique et de **MEB**, une augmentation linéaire de la largeur et de l'espacement moyen des lignes d'accroche lorsque la concentration en nanoparticules augmente. En effet, plus la concentration augmente plus le flux de nanoparticules est important au niveau de la ligne triple, entraînant ainsi un grossissement des lignes dans la largeur mais aussi dans la hauteur. Le taux de couverture des lignes d'accroche et entre deux lignes d'accroche successives est augmenté pour la même raison lorsque la concentration augmente. Les clichés de **MEB** et les mesures de **MFA** mettent en évidence une augmentation significative de la largeur et de l'épaisseur des lignes d'accroche ainsi que du taux de couverture. Cette tendance est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [337, 155]. En outre, la dépendance de l'espacement moyen entre deux lignes consécutives en fonction de la concentration ne semble pas dépendre directement de la concentration, mais plutôt du nombre de couches, et ce avec un comportement croissant mais non

linéaire lorsque la concentration augmente [337]. En effet, il a été montré que l'augmentation de l'espacement en fonction de la concentration se faisait par palier, c'est-à-dire que l'espacement est constant sur une gamme de concentration puis augmente à nouveau. Cependant, la mise en évidence de tels paliers demande beaucoup de points expérimentaux ce qui explique que nous ne les observons pas sur la figure 4.4. Nous avons également résumé sur la figure 4.6 (à droite) l'espacement moyen entre deux lignes consécutives en fonction du nombre de couches. Nous observons bien un comportement croissant et non linéaire de l'espacement en fonction du nombre de couches. Une augmentation linéaire du nombre de couches lorsque la concentration augmente a été quantifiée par des mesures de **MFA** pour les trois valeurs expérimentales suivantes : [5 $mmol.L^{-1}$], [10 $mmol.L^{-1}$], [20 $mmol.L^{-1}$]. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de la littérature [211, 152]. Cependant, le dernier point correspondant à la concentration maximale a du être écarté. En effet, cette déviation peut s'expliquer par le fait qu'à de telles concentrations nous avons observé expérimentalement une précipitation des nanoparticules au fond du pilulier et par conséquent la concentration réelle de particules en suspension est inférieure à [50 $mmol.L^{-1}$]. Au vu de la similitude entre les résultats obtenus à [20 $mmol.L^{-1}$] et à [50 $mmol.L^{-1}$] (cf figure 4.6 et 4.5), on peut déduire que la concentration en particules libres dans l'échantillon [50 $mmol.L^{-1}$] est probablement similaire à celle de l'échantillon [20 $mmol.L^{-1}$]. Une autre explication peut être donnée par une saturation de l'épaisseur des lignes d'accroche à très forte concentration, due à la limitation par l'angle de contact dynamique pour ces paramètres expérimentaux de dépôts. Cependant cette hypothèse n'a pas été, à notre connaissance, mise en évidence dans la littérature.

La vitesse de retrait

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'impact de la vitesse de retrait de la surface d'accueil sur la topographie de l'assemblage des nanoparticules de **FeCo**. En effet, ce paramètre est tout aussi important et intéressant, puisqu'il est expérimentalement plus facile à contrôler. Nous avons vu au cours de l'état de l'art qu'une large plage de vitesse était nécessaire pour mettre en évidence le comportement non-monotone de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de retrait. C'est pourquoi, notre étude s'étend sur une plage allant de la limite la plus basse imposée par le moteur (13.2 $\mu m.s^{-1}$), jusqu'à atteindre 180 $\mu m.s^{-1}$ où la limite de transition vers un régime dit "désordonné" est franchise (ce régime sera décrit dans la suite). L'étude qui va suivre a été menée avec une concentration constante [10 $mmol.L^{-1}$] et optimisée grâce à l'étude précédente. En effet, cette gamme de concentration intermédiaire offre un bon compromis entre une bonne dispersion des nanoparticules dans le solvant organique, et génère une incertitude raisonnable sur la

concentration pour la masse pesée de poudre. Nous présentons sur la figure 4.7 quelques résultats expérimentaux après dépôt par dip coating pour différentes vitesses de retrait. La ligne du haut présente des clichés de microscopie optique, alors que la ligne du bas présente des clichés de **MEB** localisés entre deux lignes d'accroche déposées sur la silice. La zone à gauche de cette figure correspond à une vitesse de retrait de la surface d'accueil nulle (régime dit "convectif" aux faibles vitesses correspondant à la zone I). Une vitesse de retrait nulle consiste expérimentalement à immerger totalement le substrat, puis à laisser s'évaporer naturellement la suspension. On notera donc qu'une vitesse de retrait nulle, donne quand même lieu au déplacement du ménisque qui forme alors des lignes d'accroche de manière périodique. Cependant cette vitesse de déplacement est difficilement quantifiable expérimentalement, car dans notre cas cela nécessiterait un suivi du ménisque en temps réel grâce à un grossissement optique latéral, puisque le dispositif de dip coating est vertical. Nous avons séparés la zone au milieu de la figure 4.7 qui correspond à une vitesse de retrait de la surface d'accueil égale à 13.2 $\mu m.s^{-1}$ (régime dit "intermédiaire" aux vitesses intermédiaires correspondant à la zone II) où l'on observe une topographie semblable que celle obtenue au chapitre précédent dans les mêmes conditions. La zone à droite de cette figure correspond à une vitesse de retrait de la surface d'accueil égale à 180 $\mu m.s^{-1}$ (régime dit "désordonné" aux grandes vitesses correspondant à la zone III) où les lignes d'accroche ont disparu (pour une description détaillée de ces trois régimes en fonction de la vitesse de retrait de la surface d'accueil vous pouvez vous reporter au chapitre 1.3.1). Grâce aux clichés de microscopie de la figure 4.7 nous pouvons déduire des différences de contraste, une augmentation du taux de couverture et une probable augmentation de l'épaisseur du dépôt lorsque la vitesse de retrait diminue. Afin de mieux quantifier la dépendance de l'épaisseur des lignes d'accroche en fonction de la vitesse de retrait, nous avons effectué des mesures de **MFA** sur les dépôts élaborés avec des plages de vitesses comprises entre les zones I et II. En effet, pour la zone III les images **MEB** suffisent à mettre en évidence une couche très peu dense correspondant à des nanoparticules isolées.

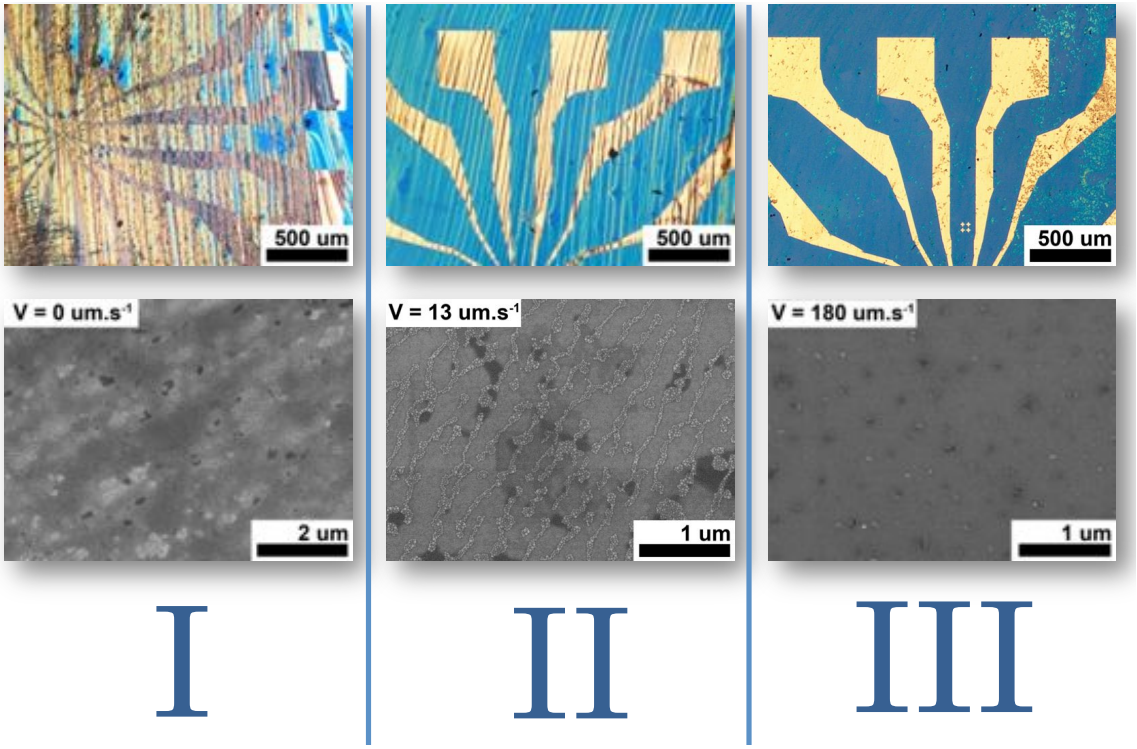


FIGURE 4.7 – *La 1ère ligne (en haut) présente des clichés de microscopie optique, alors que la ligne du bas présente des clichés de* ***MEB*** *localisés entre deux lignes d'accroche déposées sur la silice. Le cliché de gauche correspond à une vitesse de retrait nulle de la surface d'accueil (régime dit "convectif" aux faibles vitesses correspondant à la zone I). Le cliché du milieu correspond à une vitesse de retrait de la surface d'accueil égale à* 13.2 $\mu m.s^{-1}$ *(régime dit "intermédiaire" aux vitesses intermédiaires correspondant à la zone II). Le cliché de droite correspond à une vitesse de retrait de la surface d'accueil égale à* 180 $\mu m.s^{-1}$ *(régime dit "désordonné" aux grandes vitesses correspondant à la zone III).*

Les mesures de **MFA** (profils et statistiques de populations des lignes d'accroche) sont reportées sur la figure 4.8. Ces mesures ont permis d'étudier l'évolution de l'épaisseur des dépôts au niveau des lignes d'accroche ou entre deux lignes d'accroche successives pour différentes vitesses de retrait de la surface d'accueil. On note une diminution significative de l'épaisseur des lignes d'accroche lorsqu'on passe de la région I (six à huit couches) à la région II (entre une et quatre couches) depuis une vitesse de retrait nulle **d)** aux vitesses de retrait intermédiaires (**c)**, **b)**, **a)**) respectivement. Les statistiques de populations entre deux lignes d'accroche (barres rouges) indiquent que quelque soit la vitesse, le dépôt résultant est en moyenne formé d'une seule couche plus ou moins dense. De plus, elles nous indiquent que la population centrée sur une couche diminue par rapport à la population correspondant à l'absence de nanoparticules (rugosité de la surface d'accueil) lorsque la vitesse augmente. En d'autres termes, le taux de couverture entre deux lignes d'accroche diminue lorsqu'on augmente la vitesse.

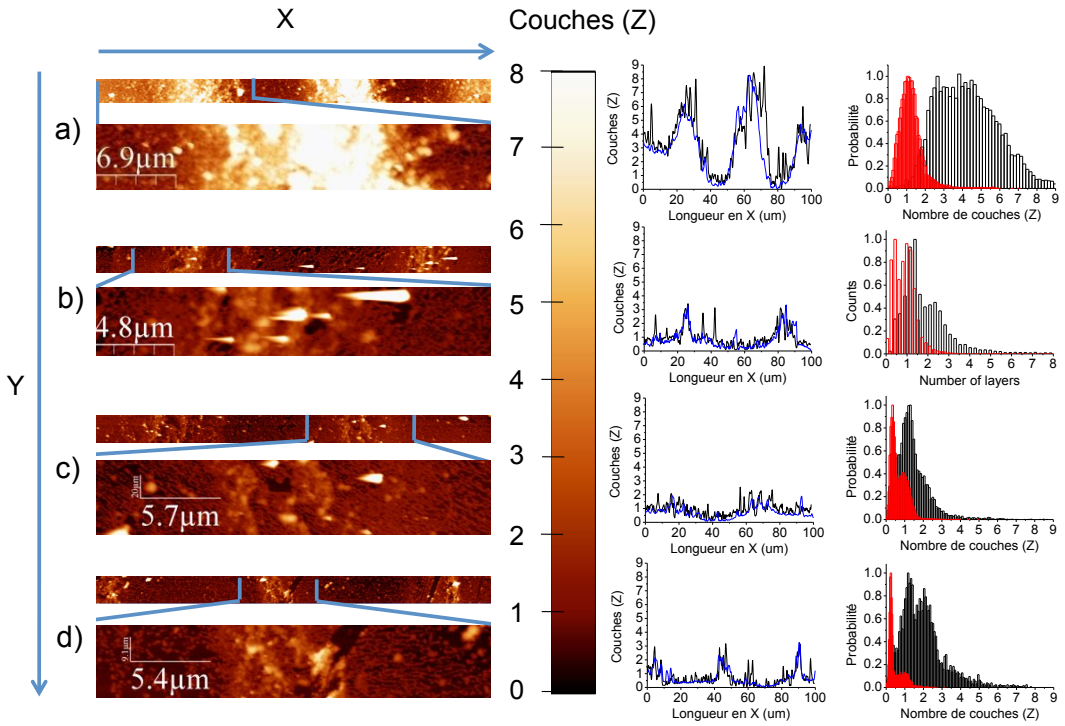


FIGURE 4.8 – *Mesures de* ***MFA*** *permettant de mettre en évidence l'évolution de l'épaisseur des dépôts au niveau des lignes d'accroche ou entre deux lignes d'accroche successives pour différentes vitesses de retrait de la surface d'accueil :* ***a)*** 0 $\mu m.s^{-1}$ ***b)*** 13.2 $\mu m.s^{-1}$ ***c)*** 14.6 $\mu m.s^{-1}$ ***d)*** 18.85 $\mu m.s^{-1}$*. L'axe Z représente le nombre de couches du dépôt que l'on définit comme la population des nanoparticules de* ***FeCo*** *de distribution polydisperse la plus élevée, égale à 26 nm (voir la figure annexe B.2 pour les statistiques de populations) [496]. Pour chaque vitesse nous présentons de gauche à droite respectivement : une topographie surfacique du dépôt avec un zoom sur une des lignes d'accroche, puis un profil traduisant l'épaisseur en fonction du déplacement en X pour un Y donné (tracé en noir) et un profil moyen sur tout l'axe Y (tracé en bleu). Enfin nous présentons les statistiques du nombre de couches entre deux lignes d'accroche (barres rouges) et les statistiques concernant les lignes d'accroche elles mêmes (barres noires). Pour faciliter la lecture, nous avons normalisé le maximum des statistiques à 1. On notera qu'une épaisseur égale à un quart de couche (soit* $\approx$ *6.5 nm) correspond à la rugosité d'une surface de* SiO_2 *d'une de la surface d'accueil vierge. Les mesures de* ***MFA*** *ont été analysées grâce au logiciel libre WSxM [497]*

La figure 4.9 fait une synthèse des résultats expérimentaux obtenus précédemment grâce aux clichés de microscopie optique et de **MEB** mais aussi aux mesures de **MFA**. Nous avons découpé cette figure en trois parties, correspondant aux trois régimes décrits précédemment. Néanmoins, nous avons placé la séparation entre les différents régimes de manière qualitative et non quantitative. En effet, aux faibles vitesses nous sommes arrivés à la limite de notre dispositif de dip coating, et à forte vitesse il faudrait plus de points expérimentaux pour placer la séparation précisément.

On peut trouver en **a)** un résumé de la moyenne des mesures des largeurs (▲) et d'espacements des lignes d'accroche (■) déduites grâce aux clichés de microscopie optique. Les barres d'erreurs correspondent à la dispersion statistique des mesures faites sur la totalité de la surface d'accueil (5 mm). On observe une diminution exponentielle de l'épaisseur des lignes d'accroche lorsque la vitesse augmente pour les zones I et II. La dépendance est donc faible dans la zone II puisque l'échelle des vitesses est logarithmique. L'espacement entre deux lignes d'accroche successives semble être le plus élevé aux faibles vitesses dans la zone I et augmente avec la vitesse dans la zone II. Dans la zone III, il n'y a plus de ligne d'accroche c'est pourquoi l'espacement et la largeur des lignes ont été reportés comme égaux à zéro sur la figure. En **b)** on retrouve un résumé du nombre de couches de nanoparticules les plus probables (●) au niveau des lignes d'accroche en fonction de la vitesse de retrait. On constate une forte diminution de l'épaisseur lorsque la vitesse de retrait augmente. En effet, le nombre de couches passe de sept à trois lorsqu'on passe de zone I à II puis il semble rester constant au début de la zone II. Dans le régime désordonné l'épaisseur d'une couche (égale à 26 nm) a été reportée dans la zone III de manière indicative (elle est inférieure à une couche si on tient compte de la distribution en taille polydisperse).

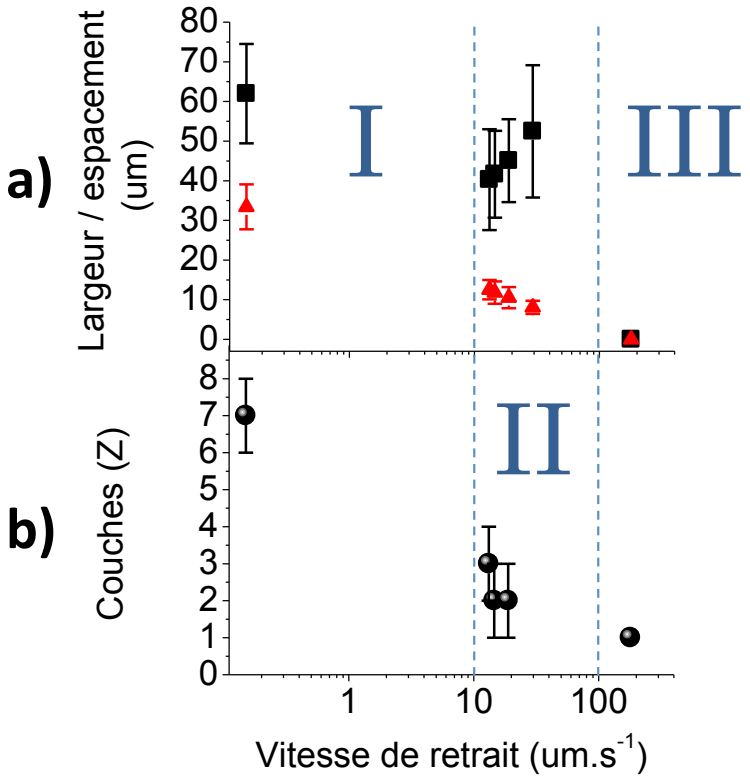


FIGURE 4.9 – ***a)*** *Evolution de l'espacement (■) et de la largeur (▲) des lignes d'accroche en fonction de la vitesse de retrait.* ***b)*** *Evolution du nombre de couches le plus probable localisé sur les lignes d'accroche (●) en fonction de la vitesse de retrait. Les régions I, II, et III correspondent respectivement aux régimes d'évaporation, intermédiaire et de désordre.*

Discussion et interprétation des résultats :

Les résultats expérimentaux précédents permettent de mettre en évidence trois régimes de dépôt distincts en fonction de la vitesse de retrait de la surface d'accueil. En effet, on identifie la transition du régime d'évaporation aux faibles vitesses (zone I) où l'épaisseur du dépôt et la largeur des lignes d'accroche sont les plus importantes, vers le régime intermédiaire (zone II) pour des vitesses intermédiaires où les largeurs des lignes d'accroche dépendent faiblement de la vitesse et les épaisseurs des lignes correspondantes sont faibles [498, 171]. En d'autres termes, la détection de la vitesse de transition entre ces deux régimes permet d'identifier les gammes de vitesses à partir desquelles l'angle dynamique est assez faible pour former une couche de nano-objets d'épaisseur la plus petite possible. Dans notre cas la vitesse de transition est proche de la vitesse minimale imposée par le dispositif de dip coating (13.2 $\mu m.s^{-1}$). Il est intéressant de noter que cette vitesse de transition entre les deux régimes dépend de la viscosité de la suspension, dépendante elle-même de la nature du solvant ainsi que de la concentration en nanoparticules. En effet, plus la concentration est importante, plus le nombre de couches et la viscosité augmentent,

ce qui décale la vitesse de transition vers les faibles vitesses de retrait.
La largeur des lignes d'accroche diminue exponentiellement lorsque la vitesse de retrait augmente alors que l'espacement semble avoir un comportement non monotone. Une telle diminution de la largeur des lignes d'accroche a déjà été expérimentalement vérifiée dans la littérature [337]. En effet, plus la vitesse augmente moins les nanoparticules ont le temps de s'accumuler au niveau de la ligne triple et donc de former des lignes d'accroche à la fois larges et hautes. On note une corrélation entre la diminution de l'épaisseur et la largeur des lignes d'accroche lorsque la vitesse de retrait augmente, mettant en évidence la synchronisation de ces deux paramètres lors de la formation des lignes d'accroche. Par conséquent, plus les lignes d'accroche sont larges plus elles sont épaisses et vice versa. Concernant l'espacement entre deux lignes d'accroche, il semble établi qu'il soit constant en fonction de la vitesse [348, 337, 349]. Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'espacement augmente non linéairement avec le nombre de couches. On retrouve cette tendance car l'espacement est le plus grand à très faible vitesse lorsque l'épaisseur du dépôt est maximale. Cependant même si l'espacement est inférieur dans la zone II où le dépôt est le plus fin, l'espacement augmente lorsque la vitesse augmente. Dans cette zone l'espacement ne dépend plus de l'épaisseur du dépôt qui est quasi constante mais de la vitesse de retrait. Une interprétation possible est que la vitesse augmente plus vite que le temps de formation des lignes ne diminue, entraînant une augmentation de la distance séparant les lignes d'accroche. Au dessus de 180 $\mu m.s^{-1}$, une transition vers un régime désordonné a été mise en évidence, correspondant à la disparition des lignes d'accroche et à l'apparition d'une couche non organisée et très peu dense. En effet, lorsque la vitesse de retrait est très importante, le ménisque est violemment étiré, ce qui limite l'épaisseur du dépôt grâce à l'angle de contact dynamique qui est dès lors très faible. Ce film mince favorise une forte évaporation, et donc un effet de démouillage sur de larges surfaces, entraînant ainsi une physisorption individuelle et aléatoire des nanoparticules sur la surface d'accueil [348].

Concentration en ligands organiques

Nous avons vu précédemment qu'une certaine quantité de ligands organiques était nécessaire pour contrôler la nucléation et la croissance des nano-objets lors de leur synthèse, mais également qu'ils sont indispensables pour les stabiliser lors de leur redispersion dans un solvant organique. Cependant, une faible variation de leur concentration d'une synthèse à l'autre est possible (notamment à cause des méthodes d'extraction) mais non quantifiable avec précision même avec une microanalyse. En effet, pour diminuer les barres d'erreur de la microanalyse, il faut envoyer de grosses quantités de matière ($\sim 100\ mg$).

Malheureusement les synthèses utilisées pour nos études produisent généralement des quantités inférieures à $\sim$ 90 mg, c'est pourquoi nous ne pouvons consacrer qu'environ 10 mg pour l'envoi en microanalyse conduisant à de fortes incertitudes. Or comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'ajout de faibles quantités d'acide oléique ou d'un mélange acide oléique/hexadecylamine en milieu peu polaire/apolaire à un impact néfaste sur la morphologie et le taux de couverture des dépôts. Cependant ces études restent peu nombreuses voire inexistantes concernant l'effet des amines seules. C'est pourquoi nous avons décidé d'étudier leur effet séparément en ajoutant volontairement des ligands dans la suspension après synthèse. Le choix de la nature des ligands pour cette étude s'est fait à partir des conditions de synthèse des nanoparticules de **FeCo** dont la distribution en taille est soit monodisperse soit polydisperse selon la nature des ligands ajoutés. Ces deux synthèses ont en commun l'**OA** (acide oléique B.2.1) et l'**HDA** (hexadecylamine B.2.2) qui est un couple acide/amine très largement utilisé dans la littérature comme ligands pour la synthèse de nano-objets magnétiques.
Dans un premier temps nous avons voulu connaître les affinités respectives de l'**OA** et de l'**HDA** avec la surface de nos substrats, composée à la fois de silice et d'électrodes d'or. Pour cela nous avons effectué un dépôt par dip coating dans deux suspensions distinctes, composées d'acide et d'amine dilués dans du **THF** dont la concentration vaut $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$. On notera que les gammes de concentrations de ligands sont communément exprimées en "équivalent" par rapport à la quantité de métal (ici de **Fe** et de **Co**) totale introduite lors de la synthèse des nanoparticules. Une concentration de $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$ en ligands correspond à la quantité en moles de métal totale (ici de fer et de Cobalt) présente dans nos suspensions colloïdales. Comme les ligands ne peuvent s'adsorber qu'à la surface des nanoparticules, une telle concentration représente un fort excès de ligands (1 équivalent).

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.10. En **a)** est présenté un cliché de microscopie optique pris après avoir immergé la surface d'accueil dans les conditions optimisées de vitesse ($v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$) dans du **THF** seul. En insert, on retrouve un grandissement fait en **MEB** qui ne révèle aucune trace ou différence de contraste sur une même zone (SiO_2 ou Au). En **b)** est présenté un cliché de microscopie optique pris après avoir immergé une autre surface d'accueil dans une dispersion d'**OA** dissoute du **THF** de concentration $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$. Cette fois la présence de l'acide (sous sa forme liquide à température ambiante) est clairement visible en microscopie optique et se manifeste par de multiples gouttes déposées aléatoirement sur toute la surface d'accueil. En insert un grandissement fait en **MEB** révèle des tâches noires de tailles différentes en forme de gouttes sur toute la surface d'accueil. En **c**) est présenté un cliché de microscopie optique

pris après avoir immergé une autre surface d'accueil dans une dispersion d'**HDA** dissoute dans du **THF** effectué dans les mêmes conditions expérimentales. Cette fois-ci l'amine (solide à température ambiante) semble ne se déposer que sur l'or. Une observation en **MEB** en insert confirme que l'**HDA** ne s'adsorbe que sur les électrodes d'or et à leur proximité sur la silice (ce point est discuté dans la suite).

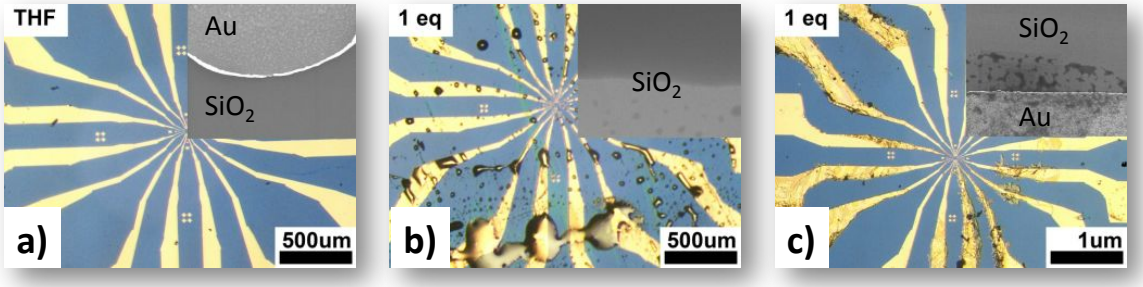


FIGURE 4.10 – *Clichés de microscopie optique et de **MEB** après dépôt par dip coating d'un substrat de mesure électrique dans : **a)** du **THF**, **b)** dans une dispersion d'**OA** dissoute dans du **THF** et **c)** une dispersion d'**OA** dissout dans du **THF**. La concentration en ligands est de* $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$ *ou d'un équivalent.*

Suite à ces observations, nous avons poursuivi l'étude de l'influence des ligands sur la morphologie du dépôt convectif, en faisant varier leur concentration par ajout volontaire dans des piluliers contenant des suspensions colloïdales de nanoparticules de **FeCo** avec des concentrations optimisées ($[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$). Enfin, nous les avons redispersées dans un bain à ultrasons pendant 15 min avant d'effectuer le dépôt par dip coating avec une vitesse optimisée ($v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$). Pour cette étude nous avons découplé l'ajout de l'acide et de l'amine en faisant varier séparément leurs concentrations dans les suspensions colloïdales. On notera que comme l'**OA** est liquide à température ambiante, il faut le stocker suffisamment longtemps dans un congélateur (présent en boîte à gants) pour pouvoir peser préalablement la masse adéquate. Les résultats sont reportés sur la figure 4.11 où l'ajout en ligands s'étend d'une référence à zéro équivalent jusqu'à un équivalent d'ajout en **HDA** et en **OA** (les détails de l'étude sont mentionnés dans la légende). On notera que nous sommes allés jusqu'à 10 équivalents d'ajout en **OA**, mais le dépôt n'était plus convectif à cette concentration à cause de la forte température d'ébullition du ligand (résultats non montrés). On observe sur les clichés de microscopie optique présentés sur la figure 4.11 **a)**, **b)**, **c)**, que les lignes d'accroche s'éloignent et s'estompent jusqu'à devenir difficilement visibles pour les plus fortes concentrations d'**OA**.

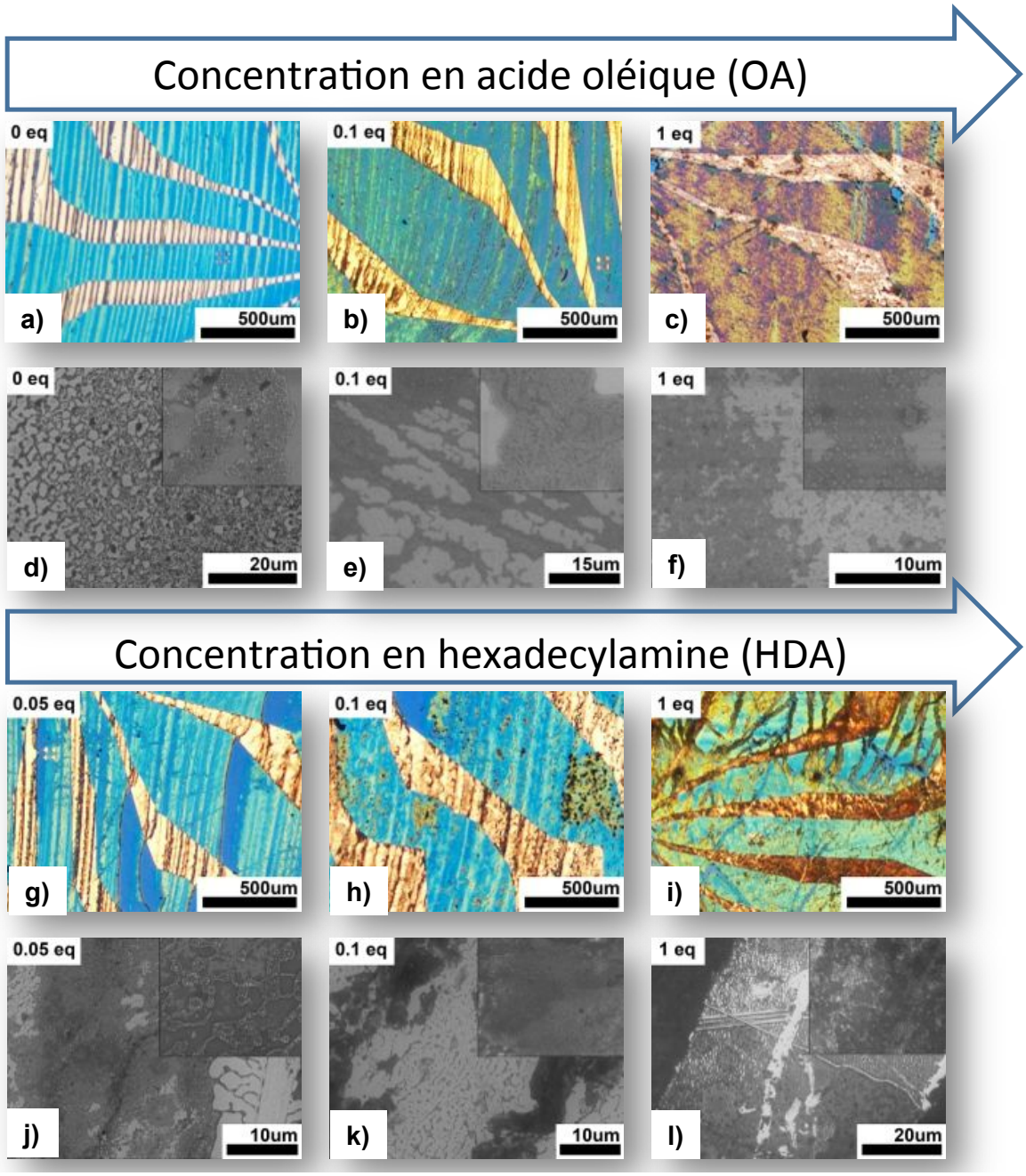


FIGURE 4.11 – *Clichés de microscopie optique et de **MEB** illustrant l'évolution de la morphologie des dépôts obtenus par dip coating en fonction de la concentration de ligands (**OA** et **HDA**). Sur la première ligne on retrouve les clichés de microscopie optique illustrant l'évolution de la morphologie du dépôt lorsqu'on augmente la concentration en **OA** à partir d'une référence à 0 équivalent d'ajout en **a)**, 0.1 équivalent d'ajout en **b)** et 1 équivalent d'ajout en **c)**. La seconde ligne représente les clichés de **MEB** respectivement associés avec en insert un agrandissement du dépôt localisé autour d'une ligne d'accroche sur la silice.*
*Sur la troisième ligne on retrouve des clichés de microscopie optique illustrant l'évolution de la morphologie du dépôt lorsqu'on augmente cette fois la concentration en **HDA** à 0.05 équivalent d'ajout en **g)**, 0.1 équivalent d'ajout en **h)**, et 1 équivalent d'ajout en **i)**. Enfin, la dernière ligne représente les clichés de **MEB** respectivement associés avec un agrandissement en insert localisé autour d'une ligne d'accroche sur la silice.*

Toujours à partir de ces mêmes clichés, nous remarquons une évolution franche de la couleur du dépôt en fonction de la concentration en ligands. La seconde ligne, comporte des clichés de **MEB** localisés sur la silice qui nous renseignent de l'impact réel sur la morphologie des dépôts en fonction de l'excès d'**OA**. Le cliché **a)** est la référence pour cette étude, c'est-à-dire avec zéro équivalent d'ajout de ligands. On retrouve un dépôt "classique" majoritairement monocouche entre deux lignes d'accroche consécutives (voir 4.3). On apprend des clichés de **MEB** **d)**, **e)**, **f)** que plus la concentration en **OA** augmente, plus le taux de couverture des nano-objets diminue alors que le taux de couverture de "tâches de sombres" augmente sur la silice (il en est de même sur l'or). Les résultats concernant l'**HDA** sont exposés sur la troisième ligne **g)**, **h)**, **i)**. On remarque qu'à l'instar de l'**OA**, les lignes d'accroche s'éloignent et s'estompent jusqu'à devenir difficilement visibles en microscopie optique à forte concentration d'**HDA**. Les observations de **MEB** confirment l'affinité de l'**HDA** avec l'or, car on retrouve sur les électrodes le même comportement qu'avec l'**OA**, c'est-à-dire l'apparition progressive de tâches sombres accompagnée d'une baisse du taux de couverture avec un dépôt essentiellement formé d'îlots 3D isolés (clichés non montrés).

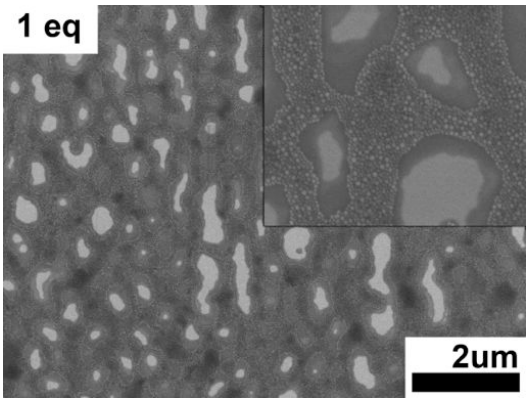


FIGURE 4.12 – *Cliché de **MEB** du dépôt de nanoparticules localisé entre deux lignes d'accroche. Un fort excès d'**HDA** est ajouté post synthèse. En insert on retrouve un agrandissement mettant en évidence la morphologie du dépôt et des tâches sombres.*

Nous remarquons grâce à la dernière ligne **j)**, **k)**, **l)**, que contrairement au cas de l'**OA** sur la silice, le taux de couverture des lignes d'accroche augmente quand la concentration en **HDA** augmente. Il en est de même pour le taux de couverture entre deux lignes d'accroche sur la silice comme on peut le voir sur la figure 4.12 où le dépôt reste globalement 2D et compact même à forte concentration. On remarque également que la morphologie du dépôt semble copier fidèlement la forme des tâches sombres sur la silice.

Discussion et interprétation des résultats :

Afin de mieux comprendre l'origine de l'affinité de l'**HDA** observée lors des dépôts par dip coating des ligands seuls, il nous faut discuter des liaisons possibles de l'**OA** et de

l'**HDA** en fonction de l'état de surface et de la nature de la surface d'accueil (or/silice). Bien que dans le cas de l'acide, la nature exacte de la liaison ne soit toujours pas totalement comprise, il est bien établi que les groupements carboxyliques et amines peuvent former des monocouches auto-assemblées (**SAM**) en milieu peu polaire sur des surfaces d'or [499, 500]. Concernant la silice, les atomes de silicium de surface peuvent former deux types de liaisons, les ponts siloxanes Si-O-Si ou des groupements silanols (Si-OH). On notera alors que quelque soit le type de groupement fonctionnel (silanols et/ou siloxanes), un acide carboxylique peut former une liaison hydrogène à la surface du substrat, alors que l'amine ne peut interagir par liaison hydrogène qu'avec les groupements silanols. Même si des silanols de surface sont forcément présents, dûs au traitement à l'UV/Ozone et à l'humidité de l'air à laquelle le substrat est brièvement exposé, il est difficile de connaître avec précision leur densité sur la surface. En effet, celle-ci dépend de multiples facteurs comme le procédé d'élaboration de la silice, des divers traitements qu'elle a subi durant la lithographie, du type d'atmosphère, du taux d'humidité et du temps d'exposition etc... [501]. Par conséquent, la surface de la silice est peu réactive par rapport aux surfaces d'or, c'est pourquoi l'amine est préférentiellement attirée vers les électrodes d'or.

Discutons à présent l'origine des tâches sombres observées lors des différentes études précédemment menées. En effet, quelque soit le type de synthèse et pour peu que la concentration en nano-objets (et donc en ligands) soit suffisante, on observe en **MEB** systématiquement sur la surface des substrats après dépôts, que les nano-objets reposent sur des tâches sombres. Or, celles-ci ne peuvent être résolues en **MEB**, même avec des distances de travail très proches c'est pourquoi nous supposons qu'elles proviennent de l'adsorption des ligands organiques sur le substrat, générant un contraste plus sombre en **MEB**. Nous avons observé que la concentration en ligands à un impact néfaste sur la morphologie du dépôt dans le cas d'un ajout en excès d'**OA** sur des surfaces d'or et de silice, et seulement sur l'or pour l'ajout d'**HDA**. En effet, plus la concentration en ligands augmente, plus les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer pour former progressivement des chaînes jusqu'à des clusters 3D beaucoup plus isolés. Cette progression vient du fait que les ligands, au sein d'une suspension colloïdale, ne peuvent être en partie acceptés et greffés sur les nano-objets qu'à condition que leurs surfaces possèdent encore des atomes libres après la synthèse. Ceux qui ne peuvent pas se greffer restent vacants dans la suspension colloïdale. Finalement, lorsqu'on augmente la concentration en ligands, on augmente très probablement uniquement la population vacante de ligands en suspension. Ces derniers, de plus en plus nombreux, pourraient en milieu peu polaire/apolaire être physisorbés sur plusieurs couches à la surface du substrat surtout au niveau de la ligne triple (flux important et proximité de la surface d'accueil causé par le ménisque) [502, 503]. Par conséquent, la fonctionnalisation de l'or et/ou de la silice ou la physisorption

sur plusieurs couches va empêcher stériquement les nano-objets d'interagir avec la surface, diminuant de fait le taux de couverture, à fortiori quand la concentration en ligands augmente [162, 161, 109]. On notera que c'est la première fois que nous obtenons une couleur de dépôt telle qu'on peut l'observer sur les clichés en **c)** et **i)** à 1 équivalent en concentration de ligands, validant ainsi le protocole de lavage des synthèses qui manifestement limite les fortes variations d'excès en ligands.
Nous avons observé le phénomène inverse dans le cas d'un fort excès d'**HDA** sur les surfaces de silice, c'est-à-dire que le taux de couverture augmente lorsque la concentration en **HDA** augmente contrairement à ce que nous avons observé dans le cas d'un excès d'**OA** sur la silice. Cependant, il faut se rappeler que l'amine interagit peu avec la silice, par conséquent elle n'empêche pas les nanoparticules d'interagir avec la surface. De plus, comme les molécules d'**HDA** ne sont pas physisorbées sur la silice, elles sont de fait plus nombreuses en suspension pour stabiliser efficacement les nanoparticules. Par conséquent la concentration effective de nanoparticules individuelle augmente impliquant un meilleur taux de couverture du dépôt sur la silice. Néanmoins, lorsqu'on observe la figure 4.12, on observe sur la silice la présence de tâches noires qui suivent étonnamment bien la morphologie du dépôt de nanoparticules. Pourtant nous avons observé que l'**HDA** était préférentiellement attirée vers l'or. Au cours du chapitre I, nous avons rappelé que le caractère labile des ligands est conservé même à température ambiante [364]. On peut alors supposer que lorsque les nanoparticules se dirigent en direction de la ligne triple avec les ligands en excès, elles sont tout d'abord adsorbées sur certains sites de la silice pour former une première organisation comportant plus ou moins de lacunes. Puis les forces capillaires d'immersion vont rapprocher les nanoparticules lors de l'évaporation du solvant et forcer la diffusion de certaines pour minimiser l'énergie totale du système que constitue le dépôt. Enfin, à cause des forces capillaires une partie des molécules d'**HDA** en excès serait aussi contrainte de se physisorber dans les espaces vacants disponibles entre les nanoparticules et les bords du réseaux sur la silice. Cette hypothèse expliquerait pourquoi ces tâches noires épousent étonnement bien les ramifications formées par les nanoparticules et pourquoi elles sont d'autant plus prononcées sur la silice en présence d'un excès de ligands.
Un autre effet, visible à partir des clichés optiques de la figure 4.11, est l'augmentation de l'espacement moyen entre deux lignes d'accroche et de leurs largeurs, lorsqu'on augmente la concentration d'**HDA** ou d'**OA**. En effet, un excès de ligands augmente à la fois la tension de surface de la suspension [161], mais aussi la température d'ébullition de la suspension [165], puisque les tensions de surfaces du **THF**, de l'**HDA** et de l'**OA** sont respectivement égales à 28×10^{-3} $N.m$, 30.74×10^{-3} $N.m$ et 32.79×10^{-3} $N.m$, alors que les températures d'ébullition de l'**OA** et de l'**HDA** sont égales respectivement à 360 °C

et 330 °C contre 66 °C pour le **THF** (voir tableau B.1). Intuitivement, plus la tension de surface diminue, plus le film formé par la suspension peut rapidement se déformer après la ligne d'accroche pour limiter le flux de nanoparticules, c'est-à-dire stopper la formation de la ligne d'accroche pour qu'une nouvelle se forme au prochain site de nucléation des nanoparticules sur la surface. En d'autres termes, plus on ajoute d'**HDA** ou d'**OA**, plus la tension de surface augmente, plus les lignes d'accroche sont larges et plus l'espacement entre deux lignes d'accroche successives augmente [337]. L'augmentation de la température d'ébullition de la suspension entraîne une baisse du flux des nanoparticules vers la ligne triple. Or, on sait que si ce flux de nanoparticules est trop important ou au contraire insuffisant par rapport à la vitesse de retrait de la surface d'accueil, il y a soit la formation de lignes d'accroche soit un taux de couverture très faible. De plus, nous savons par expérience que 10 équivalents d'ajout ont un fort impact sur la température d'ébullition de la suspension (résultats non montrés). C'est pourquoi une quantité dix fois moins élevée a probablement un impact non négligeable sur le flux de nanoparticules qui pourrait modifier et estomper la formation des lignes d'accroche.

L'état de surface du substrat :

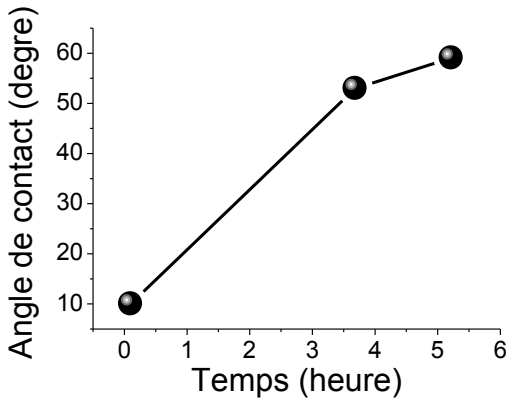


FIGURE 4.13 – *Evolution dans le temps de l'angle de contact d'une goutte DI déposée sur un substrat stocké en boîte à gants après avoir subi un plasma ozone pendant 15 min (●).*

Les résultats précédents ont tous été obtenus sur des surfaces de silice et d'or, qui ont certes été préalablement nettoyées (notamment par UV/ozone B.5) puis stockées en boîte à gants, mais les substrats sont nettoyés par lots. Par conséquent, cela engendre une durée entre le plasma ozone et le dépôt qui peut s'étaler de quelques heures à plusieurs semaines. Or, une telle disparité peut être problématique pour la reproductibilité des dépôts car, comme on peut le voir sur la figure 4.13, les surfaces d'accueil retrouvent un fort angle de contact après seulement quelques heures. Ceci témoigne de la physisorption sur la surface de nos substrats de multiples molécules organiques accumulées au moment du court séjour à l'air et/ou en boîte à gants. La nature hydrophile/hydrophobe des sur-

faces d'accueil reportée sur la figure 4.13 a pu être caractérisée par des mesures d'angle de contact par reconnaissance de forme d'une microgoutte d'eau désionisée déposée sur la surface d'accueil (le mouillage total ou nul correspondant à un angle de contact très faible ou élevé respectivement). Nous avons voulu étudier l'importance d'une telle disparité d'énergie de surface de nos substrats sur la morphologie des dépôts convectifs.

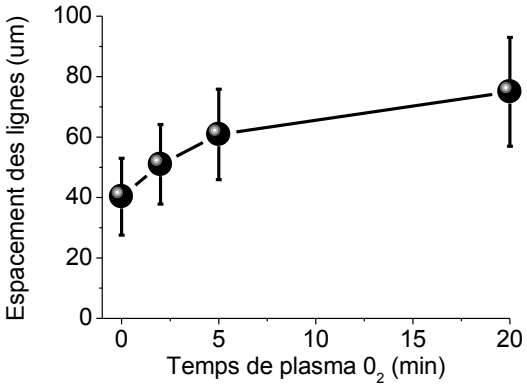


FIGURE 4.14 – *Evolution de l'espacement entre deux lignes d'accroche en fonction du temps d'exposition de la surface d'accueil au plasma O_2. La puissance du plasma est réglée sur 10 W et le ratio entre la pression d'Argon et d'O_2 est de 4/20 sccm (●).*

Pour cette étude l'énergie de surface du substrat a pu être modulée avant dépôt (préalablement collé sur une lame de verre) en le transférant directement dans le sputtering pour être exposé à un plasma O_2. On pourra noter que le fait de coller, et non de maintenir mécaniquement le substrat avec des pâtes métalliques, permet d'éviter des effets d'écrantage entraînant une inhomogénéité du plasma et donc de l'énergie de surface du substrat. L'utilisation du nettoyage par plasma plutôt que par UV/ozone (dont le bâti est situé hors de la boîte à gants et deux étages plus bas) permet à la fois de diminuer le temps entre le plasma et le dépôt, mais aussi de rester sous atmosphère contrôlée afin de ne pas altérer la monocouche magnétique (pas d'O_2 ni d'humidité adsorbés sur la surface du substrat). Les conditions de plasma suivent un protocole établi par l'UMP CNRS Thales dans le cadre de notre collaboration (voir 3.3.2), à savoir 10 W de puissance radiofréquence et un ratio entre l'argon et l'O_2 de 4/20 *sccm*. En gardant ces mêmes conditions de plasma associées aux conditions optimisées de dip coating précédentes ($v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$ et $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$), nous avons déposé les nanoparticules de **FeCo** immédiatement après avoir exposé la surface d'accueil au plasma O_2. Nous allons voir de manière indirecte que l'énergie de surface du substrat et donc l'angle de contact peut être modulé en variant uniquement le temps d'exposition du plasma.

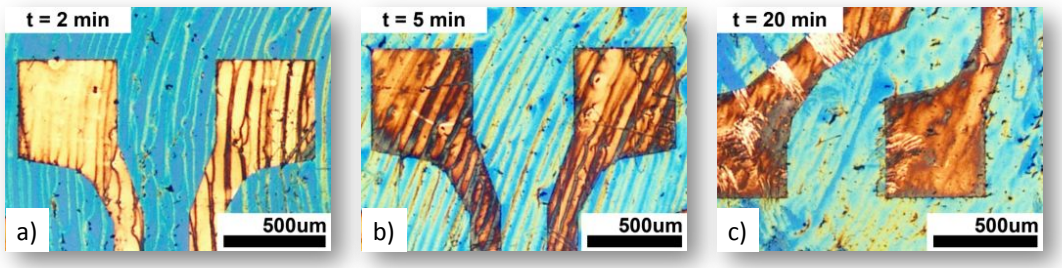


FIGURE 4.15 – *Evolution de la morphologie du dépôt de nanoparticules de* ***FeCo*** *par dip coating (conditions optimisées : $v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$ et $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$) en fonction du temps pendant lequel est exposé une surface d'accueil au plasma O_2. La puissance du plasma est réglée sur 10 W en RF et le ratio entre l'argon et l'O_2 est de 4/20 sccm. Le temps d'exposition de la surface d'accueil au plasma est égal à 2 min, 5 min, et 20 min pour* ***a)****,* ***b)*** *et* ***c)*** *respectivement.*

Les résultats expérimentaux de cette étude sont reportés sur la figure 4.15. Nous présentons des clichés de microscopie optique pris après dépôt par dip coating sur des surfaces qui ont été exposées au plasma O_2 pendant 2 minutes en **a)**, de 5 minutes en **b)** et de 20 minutes en **c)**. On remarque tout d'abord que plus le temps de plasma est long, plus le taux de couverture augmente. En effet, la surface dotée d'un contraste allant du bleu azur au vert sur la silice, et de l'orangé au marron sur l'or augmente de manière significative. Nous savons grâce aux nombreuses comparaisons entre les clichés de microscopie optique et de **MEB** que cela correspond à une augmentation du taux de couverture où le dépôt est majoritairement en deux dimensions même si l'épaisseur peut osciller entre une et trois couches localement. De même, après avoir mesuré grâce au logiciel ImageJ [504] la moyenne des espacements entre deux lignes d'accroche successives sur la totalité de la surface d'accueil, on observe que l'espacement augmente à mesure que le temps d'exposition au plasma O_2 augmente. Un résumé de ces résultats est reporté sur la figure 4.14, on notera que le premier point (à t=0) est la référence de cette étude, car la surface d'accueil n'a pas subi de plasma O_2 et a été stockée dans la boîte à gants au moins un jour. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type, c'est-à-dire à la dispersion statistique des mesures faites sur la totalité de la surface d'accueil (5 mm).
Pour compléter cette étude nous avons voulu connaître l'impact sur la morphologie du dépôt lorsque l'angle de contact est volontairement augmenté. Pour rendre la surface du substrat hautement hydrophobe, nous l'avons fonctionnalisée à l'aide de molécules d'OctadecylTrichloroSilane (**OTS**) bien connues pour former des monocouches auto-assemblées (**SAM**) à la fois sur la silice et les électrodes d'or [505] (une description détaillée de cette molécule et le protocole de fonctionnalisation des surfaces de nos substrats sont présentés dans l'annexe B.4.1). Les résultats de dépôts sont présentés sur la figure 4.16 et les détails de l'expérience se trouvent dans la légende. Les clichés de microscopie optique confirment

l'impact d'une variation d'énergie de surface des substrats sur la morphologie des dépôts. Alors que la référence **a)** présente des lignes d'accroche et un taux de couverture habituel, la fonctionnalisation de la surface d'accueil avec une **SAM** d'**OTS** **b)**, a conduit à une réduction significative du taux de couverture. En effet, pour un même grandissement les clichés de microscopie en champ sombre révèlent une réduction significative des zones jaunes et blanches correspondant aux nanoparticules. On peut également remarquer une forte augmentation de la périodicité d'espacement entre deux lignes d'accroche.

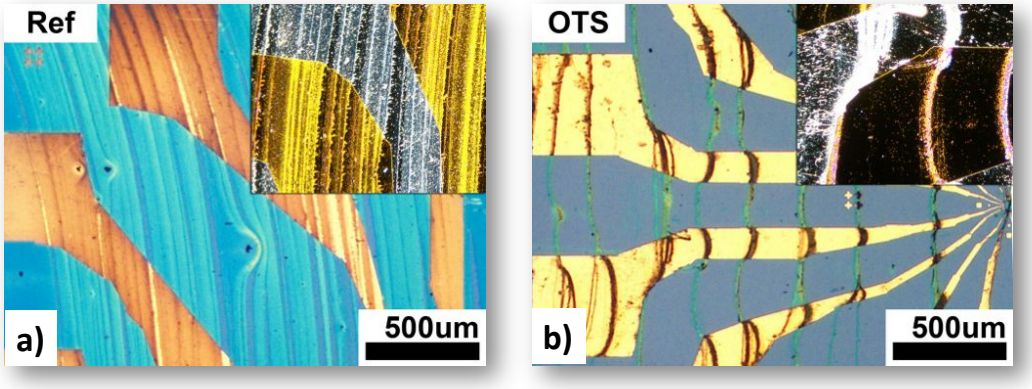


FIGURE 4.16 – *Fonctionnalisation de surfaces d'accueil pour mesures électriques avec une **SAM** de molécules d'**OTS**. **a)** Cliché de microscopie optique d'une surface d'accueil non fonctionnalisée sur lequelle on a effectué un dépôt par dip coating de nanoparticules de **FeCo** dans les conditions précédentes optimisées ($v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$ et $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$ et 20 min de plasma 0_2). **b)** Cliché de microscopie optique d'une surface d'accueil fonctionnalisée d'une couche de molécules d'**OTS** (hautement hydrophobe), sur lequel on a effectué un dépôt par dip coating de nanoparticules de **FeCo** dans les mêmes conditions. En insert on retrouve deux clichés de microscopie optique en champ sombre révélant mieux le taux de couverture du dépôt de nanoparticules. Les parties de couleurs blanche et jaune sur l'or et la silice correspondent aux nanoparticules et les zones noires correspondent à l'absence de nanoparticules.*

Discussion et interprétation des résultats :

L'augmentation du taux de couverture des nanoparticules de la figure 4.15 est directement reliée au temps d'exposition de la surface d'accueil au plasma O_2, qui permet un dégraissage de la surface, c'est-à-dire la désorption de substances moléculaires physisorbées à la surface de la silice et de l'or. Par conséquent, plus le temps d'exposition augmente, plus la surface la surface d'accueil devient hydrophile, ce qui diminue l'angle de contact de la suspension sur la surface d'accueil. Un angle de contact plus faible augmente le flux d'évaporation et donc le taux de couverture. La diminution de l'angle de contact a été mise en évidence indirectement par la mesure moyenne des espacements entre les lignes d'accroche en fonction du temps d'exposition au plasma O_2. On s'aperçoit que cet espacement croit non linéairement à mesure que le temps d'exposition augmente.

En effet, plus le temps d'exposition augmente, plus l'angle de contact diminue, moins les nanoparticules peuvent migrer au plus près de la ligne d'accroche pour s'adsorber et s'accumuler, pour former ce qui va devenir la prochaine ligne d'accroche et ainsi de suite. Par conséquent l'espacement entre deux lignes consécutives augmente lorsque l'angle de contact diminue [333].
Pour compléter l'étude de l'impact de l'angle de contact sur la morphologie des dépôts, nous avons fonctionnalisé une surface d'accueil avec des **SAM** d'**OTS**. La référence pour cette étude possède une périodicité moyenne entre deux lignes d'accroche consécutives sensiblement supérieure à ce qu'on avait obtenu sur la figure 4.9 (73 μm avec un écart type de 21.6 μm contre 40 μm avec un écart type de 12 μm). Cet écart est dû au temps d'exposition de 20 minutes et donc à l'angle de contact résultant plus faible. La périodicité de l'espacement des lignes d'accroche pour la surface fonctionnalisé avec l'**OTS** est de 236 μm avec un écart type de 51 μm. Cette forte valeur peut être expliquée par une augmentation significative de l'angle de contact (mesuré à 26° sur une surface fonctionnalisée pour une goutte de **THF** et à 110° pour de l'eau DI). Un tel angle de contact qui est donc supérieur à 15 °, suffit à basculer d'un régime convectif dans le cas de la référence en **a)** vers un régime capillaire pour la surface d'accueil fonctionnalisée à l'**OTS** en **b)**. Or, dans le régime capillaire le dépôt de nanoparticules est en théorie proscrit car d'une part, plus l'angle de contact est grand plus les forces capillaires deviennent latérales et d'autre part, la répulsion stérique des nanoparticules avec la **SAM** d'**OTS** les empêche de s'adsorber sur la surface [191, 137]. En pratique, des lignes d'accroche peuvent tout de même se former lorsque le ménisque est accroché sur des défauts chimiques (trous dans la couche d'**OTS**) ou des défauts topographiques (hauteur des électrodes, impuretés) [352]. Comme un tel tapis moléculaire peut avoir une géométrie et une surface contrôlée sur une surface d'accueil, il peut interdire localement le dépôt de nanoparticules. Nous verrons dans la conclusion de ce chapitre que le fait de pouvoir choisir où l'on dépose les nanoparticules mais également où l'on ne veut pas les déposer, est un point très intéressant pour mener à posteriori des études fondamentales.

Fonctionnalisation de surface avec des SAM d'APTES

Nous avons montré précédemment qu'une bonne connaissance de l'énergie de surface du substrat et sa maîtrise, sont nécessaires afin d'obtenir un dépôt à la fois convectif et reproductible sur des substrats pour mesures électriques. La fonctionnalisation par une **SAM** d'**OTS** repousse stériquement (grâce à ses longues chaînes de 2,284 nm) les nanoparticules et augmente fortement l'angle de contact. Cependant, il existe d'autres molécules qui pourraient améliorer l'affinité de nos nano-objets avec la surface d'accueil,

et particulièrement avec la silice hydrophile qui a peu d'affinité avec les ligands hydrophobes entourant nos nano-objets [156, 506]. Néanmoins, il faudrait que la surface reste suffisamment hydrophile pour que le dépôt ne bascule pas du régime convectif vers le régime capillaire. Une molécule répondant à ces critères est l'AminoPropylTriEtoxySilane (**APTES**) qui, comme l'**OTS**, peut former des **SAM** sur des surfaces comme la silice et l'or. Les différences notables sont d'une part, une gêne stérique qui est moindre (puisque le tapis moléculaire à une hauteur de 0.18 nm B.10), et d'autre part l'**APTES** possède à la place d'un groupement méthyle, un groupement dit fonctionnel grâce à une amine qui pointe systématiquement vers la suspension colloïdale. Par conséquent, la surface du substrat après fonctionnalisation est plus hydrophobe que lorsqu'il n'y avait que les silanols et siloxanes à la surface de la silice, mais assez hydrophile pour rester dans un régime convectif (angle de contact égal à 30 ° pour une goutte d'eau DI et $<$ à 10 ° pour du **THF**). De plus, tout comme les **SAM** d'**OTS**, le tapis moléculaire d'**APTES** va permettre de protéger la surface des substrats de la pollution dûe à l'adsorption de contaminants, stabilisant de fait dans le temps l'énergie de surface des substrats fonctionnalisés. Les **SAM** d'**APTES** sont également stables en température (jusqu'à 150 °C) et dans la plupart des solvants organiques. Toutes ces bonnes propriétés les rendent compatibles avec les techniques de lithographie UV, électronique mais aussi avec les techniques de lithographie dites "douces" en milieu liquide, ce qui est point intéressant que nous allons discuter dans la conclusion de ce chapitre.

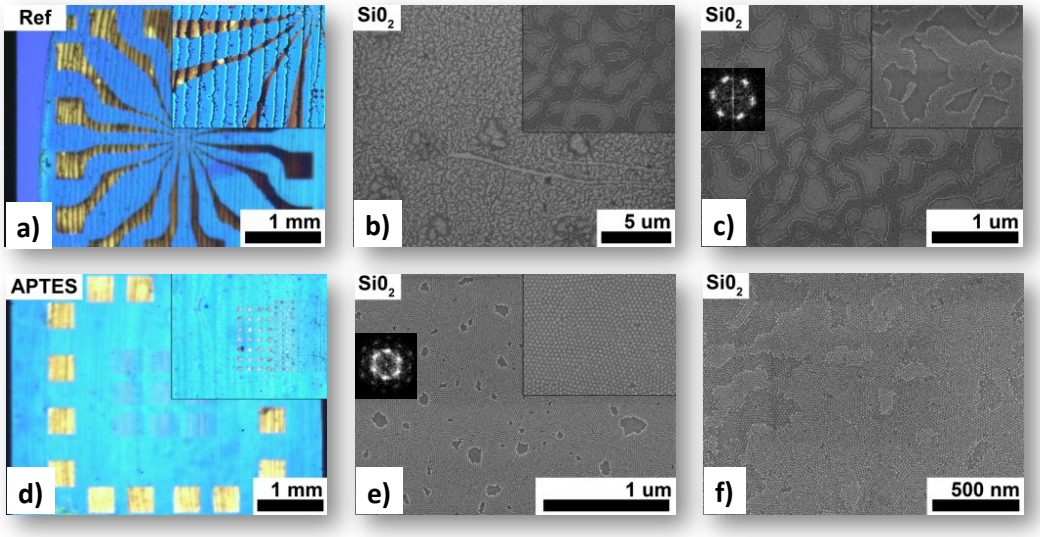


FIGURE 4.17 – *Clichés de microscopie optique et de **MEB** de nanoparticules de **FeCo** déposées par dip coating dans les conditions optimisées : $v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$, $[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$ (la référence de l'étude en **a)** a subi 20 min de plasma 0_2). En **d)** une surface d'accueil fonctionnalisée avec une **SAM** d'**APTES**. En **b)**, et en **c)** des clichés de **MEB** localisés sur la silice pour la référence et en **e)**, et **f)** pour la surface d'accueil fonctionnalisée. Des **FFT** en insert des clichés **MEB** en **e)** et **c)** mettent en évidence un ordre local*

Pour cette étude nous avons déposé des nanoparticules de **FeCo** qui ont une distribution de taille monodisperse cette fois ci, centrée sur 13.3 nm (synthèse "S32" voir B.3.1 pour les caractérisations). Les mêmes conditions de vitesse ($v = 13.2\ \mu m.s^{-1}$), de concentration ($[X] = [10\ mmol.L^{-1}]$) et de plasma (20 min de plasma 0_2 pour la référence seulement) ont été utilisées. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 4.17 où on retrouve des clichés de microscopie optique représentant d'une part, la référence pour cette étude en **a)** et d'autre part une surface d'accueil fonctionnalisée avec une **SAM** d'**APTES** en **d)**. On obtient bien pour la référence un dépôt similaire aux résultats précédents obtenus avec une distribution de taille polydisperse, à savoir des lignes d'accroche régulièrement espacées avec un dépôt 2D entre les lignes d'accroche, confirmé par les clichés de **MEB** en **b)**, et **c)**. Le taux de couverture de la référence entre deux lignes d'accroche est calculé avec le logiciel ImageJ [504] à 58 %. La surface fonctionnalisée présente une couleur bleue intense qui témoigne d'une homogénéité du dépôt sur des distances millimétriques dûe aux interférences optiques créées par les nanoparticules sur la silice [507]. En effet, comme on peut le voir sur les clichés de **MEB** en **e)** et **f)**, la morphologie du dépôt varie sur de longues échelles d'une monocouche compacte avec des défauts ponctuels ou des lacunes de faibles surfaces, jusqu'à un dépôt d'une hauteur maximale égale à trois couches, alors même que la seconde n'est pas complètement remplie. Ces zones plus épaisses peuvent correspondre à une ligne d'accroche ou une perturbation

locale du ménisque. Le taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] est égal à 96 % ce qui représente une très nette amélioration par rapport à la référence.

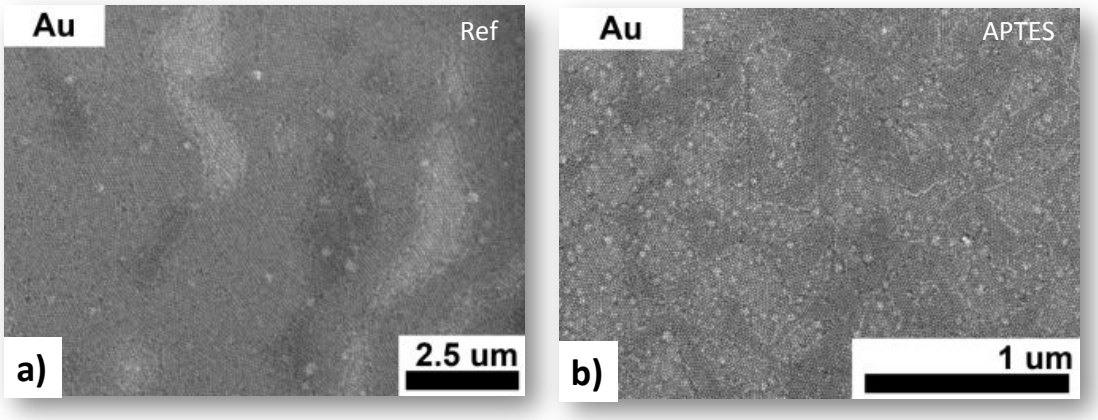


FIGURE 4.18 – *Clichés de **MEB** localisés sur l'or appartenant aux deux dépôts précédents en **a)** pour la référence et en **b)** pour la surface d'accueil fonctionnalisée avec un tapis d'**APTES**.*

Alors que le taux de couverture localisé sur la silice (non fonctionnalisée) d'un substrat patterné d'électrodes d'or est généralement bas, nous avons remarqué à plusieurs reprises que les électrodes d'or patternées (pourtant sur le même substrat), jouissaient d'un taux de couverture bien meilleur. En effet, la référence (en **a)**) sur la figure 4.18 possède un taux de couverture sur l'or pour la première couche de 100 % pendant qu'une seconde et même une troisième couche grossit, alors que pour la silice non fonctionnalisée (voir figure précédente), la première couche ne couvre environ que 58 %. On remarque également en **b)** que la fonctionnalisation de la surface d'accueil avec un tapis d'**APTES** n'a pas changé le comportement du dépôt sur les électrodes d'or.

Discussion et interprétation des résultats :

Contrairement à l'**OTS**, l'angle de contact mesuré sur une **SAM** d'**APTES** est égal à 30 ° et 10 ° respectivement pour une goutte d'eau DI et une goutte de **THF**. Par conséquent, comme l'angle de contact est inférieur à 15 ° le régime de dépôt pour ce type de molécules reste convectif. De plus, la meilleure affinité des nanoparticules avec une **SAM** d'**APTES**, grâce à ses chaînes courtes et son groupement fonctionnel amine, a permis d'augmenter le taux de couverture qui passe de 58 % à 98 % avec une très bonne homogénéité sur des échelles millimétriques [192, 216]. Par ailleurs, nous avons observé (lors d'un même dépôt) que les nanoparticules enrobées de ligands hydrophobes ont plus d'affinité avec les surfaces d'or que les surfaces de silice non fonctionnalisées, ce qui se traduit par un taux de couverture plus important sur les surfaces d'or. En effet, les surfaces d'or sont

naturellement plus hydrophobes que la silice, car lors de l'élaboration des substrats patternés par lithographie optique, on peut mesurer un angle de contact d'environ 60 ° sur de l'or polycristallin fraîchement déposé. Après un nettoyage par plasma, l'angle de contact diminue très fortement (5 °) puis augmente à nouveau très rapidement jusqu'à atteindre 40 ° en à peine 10 minutes [508]. Ce faisant, nous pensons que l'angle de contact pendant le dépôt sur les surfaces d'or non fonctionnalisées est du même ordre de grandeur que celui caractérisant un tapis moléculaire d'**APTES** (30 ° pour une goutte d'eau DI). Un angle de contact plus grand sur l'or que sur la silice expliquerait que les dépôts y soient plus fréquemment multicouches, tandis que le caractère hydrophobe de l'or est à l'origine d'une meilleure affinité des nanoparticules enrobées de ligands hydrophobes plutôt qu'avec la silice. Même si un angle de contact légèrement plus grand entraîne une légère baisse du flux en nanoparticules, la meilleure affinité permet d'obtenir plus facilement de bons taux de couverture sur les surfaces d'or que sur de la silice non fonctionnalisée.

4.2.4 Résultats de dépôts par dip coating obtenus sur des surfaces d'or et de résine

Nous comprenons mieux à présent les mécanismes qui gouvernent le dépôt convectif, et par conséquent quels sont les paramètres pertinents mais aussi leurs effets sur la morphologie des dépôts de nanoparticules magnétiques. Finalement, nous avons réussi à intégrer des monocouches de nanoparticules obtenues par voie chimique dans un dispositif physique de mesures de magnéto-transport. Ce dispositif, comptant un substrat hydrophile isolant, patterné d'électrodes d'or, constitue une configuration de mesure planaire d'assemblées 2D. Une autre configuration dite "perpendiculaire" a été présentée dans le chapitre 3.3. Le but est de mesurer dans cette configuration, une nanoparticule unique grâce aux techniques combinées de la nanoindentation et du dépôt convectif/capillaire. Une condition sine qua non est alors de réussir à déposer une monocouche de nanoparticules sur des substrats de tailles centimétriques. Le dispositif nommé "B" (voir 3.3.3) nécessite un dépôt directement sur une surface d'or, alors que le dispositif A (voir 3.3.2) nécessite un dépôt sur une résine fine de 40 nm d'épaisseur. Dans la suite de cette section, nous présentons nos résultats expérimentaux de dépôts de nanoparticules magnétiques, effectués dans les mêmes conditions optimisées ($[X] = [10\, mmol.L^{-1}]$, $v = 13.2\, \mu m.s^{-1}$) à la fois sur des surfaces d'or nettoyées pendant 20 min par plasma O_2 et des surfaces de résine fine. Les couches de résines fines sont obtenues par spin coating, grâce à de la résine fortement diluée puis recuite à différents paliers de température (voir 3.3 pour plus de détails). Lors des dépôts, la résine fine n'est pas encore indentée, cependant tout est fait comme si c'était le cas. En effet, nous effectuons systématiquement l'étape d'agrandissement des nano-trous comportant une minute d'exposition au plasma O_2, car cette étape

clé pourrait modifier la rugosité et la chimie de surface de la résine. De telles modifications pourraient jouer sur la valeur de l'angle de contact et l'affinité des nanoparticules modifiant ainsi la morphologie des dépôts.
Les dépôts de nanoparticules de **FeCo** (voir synthèse "LM105" B.3.1 pour les caractérisations), de **Co** (voir synthèse "MI389" 6.2) et de (**Fe** voir synthèse "Am415" B.3.2) ont pu être déposées par dip coating sur des surfaces d'or et/ou de résine fine. Les caractéristiques structurales de ces trois systèmes sont résumées dans le tableau ci-dessous (4.2). Pour chaque résultat, nous avons systématiquement reporté des clichés de microscopie optique avant dépôt en **a)** et après dépôt en **b)**. Hormis quelques agrégats microniques, les dépôts semblent homogènes sur des distances millimétriques. Ceci est confirmé par des clichés de **MEB** à différents grandissements en **c)**, **d)**, **e)**. Grâce aux quelques lacunes visibles au plus fort grandissement, on peut conclure que les dépôts sont principalement monocouches. Les taux de couverture sont calculés grâce au logiciel ImageJ [504] et sont résumés dans un autre tableau 4.1. Une **FFT** en insert du cliché **MEB** au plus fort grandissement (en **e)**) permet de mettre en évidence localement soit un ordre hexagonal, soit au contraire l'absence d'ordre.

Dépôts sur des surfaces d'or

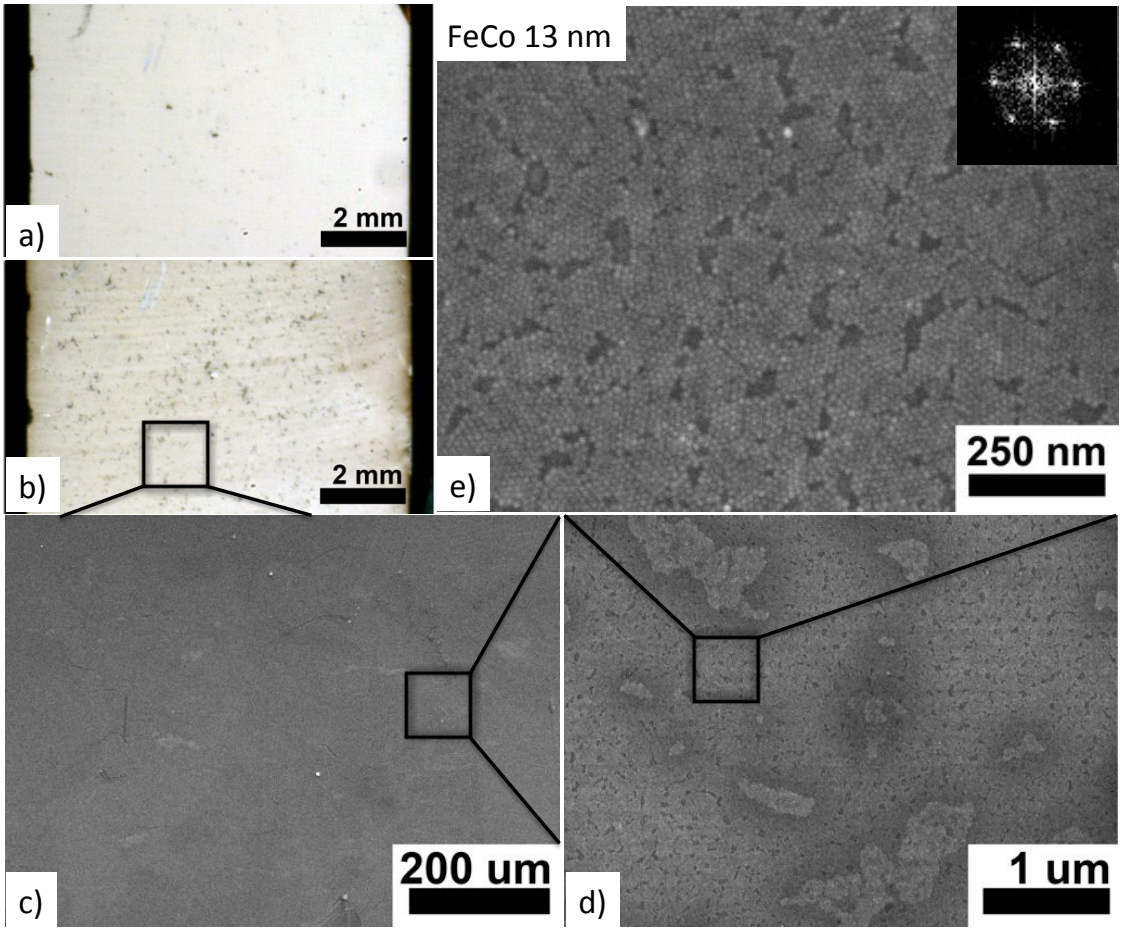


FIGURE 4.19 – *Dépôt par dip coating sur une surface d'or nettoyée par plasma O_2 de nanoparticules de **FeCo** dont la distribution de taille est monodisperse et centrée sur 13.3 ± 1.9 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 2.2 ± 1.2 nm (synthèse "LM105" voir B.3.1 pour les caractérisations). En **a)** un cliché de microscopie optique avant dépôt. En **b)** après dépôt. En **c)**, **d)**, **e)** des clichés de **MEB** à différents grandissements. Le dépôt est principalement monocouche avec un taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] de 90 %. Insert : **FFT** mettant en évidence un ordre local hexagonal.*

Avant l'observation en **MEB** présentée à l'instant sur la figure 4.19, nous avons étudié les propriétés magnétiques de cette même monocouche de nanoparticules de **FeCo**. En effet, de telles mesures permettent de valider ou non notre protocole visant à éviter toute oxydation, mais aussi de vérifier que nous récupérons bien le signal magnétique de la monocouche. On notera que l'échantillon a été placé parallèlement au champ magnétique appliqué pour toutes les mesures que nous allons décrire. Même si la présence d'interactions magnétiques et l'influence de la distribution en taille rendent l'interprétation des données magnétiques parfois complexes, nous pouvons tout de même en tirer des informations importantes. En effet, nous présentons en premier lieu (en insert de la figure

4.20 en haut à gauche) la variation de l'aimantation de cette monocouche en fonction de la température, alors qu'un champ magnétique statique de 50 Gauss est appliqué (voir cycles ZFC-FC A.4.1 pour les détails du protocole).

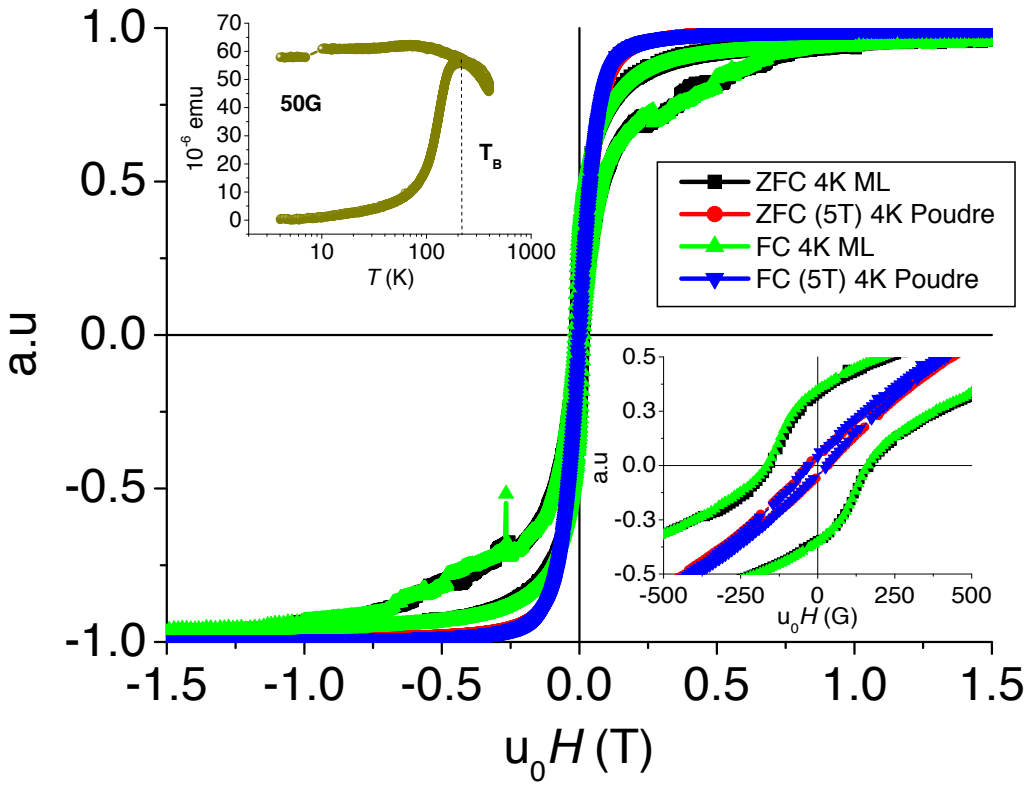


FIGURE 4.20 – *Mesures magnétiques de nanoparticules de* ***FeCo*** *à la fois sous la forme d'une assemblée en 2D (monocouche sur une surface d'or) et en 3D (poudre). En haut à gauche le suivi de l'aimantation en fonction de la température au cours des cycles ZFC-FC (voir A.4.1 pour le protocole). Au centre, des cycles de M(H) sans (■, ●) et avec (▲, ▼) un champ magnétique appliqué de 5 T lors du refroidissement de la monocouche (notée ML) et de la poudre respectivement. En bas à droite un agrandissement des cycles M(H).*

Ces mesures nous indiquent que la température de blocage (T_B) de l'assemblée se situe aux alentours de 220 K (ligne en pointillés) et donc que les nanoparticules sont dans un état superparamagnétique tout au long de la formation de la monocouche. Des cycles d'aimantation M(H) sont reportés au centre de la figure 4.20 pour une assemblée de nanoparticules de **FeCo** en 2D (monocouche précédente ■) et sous forme de poudre ●). Les cycles ont été mesurés après une ZFC jusqu'à 4 K entre ± 5 T pour la mesure et resserré entre ± 1.5 T pour une meilleure lecture sur la figure. On notera que ces résultats ont été corrigés des différentes contributions diamagnétiques (porte échantillon en quartz, scotch de maintient sur le quartz, surface d'accueil (Si, SiO_2, Au) en retranchant à la courbe M(H) la pente de la partie linéaire mesurée entre 1 et 5 T. Nous avons également normalisés ces cycles par rapport à l'aimantation à saturation. Les cycles M(H) nous

renseignent sur la morphologie de l'assemblée grâce à l'évolution des interactions dipolaires magnétiques d'un part, et grâce aux valeurs du signal magnétique mesurées pour la monocouche d'autre part. En effet, on remarque sur l'agrandissement en bas à droite que les valeurs du champ coercitif (H_c) et de l'aimantation rémanente (M_r) sont nettement supérieures pour la monocouche ($H_c = 168$ G contre 27 G et $Mr/Ms = 0.35$ contre 0.038 respectivement pour la monocouche et la poudre). Par conséquent, les interactions dipolaires magnétiques sont plus faibles au sein de la monocouche [509, 457], ce qui va dans le sens de l'observation des clichés de **MEB** (voir 4.19) qui mettent en évidence une géométrie en 2D des nanoparticules de **FeCo**, après dépôt par dip coating. De plus, le signal magnétique (M_{VSM}) à saturation de la monocouche est égal à 3.5×10^{-4} emu. Nous pouvons alors estimer à combien de monocouches parfaites (N_{ML}) possédant un signal magnétique (M_{ML}), cela correspond théoriquement :

$$N_{ML} = \frac{M_{\ VSM}}{M_{\ ML}} = \frac{M_{\ VSM}}{M_s\ V_{np}\ \rho_{np}\ N_{np}}$$

où V_{np} est le volume d'une sphère de rayon r égal à $4/3\pi r^3$, $\rho_{np} = \%Co.\rho_{Co} + \%Fe.\rho_{Fe} = 8244800\ g.m^{-3}$ pour des nanoparticules de $Fe_{63\%}Co_{37\%}$ dont les masses volumiques respectives sont égales à 7860 $Kg.m^{-3}$ et 8900 $Kg.m^{-3}$. Le nombre de nanoparticules (N_{np}) d'une monocouche parfaite est calculé comme $N_{np} = \eta\ A_{\ échantillon}/A_{\ np}$ où η est la compacité de monocouches cristallisées en symétrie hexagonale compacte égale à 0.74, $A_{\ np}$ est l'aire d'une sphère de rayon r égale à πr^2 et $A_{\ échantillon}$ correspond à l'aire de l'échantillon égale à 0.08 cm^2 (0.4 $cm \times 0.2$ cm). On obtient un nombre de monocouche théorique (en tenant compte de la distribution en taille des nanoparticules) égal à 5.6 ± 0.8, qui est proche mais néanmoins supérieur à celui déduit des clichés de **MEB** présentés précédemment (épaisseur comprise entre une et deux monocouches, voir figure 4.19). Le nombre de monocouches pourrait être surestimé, à la fois à cause d'agrégats microniques présents dans la suspension, mais aussi par la présence de nanoparticules piégées en grand nombre sur les côtés du substrat à cause de la graisse à vide qui fixe le substrat à la lame de verre lors du dépôt par dip coating.

Enfin, pour vérifier que la poudre et la monocouche de nanoparticules magnétiques après les étapes de synthèse et de dépôt ne sont pas oxydées, nous avons mesuré à nouveau des cycles d'aimantation M(H) entre ± $5T$ après un refroidissement sous 5 T jusqu'à 4 K. Ces courbes (▲, ▼ pour la monocouche et la poudre respectivement), superposées avec les cycles précédents de M(H) après ZFC, ne sont pas décalées à cause d'un oxyde de surface. Ce résultat est la preuve que les nanoparticules ne sont pas oxydées au cours des multiples procédés, depuis la synthèse jusqu'au dépôt par dip coating, validant ainsi notre protocole d'élaboration pour les dépôts suivants.

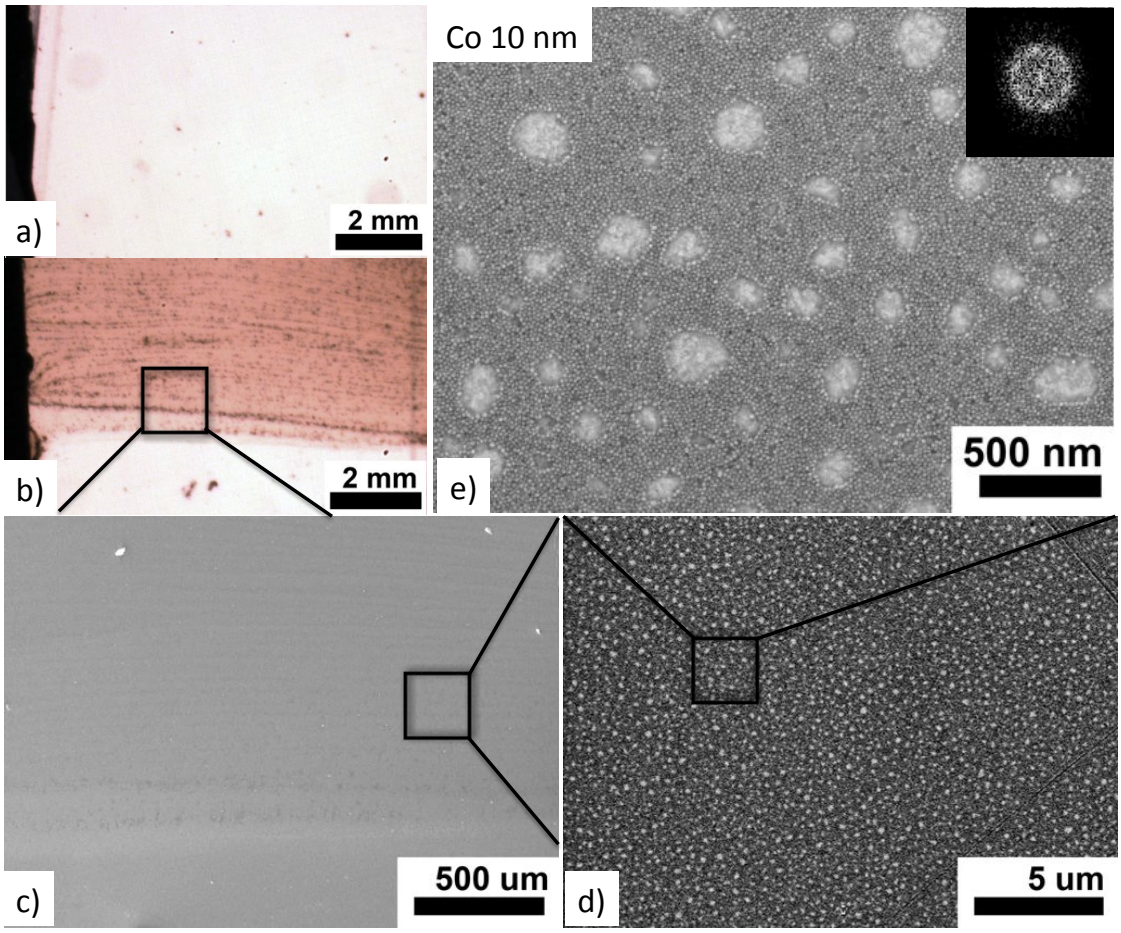


FIGURE 4.21 – *Dépôt par dip coating sur une surface d'or nettoyée par plasma O_2 de nanoparticules de* ***Co*** *dont la distribution en taille est monodisperse et centrée sur 10.3 ± 2.9 nm (voir synthèse "MI389" 6.2 pour les caractérisations). En* ***a)*** *un cliché de microscopie optique avant dépôt. En* ***b)*** *après dépôt. En* ***c)***, ***d)***, ***e)*** *des clichés de* ***MEB*** *à différents grandissements. Le dépôt est fait dans les conditions optimisées, qui ont permis d'obtenir une monocouche avec un taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] de 85 %. Insert :* ***FFT*** *mettant en évidence l'absence d'ordre local.*

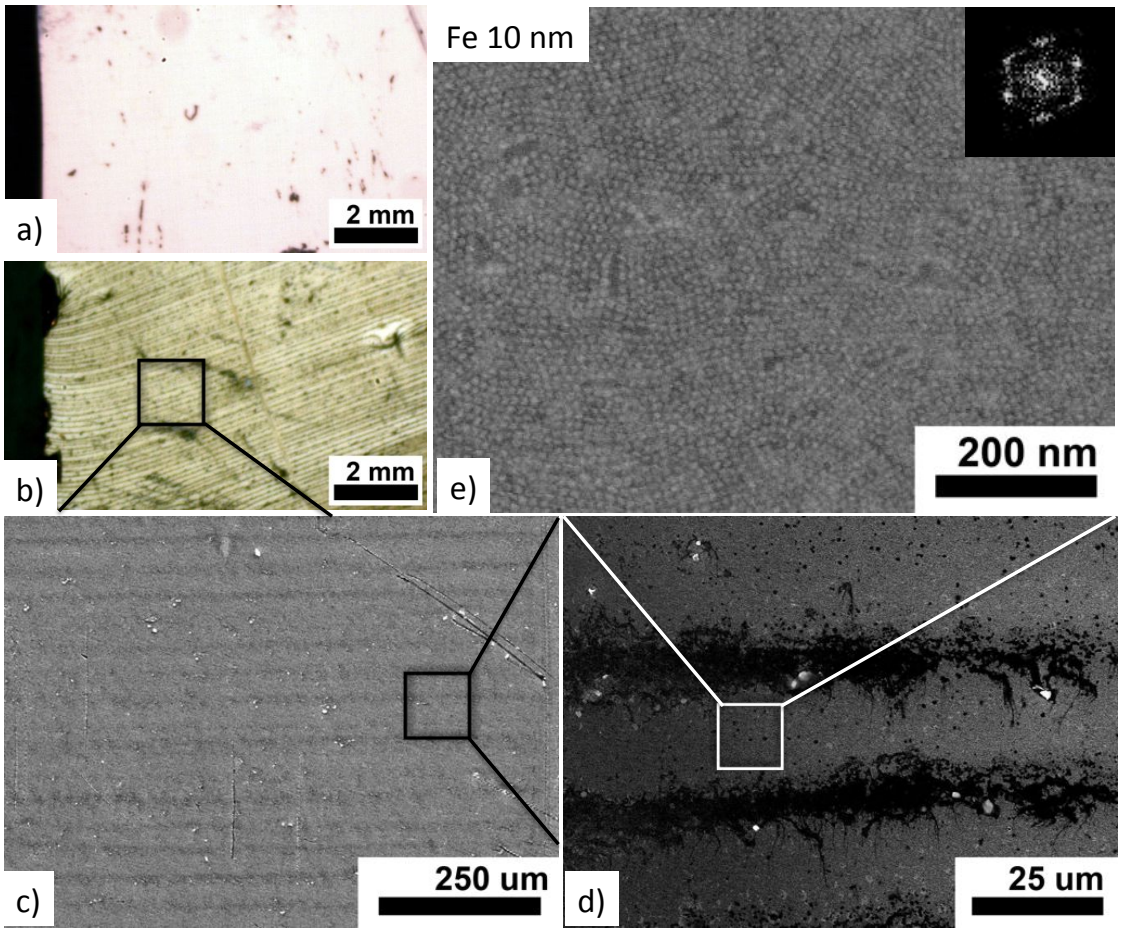


FIGURE 4.22 – *Dépôt par dip coating sur une surface d'or nettoyée par plasma O_2, de nanoparticules de **Fe** dont la distribution en taille est monodisperse égale à 9.25 ± 2.7 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 2.4 ± 0.9 nm (voir synthèse "AM415" B.3.2 pour les caractérisations). En **a)** un cliché de microscopie optique avant dépôt. En **b)** après dépôt. En **c)**, **d)**, **e)** des clichés de **MEB** à différents grandissements. Le dépôt est fait dans les conditions optimisées, qui ont permis d'obtenir une monocouche dont le taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] varie de 61 % à 98 %. Insert : **FFT** mettant en évidence un ordre local hexagonal.*

Dépôt sur des couches de résine (40 nm)

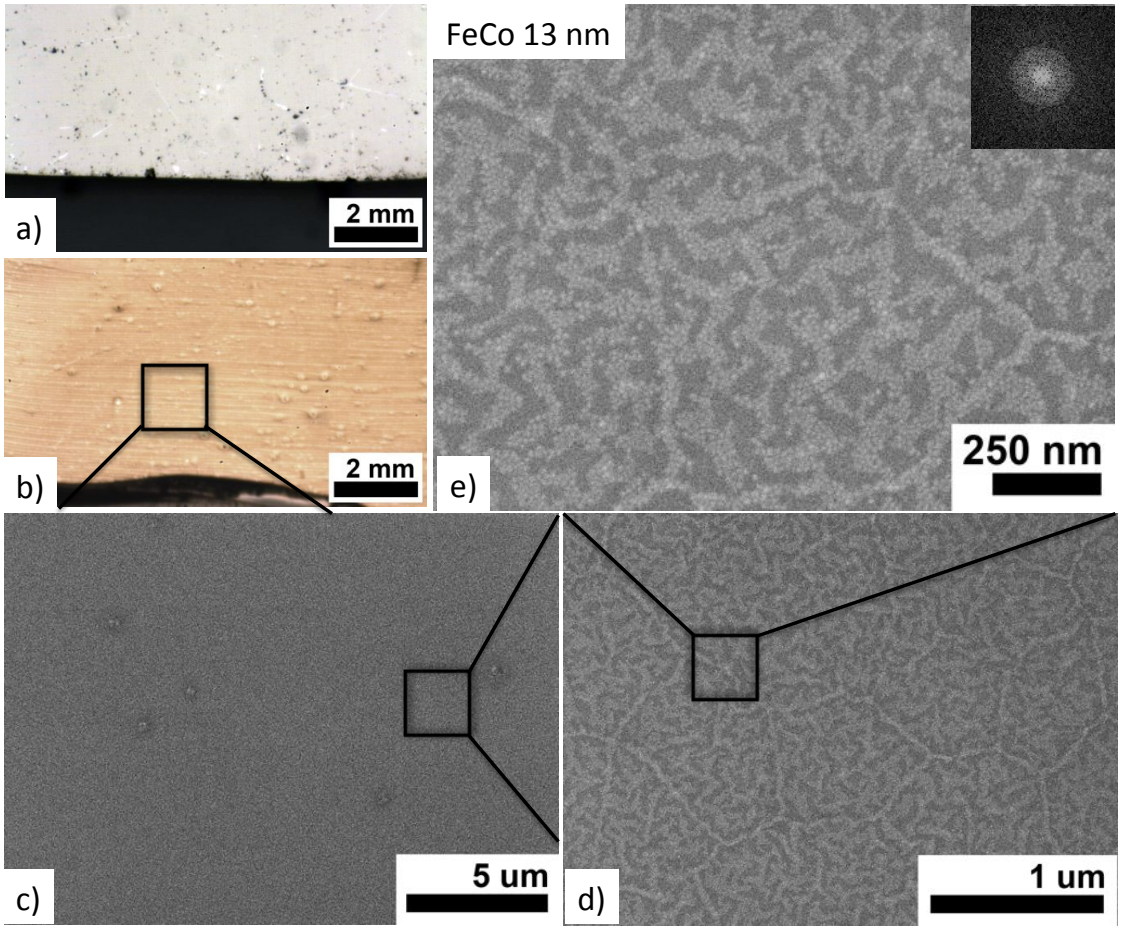


FIGURE 4.23 – ***a)*** *Dépôt par dip coating de nanoparticules de* ***FeCo*** *sur une surface d'or recouverte d'une fine couche de résine (40 nm) ayant subi un plasma O_2. La distribution en taille est monodisperse égale à 13.3 ± 1.9 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 2.2 ± 1.2 nm (synthèse "S21" voir B.3.1 pour les caractérisations). En* ***a)*** *un cliché de microscopie optique avant dépôt et en* ***b)*** *après dépôt. En* ***c)***, ***d)***, ***e)*** *des clichés de* ***MEB*** *à différents grandissements. Le dépôt est principalement monocouche avec un taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] de 61 %.Insert :* ***FFT*** *mettant en évidence l'absence d'ordre local.*

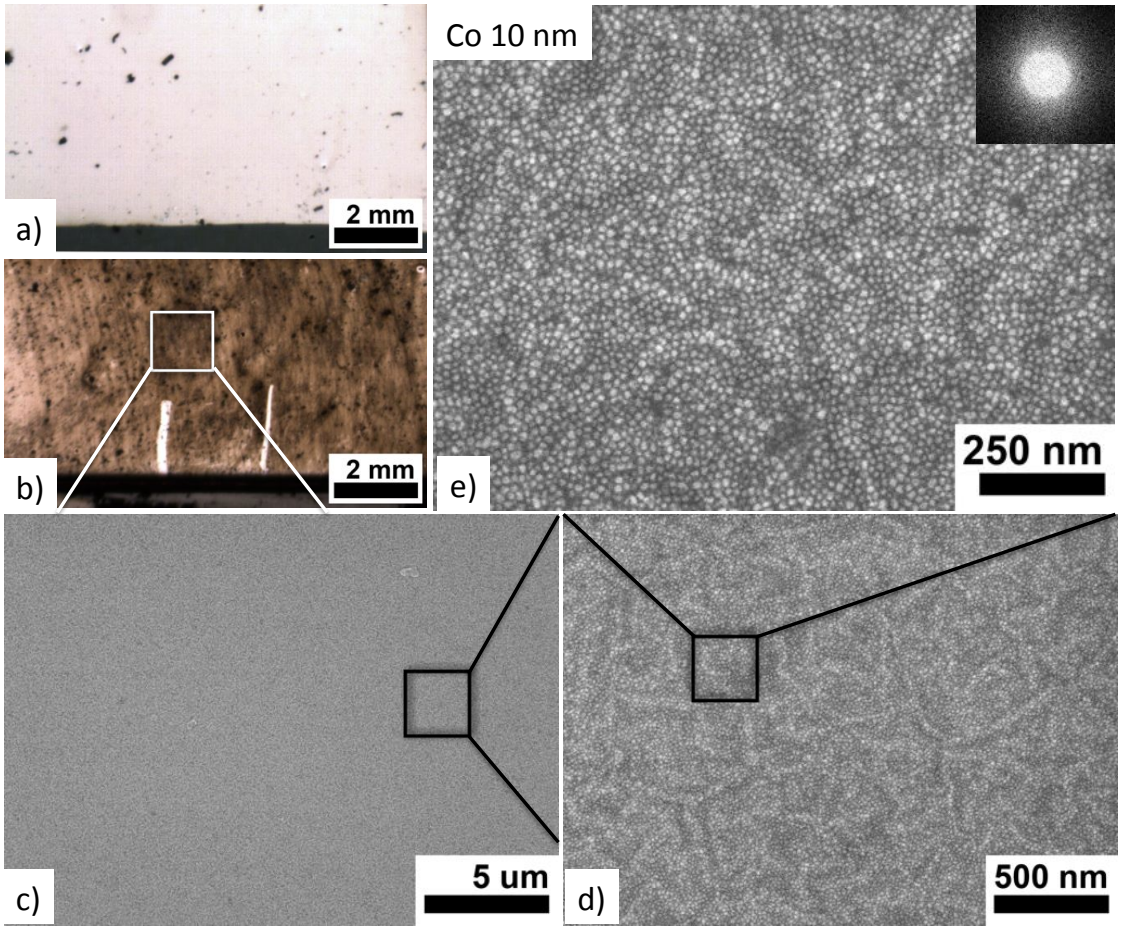


FIGURE 4.24 – *Dépôt par dip coating sur une surface d'or recouverte d'une fine couche de résine (40 nm) de nanoparticules de* ***Co****. La distribution en taille des nanoparticules est monodisperse centrée sur 10.3 ± 2.9 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 4 ± 1.3 nm (synthèse "MI396" voir 6.2 pour les caractérisations).* ***a)*** *Cliché de microscopie optique avant dépôt et en* ***b)*** *après dépôt.* ***c)****,* ***d)****,* ***e)*** *Clichés de* ***MEB*** *à différents grandissements. Le dépôt est principalement monocouche avec un taux de couverture calculé avec le logiciel ImageJ [504] de 98 %. Insert :* ***FFT*** *mettant en évidence l'absence d'ordre local.*

Le tableau ci dessous (4.1) résume les résultats de dépôts par dip coating de nanoparticules magnétiques, obtenus précédemment sur des substrats destinés à des mesures de magnéto-transport (configuration planaire et perpendiculaire). On y trouve respectivement de gauche à droite, la référence de la synthèse utilisée, le type d'atome(s) puis de ligands, le type de surface d'accueil, l'ordre de cristallisation déduit des mesures de **FFT** (h_c correspond à un ordre local hexagonal en 2D alors que N.O signifie qu'aucun ordre local n'est mis en évidence). Enfin, nous avons reporté tout à droite du tableau, le taux de couverture obtenu pour chaque type d'atome(s) et de surface d'accueil.
Ce tableau met en évidence que des monocouches avec un taux de couverture compris entre 58 % et 98 % ont été obtenues sur divers systèmes (nature des atomes et de ligands)

de nanoparticules magnétiques mais également sur diverses surfaces. Mis à part les nanoparticules de **Co** et le dépôt de nanoparticules e **FeCo** sur une surface de résine, des mesures de **FFT** ont montré un ordre local hexagonal.

Référence	Atome(s)	Ligands	Surface	Ordre	Taux (%)
"S32"	**FeCo**	**OA/HDA**	SiO_2 + **APTES**	h_{cp}	98
"S32"	**FeCo**	**OA/HDA**	SiO_2	h_{cp}	58
"S21"	**FeCo**	**OA/HDA**	$Au + résine$	$N.O$	61
"LM105"	**FeCo**	**OA/HDA**	Au	h_{cp}	90
"AM415"	**Fe**	**HDA**	Au	h_{cp}	61-98
"MI396"	**Co**	**OY**	$Au + résine$	$N.O$	98
"MI389"	**Co**	**OY**	Au	$N.O$	85

TABLE 4.1 – *Ce tableau, classé par type d'atome(s), résume les résultats de dépôts par dip coating de nanoparticules magnétiques obtenus précédemment sur des substrats pour mesures physiques. On y trouve respectivement de gauche à droite, la référence de la synthèse utilisée, le type d'atome(s) puis de ligands, le type de surface d'accueil, l'ordre de cristallisation déduit des mesures de **FFT** (h_c correspond à un ordre local hexagonal en 2D alors que N.O signifie qu'aucun ordre local n'est mis en évidence). Enfin, nous avons reporté tout à droite du tableau, le taux de couverture obtenu pour chaque type d'atome(s) et de surface d'accueil calculé à l'aide du logiciel libre [504].*

Outre un bon taux de couverture, l'organisation des nanoparticules à courte et longue portée est un autre critère important qui permettrait de se rapprocher de systèmes modèles. Cependant, son contrôle dépend en grande partie des caractéristiques des nanoparticules en fin de synthèse. En effet, une bonne organisation n'est attendue que pour une distribution de taille assez étroite, égale ou inférieure à ≈ 11 % de la taille moyenne des nanoparticules [111, 165, 362]. L'organisation est également régie par les interactions de Van der Waals entre deux nanoparticules qui vont fortement dépendre de leurs diamètres (d) et de leurs distances centre à centre ($d_{cc} = d + s$ avec s la taille des barrières) [510, 506]. En effet, plus le rapport $2(d+s)/d$ diminue, plus les interactions de Van der Waals sont fortes et plus les chances de former un réseau ordonné augmentent [510]. Nous avons résumé les principales caractéristiques structurales des différents types de nanoparticules, utilisées précédemment pour l'étude de dépôts de monocouches dans un tableau 4.2. Nous y avons reporté respectivement de gauche à droite : le type d'atome (**FeCo**, **Fe**, ou **Co**), le diamètre des nanoparticules (d), l'écart type exprimé en % par rapport au diamètre (Δd), la distance centre à centre (d_{cc}) et enfin le rapport $2(d+s)/d$. Ce tableau est rangé par type d'atome(s) et par ordre croissant du rapport $2(d+s)/d$ dont l'incertitude est

calculée comme $\frac{2(d+s)}{d}(\frac{\Delta(d+s)}{(d+s)} + \frac{\Delta d}{d})$ avec Δd et Δs respectivement les écarts types des distributions de taille des nanoparticules et de longueur de barrière. Les informations ont été extraites de statistiques faites à partir de clichés de **MET** accessibles en annexe B.3.

Atome(s)	**d (nm)**	**Δd (%)**	**s (nm)**	**d_{cc}(nm)**	**2(d+s)/d**
FeCo	13.3 ± 1.9	14 %	2.2 ± 1.2	15.5 ± 3.1	1.17 ± 0.4
FeCo	13.3 ± 1.9	14 %	2.2 ± 1.2	15.5 ± 3.1	1.17 ± 0.4
FeCo	13.3 ± 1.9	14 %	2.2 ± 1.2	15.5 ± 3.1	1.17 ± 0.4
FeCo	13.3 ± 1.9	14 %	2.2 ± 1.2	15.5 ± 3.1	1.17 ± 0.4
Fe	9.2 ± 2.7	29 %	2.4 ± 0.9	11.6 ± 3.6	1.26 ± 0.8
Co	10.3 ± 2.9	28 %	4 ± 1.3	14.3 ± 4.3	1.38 ± 0.8
Co	10.3 ± 2.9	28 %	4 ± 1.3	14.3 ± 4.3	1.38 ± 0.8

TABLE 4.2 – *Résumé des caractéristiques structurales des nanoparticules magnétiques utilisées lors des dépôts par dip coating. Ce tableau est classé par type d'atome(s) et par ordre croissant du haut vers le bas des forces d'intéractions de Van der Waals quantifiées par le rapport $2(d+s)/d$ avec d le diamètre des nanoparticules et s la taille de la barrière. La distribution de taille est également quantifiée en pourcentage par rapport au diamètre moyen des nanoparticules par Δd. Enfin, d_{cc} est la distance moyenne centre à centre de deux nanoparticules voisines, égale à $d+s$.*

Avant de pouvoir discuter de l'impact de ces propriétés structurales mais également de la nature des surfaces d'accueil sur l'organisation des nanoparticules, il nous faut d'abord pouvoir quantifier et comparer le degré d'organisation des différents dépôts, ce que ne permet pas de faire les mesures de **FFT**. Pour cela, on trouve dans la littérature plusieurs méthodes comme des mesures de **SAXS** [511] ou des méthodes numériques [85]. Cependant elles sont expérimentalement fastidieuses à l'instar des méthodes numériques qui nécessitent de reporter à la main les coordonnées de chaque nanoparticule. C'est pourquoi, nous avons choisi une méthode basée sur l'analyse des fonctions d'autocorrélations (nommées ACFs) de clichés **MEB** de dépôts de nanoparticules, qui présente l'avantage d'être simple et rapide tout en étant très sensible aux variations d'organisations [166]. En effet, elle permet d'obtenir des valeurs de paramètres pertinentes extraites des fits des ACFs qui quantifient l'organisation des nanoparticules à courte (κ_{sr}) et à longue distance (ξ_{lr}) (paramètres explicités plus loin). Généralement, de telles fonctions ont pour expression :

$$g(\vec{r}) = \lim_{A\to\infty} \frac{1}{A} \times \int_A s(\vec{x}) \times s(\vec{x}+\vec{r}) \times d\vec{x}$$

où $s(\vec{x})$ est le signal étudié et $s(\vec{x}+\vec{r})$ est ce même signal décalé d'une distance $\vec{r}$. L'intégrale est calculée sur une surface A dans le plan x, y dont les dimensions doivent être

inférieures ou égales à la moitié des dimensions des clichés **MEB** pour ne pas perturber les ACFs à cause des effets de bords. Finalement, une ACF normalisée en $\vec{r} = 0$, donne une mesure de la similitude du cliché avec lui même en fonction du déplacement. L'allure typique que donne une telle fonction sur un motif périodique comme un dépôt de nanoparticules, est une courbe sinusoïdale enveloppée par une fonction décroissante lorsque $\vec{r}$ augmente. Chaque maxima correspond au centre des nanoparticules et la périodicité correspond directement à la distance centre à centre entre deux nanoparticules voisines (d_{cc}). Enfin, plus le réseau de nanoparticules est ordonné (respectivement désordonné) plus l'enveloppe de l'ACF décroit lentement (respectivement rapidement). Nous avons analysé tous les clichés de **MEB** des précédents systèmes, grâce à un logiciel libre d'analyse d'image de microscopie nommé Gwyddion. Ce logiciel a permis de calculer les fonctions d'ACFs et d'extraire des profils en 1D que nous avons normalisés et fittés à l'aide du logiciel OriginLab. Un exemple est reporté sur la figure 4.25 où l'on trouve respectivement en **a)**, **b)** et **c)**, l'analyse par des ACFs en 2D des clichés de nanoparticules de **FeCo** déposées sur des surfaces de silice fonctionnalisées avec de l'**APTES**, d'or et de résine fine. Généralement, les enveloppes décroissantes des profils à 1D des ACFs peuvent être fittées grâce à un couple de fonctions gaussiennes qui tiennent compte des défauts d'organisations et des distorsions du réseau (voir figure 4.25 en **d), e), f)**). La formule suivante a été utilisée :

$$ACF_{fit}(r) = A_\infty + f_0\ exp(-\frac{1}{2}(r/\sigma_0)^2) + f\ exp(-\frac{1}{2}(r/\sigma)^2)$$

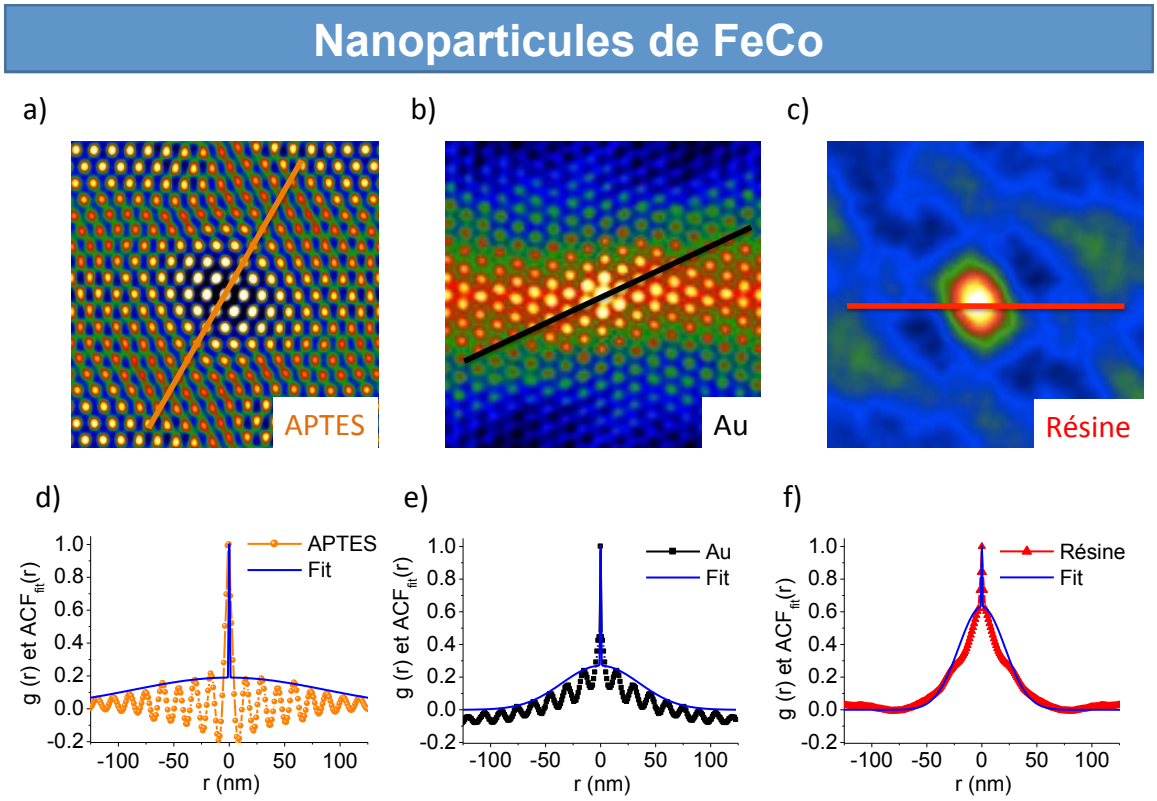


FIGURE 4.25 – *Fonctions d'autocorrelations en 2D de clichés de* ***MEB*** *de dépôts de nanoparticules de* ***FeCo*** *déposées sur des surfaces de silice fonctionnalisées avec de l'****APTES*** *en* ***a)****, d'or en* ***b)****, et de résine fine en* ***c)****. En* ***d)****,* ***e)****,* ***f)****, on retrouve l'analyse de ces fonctions dans une des directions de cristallisation du réseau grâce à un fit d'un couple de fonctions gaussiennes.*

La première gaussienne, caractérisée par une amplitude f_0 et une largeur fixée à $\sigma_0 = 1/3$, tient compte des défauts locaux ponctuels (lacunes). Bien qu'en principe la valeur de cette amplitude devrait être un moyen de les quantifier, différents défauts s'additionnent (inhomogénéités de forme de la surface des nanoparticules, un taux de couverture inférieur à 100 % ou encore des variations de contrastes générées lors de la prise du cliché MEB) dont la somme contribue également à la chute de l'amplitude de la fonction et donc nous empêche de remonter aux taux de lacunes du dépôt. Les paramètres σ et f de la seconde gaussienne tout comme A_∞ permettent de quantifier l'organisation de l'assemblée à courte et longue distance. Une bonne organisation à longue portée est caractérisée à la fois par une faible valeur de f mais aussi une valeur élevée pour A_∞ lorsque $r \to \infty$. Pour comparer l'ordre à longue portée on utilise habituellement le paramètre :

$$\xi_{lr} = A_\infty/(f + A_\infty)$$

qui donne une valeur $\xi_{lr} = 1$ pour une assemblée parfaitement ordonnée et $\xi_{lr} = 0$ lorsque l'ordre décroit rapidement. Dans notre cas, A_∞ tend vers zéro au meilleur des cas pour une distance supérieure à 150 nm (voir figure 4.25 **a)**) alors que les clichés utilisés ont des

dimensions typiques de 1.5 μm. C'est pourquoi A_∞ a été pris comme nul pour tous nos fits (ACF_{fit}) entraînant une valeur de ξ_{lr} égale à zéro. Un second paramètre κ_{sr}, permet cependant de comparer l'organisation à plus courte portée défini comme :

$$\kappa_{sr} = \sigma((f + A_\infty)/f)$$

On notera que dans notre cas κ_{sr} est directement égal à σ. Plus κ_{sr} augmente, moins l'assemblée présente de défauts et de distorsions du réseaux. Des simulations numériques ont montré que ce paramètre est borné en limite inférieure à 3.3, qui correspond dans ce cas à un réseau totalement désorganisé, alors qu'il tend vers l'infini pour une transition vers une organisation à très longue portée. Nous avons résumé dans le tableau 4.3, les valeurs des paramètres extraits des analyses des ACFs pour les systèmes à base de nanoparticules de (**FeCo**, **Fe**, **Co**) déposées sur des surfaces de silice fonctionnalisées et non fonctionnalisées mais aussi sur les surfaces d'or et de résine fine. Lorsque les ACFs ont montré plus d'une oscillation, nous avons reporté dans le tableau la valeur moyenne de leurs périodicités avec l'écart type associé aux mesures, qui correspondent aux distances centre à centre de deux nanoparticules voisines ($d_{cc}(ACFs)$). Ces valeurs concordent avec les mesures obtenues de clichés **MET**.

	FeCo				**Fe**	**Co**	
	APTES	**SiO_2**	**Au**	**Résine**	**Au**	**Au**	**Résine**
f	0,19	0,19	0,27	0,63	0,3	0,5	0,99
κ_{sr}	87	37	35	21	27	10	4
$\mathbf{d_{cc}(ACFs)}$	14.9 ± 0.8	20.3 ± 0,3	14 ± 1.4	-	15.4 ± 0.9	16.4 ± 1.83	-
$\mathbf{d_{cc}(TEM)}$	15.5 ± 3.1	15.5 ± 3,1	15.5 ± 3.1	15.5 ± 3.1	11.6 ± 3.6	10.4 ± 2.9	10.4 ± 2.9

TABLE 4.3 – *Tableau récapitulatif des paramètres extraits des fits des fonctions d'autocorrelations (ACFs). f et κ_{sr} sont respectivement l'amplitude et l'écart type de la seconde gaussienne qui enveloppe les oscillations. $d_{cc}(ACFs)$ est la distance centre à centre entre deux nanoparticules correspondant à la périodicité des oscillations des ACFs. Dans le cas où il n'y a pas d'oscillations, la valeur de d_{cc} ne peut être calculée. Pour la comparaison nous avons reporté les valeurs de $d_{cc}(TEM)$.*

Discussion et interprétation des résultats :

Nous allons à présent discuter et comparer les résultats de dépôts obtenus avec des systèmes de nanoparticules de **FeCo**, de **Fe**, et de **Co** précédemment déposés sur diverses

surfaces d'accueils. Comme nous l'avons rappelé en introduction, un ordre à courte et longue portée n'est attendu que si les distributions de tailles sont étroites et/ou que les interactions de Van der Waals sont maximisées.
La distribution de taille des nano-objets dépend du type de synthèse utilisé, c'est-à-dire la manière dont les précurseurs organométalliques sont décomposés. En effet, la voie polyols utilisée pour la synthèse des nanoparticules de **Co**, est connue pour avoir des distributions de taille moins étroites que les méthodes par décomposition sous pression de H_2 (28 % pour les nanoparticules de **Co** contre 14 % pour les nanoparticules de **FeCo**). Cependant même si la décomposition sous H_2 conduit habituellement à une bonne distribution en taille comprise entre 10 et 15 % [33], cette dernière dépend fortement des conditions de synthèse (nature et concentration des ligands, température, etc). Comme dans le cas des nanoparticules de **Fe**, la synthèse est faite sans ajout d'acide, cela entraine la présence d'espèces intermédiaires plus stables qui se décomposent moins vite. Le mécanisme de nucléation étant ralentit, la distribution de taille est par conséquent plus large (29 % pour les nanoparticules de **Fe** sans acide contre 14 % pour les nanoparticules de **FeCo** en présence d'acide et d'amine).
D'autre part, les interactions de Van der Waals sont décroissantes respectivement pour les trois systèmes de nanoparticules étudiés : **FeCo**, **Fe** et **Co**. Il n'est donc pas étonnant que la meilleure organisation ait été obtenue pour les nanoparticules de **FeCo** (pour un type de surface donné), qui est confirmé à la fois par une valeur du paramètre ξ_{sr} la plus élevée et une valeur de f la plus petite (voir 4.3). Les nanoparticules de **Fe** et de **Co** possèdent quant à elles des distributions de tailles similaires. Cependant, les interactions de Van der Waals sont maximisées dans le cas des nanoparticules de **Fe**. C'est pourquoi, l'organisation du dépôt obtenu sur une surface d'or est meilleure dans le cas des nanoparticules de **Fe**, comme le confirment à la fois une valeur du paramètre ξ_{sr} plus élevée et une valeur de f plus petite (voir 4.3). Lorsqu'un même système de nanoparticules de **FeCo** est déposé sur différents types de surfaces (respectivement de la silice, de l'or, et de la résine) on observe une décroissance du paramètre ξ_{sr} et une augmentation du paramètre f qui traduit une perte progressive de l'ordre. Cette tendance pourrait provenir de l'augmentation croissante de la rugosité selon le type de surface d'accueil (respectivement silice, l'or, et résine) qui peut être mise en évidence à l'aide de clichés de **MEB** en vue planaire (voir figure 4.24 et 4.23 clichés **d)**) ou encore grâce à des clichés en cross-section (non montrés). En effet, plus la rugosité de la surface du substrat est forte, plus la ligne de contact subit une force aléatoire de "pinning" qui génère des flux d'évaporations non homogènes, conduisant à un plus grand nombre de défauts et donc de rupture d'ordre notamment à longue portée [512, 513]. On remarque à partir des valeurs de ξ_{sr} et de f que les organisations les moins bonnes surviennent lorsque les nanoparticules de **FeCo** et

de **Co** sont déposées sur les surfaces de résine fine, où l'on obtient dans le cas du **Co** un dépôt complètement désorganisé, puisque ξ_{sr} approche de la borne inférieure égale à 3.3. Une telle désorganisation peut être imputée à la forte rugosité de la résine dans le cas des dépôts de nanoparticules de **FeCo** et de **Co**, à laquelle s'ajoute une forte distribution de taille [83] et des interactions de Van der Waals faibles dans le cas des nanoparticules de **Co**.
Pour un même système de nanoparticules de **FeCo**, une amélioration de l'organisation est observée pour une même surface d'accueil (silice) lorsque cette dernière est fonctionnalisée avec de l'**APTES**. En effet, l'ordre à courte distance (ξ_{sr}) double sa valeur lorsque la silice est fonctionnalisée, démontrant une nette amélioration de l'organisation locale. Cela s'explique grâce à l'affinité du groupement amine notamment pour les métaux magnétiques [514, 515]. Cette tendance est confortée par un résultat récemment publié dans la littérature, qui reporte une amélioration de l'organisation de nanoparticules de **Fe3O4** sur un substrat de silicium recouvert de 50 nm d'or, grâce à sa fonctionnalisation par une **SAM** d'acide 11-Mercaptoundecanoic [137]. En effet, la tête fonctionnelle (acide carboxylique) assure une bonne liaison avec les nanoparticules [191].

4.3 Dépôt de nano-objets par diélectrophorèse (DEP)

La présence de passages électriques étanches à l'intérieur de notre boîte à gants, nous a permis d'élaborer des échantillons par DEP sous atmosphère inerte à base de nano-objets, soit magnétiques soit à base de complexes moléculaires à transition de spin. Nous rappelons que la technique de DEP consiste à appliquer une tension alternative aux bornes d'électrodes métalliques, et à plonger l'échantillon dans une suspension colloïdale ou à déposer une goutte de la suspension sur la surface d'accueil patternée avec les électrodes. Nous allons voir dans ce chapitre que la technique d'assemblage par DEP constitue une méthode d'élaboration simple et versatile pour l'étude des propriétés de transport d'assemblées de nano-objets de taille, de nature, et de forme différentes.

4.3.1 Dispositif expérimental

Conventionnellement, les électrodes de mesures élaborées par lithographie (optique et/ou électronique) contiennent huit paires d'électrodes. C'est pourquoi, nous avons installé huit câbles coaxiaux, depuis l'intérieur de notre boîte à gants vers l'extérieur via des passages étanches. Ces câbles, grâce à un boîtier électronique, permettent d'appliquer une tension (ou un courant) aux bornes d'un nombre choisi de paires d'électrodes. Lors du dépôt par DEP nous appliquons une tension alternative grâce à un **GBF** dont la plage

de fréquence s'étend de 100 Hz à 1 MHz, avec une tension maximale délivrée égale à 20 V_{pp} (ou 7 V_{rms}). La mesure des caractéristiques courant-tension (I(V)) des assemblées formées par DEP aux bornes de chaque paire d'électrodes, a été obtenue grâce à un femto-ampèremètre Keithley 6400. Les résistances électriques sont déduites directement de fits linéaires des caractéristiques I(V) entre $\pm$ 1 V.

4.3.2 Protocole

Le protocole expérimental mis en place consiste à appliquer une tension alternative (générée par un GBF) en parallèle sur les huit câbles coaxiaux grâce au boîtier électronique, à l'extérieur de la boîte à gants. La forme du signal doit être sinusoïdale, de tension et de fréquence choisie. Puis, on connecte à l'intérieur de la boîte à gants un support TO8 vierge (comportant un substrat muni des huit paires d'électrodes) sur un embout femelle faisant la liaison avec les huit câbles coaxiaux, le boîtier électronique et le GBF à l'extérieur de la boîte à gants. Une goutte d'environ 10 μL d'une suspension contenant les nano-objets d'intérêts est déposée sur les huit paires d'électrodes, alors que la tension est progressivement augmentée jusqu'à la valeur désirée. On sèche l'excès du volume de la goutte avec un papier Kimtech après seulement quelques dizaines de secondes, afin d'éviter un dépôt capillaire non désiré lors de l'évaporation du solvant. Enfin, on remet la tension alternative progressivement à zéro. On notera que les nano-objets magnétiques sont dispersés dans du **THF** et les composés à transition de spin dans de l'éthanol, qui sont les solvants les plus aptes à disperser de tels nano-objets.
A la fin de la DEP, on mesure systématiquement les caractéristiques I(V) de chaque paire d'électrodes, puis on transfère si besoin l'échantillon à l'intérieur du bâti de dépôt pour déposer une couche d'alumine protectrice.

4.3.3 Résultats expérimentaux

Les premiers résultats expérimentaux de DEP ont été obtenus durant mon stage de deuxième année de Master. Nous avions alors mis en place le protocole décrit précédemment, et étudié l'influence du temps d'application de la tension alternative sur la morphologie des assemblées. Comme nous n'avions pas vu de différence entre un temps d'application de 5 s et de 300 s, nous avions conclu que le processus de DEP était très rapide, c'est pourquoi l'étape d'absorption de l'excès de volume de la suspension, a lieu après seulement quelques dizaines de secondes. De plus, nous avions optimisé la concentration de travail à une valeur de [10 $mmol.L^{-1}$], ainsi que la valeur de la tension alternative. Afin que les forces de DEP soit prédominantes devant les autres forces comme le mouvement Brownien, la valeur du champ électrique appliquée a été choisie et fixée comme la tension

maximale délivrée par le GBF égale à 7 V_{rms}. De part les faibles conductivités électriques du **THF** et de l'éthanol (voir tableau B.1), ces tensions ne risquent pas d'engendrer des effets de convection électrothermiques indésirables. En effet les variations de température calculées sont de l'ordre du μK.
Au cours de ma thèse nous avons naturellement poursuivi l'étude de dépôt dirigé via cette technique sur un grand nombre de systèmes de nature, de taille et de facteur de forme différents (voir les tableaux 4.4, 4.5, 4.6).

Métal	**Forme**	**Diamètre**	**Ligands**	**Electrodes**	**Fréquence**	**N**	$\mathbf{R_{min-max}}$	$\mathbf{R_{capping}}$	**Ref**
Co	Sphère	10 nm	**OY**	PF 0.2 μm	10 KHz	2	12 $M\Omega$ – 150 $M\Omega$	-	Cob9
Co	Sphère	10 nm	**OY**	PF 4 μm	10 KHz	3	2 $M\Omega$ – 20 $M\Omega$	-	Cob17
Co	Sphère	11 nm	**OY**	PF 10 μm	1 KHz	5	200 $M\Omega$ – 2 $G\Omega$	-	Coc30
Co	Sphère	10 nm	**OY** C12	PF 4 μm	10 KHz	8		100 Ω – 10 $G\Omega$	Cod38
Co	Sphère	10 nm	**OY** C8	PF 4 μm	10 KHz	8	900 $K\Omega$ – 50 $M\Omega$	166 $K\Omega$ – 27 $M\Omega$	Cod39
Co	Sphère	10 nm	**OY** C4	PF 4 μm	10 KHz	8		100 Ω – 24 $M\Omega$	Cod40

TABLE 4.4 – *Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de dépôt par DEP d'assemblées de nano-objets magnétiques.*
*La tension appliquée au cours de la DEP est de 7 V_{rms} sur tous les échantillons. C12, C8, C4 signifient respectivement qu'il y a eu un échange des ligands **OY** par des chaînes plus courtes. PF signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie conventionnelle ou électronique en forme de peignes inter-digités dont la séparation entre deux électrodes est fixée (0.2, 5 ou 10 µm). $R_{min-max}$, $R_{capping}$ correspondent respectivement aux résistances minimales et maximales des résistances mesurées à ± 1 V après DEP et après un dépôt d'alumine protectrice. N correspond au nombre d'électrodes dont la résistance est mesurable après capping.*

Métal	Forme	Diamètre	Ligands	Electrodes	Fréquence	N	$R_{min-max}$	$R_{capping}$	Ref
Fe	Cubes	9 nm	**HDA/HDA/HCL**	PF 4 μm	10 KHz	6	135 Ω – 18 $K\Omega$	-	Fe 45
Fe	Sphère	2 nm	**HMDS**	PF 4 μm	10 KHz	7	86 $M\Omega$– 7 $G\Omega$	-	Fe 46
Fe	Cubes	9 nm	**HDA/HDA/HCL**	PV	10 KHz	3	2.4 $M\Omega$– 80 $M\Omega$	-	Feb12
Fe	Cubes	9 nm	**HDA/HDA/HCL**	PV	10 KHz	5	100 $K\Omega$– 10 $M\Omega$	-	Feb25
Fe	Sphère	9 nm	**HDA/AP**	PF 0.2μm	10 KHz	6	22 $M\Omega$– 369 $M\Omega$	-	Feb23
Fe	Sphère	9 nm	**HDA/HDA/HCL**	PF 4 μm	10 KHz	5	1.2 $M\Omega$– 141 $G\Omega$	-	Feb18
Fe	Sphère	8 nm	**HDA**	PF 4 μm	10 KHz	2	10 $M\Omega$– 12 $M\Omega$	-	Fed44
Fe	Sphère	9.2 nm	**HDA**	GF 0.1 μm	10 KHz	8	1.6 $M\Omega$– 1.7 $G\Omega$	1.6 $M\Omega$– 200 $M\Omega$	Fed47
Fe	Sphère	9.2 nm	**HDA**	GF 0.1 μm	10 KHz	3	38$M\Omega$ – 395 $M\Omega$	121$M\Omega$– 224 $M\Omega$	Fed48
Fe	Sphère	9.2 nm	**HDA**	GF 0.1 μm	1 MHz	1	146$M\Omega$– 853 $M\Omega$	1.8$G\Omega$	Fed49

TABLE 4.5 – *Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de dépôt par DEP d'assemblées de nano-objets magnétiques*
La tension appliquée au cours de la DEP est de 7 V_{rms} sur tous les échantillons. PF signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie conventionnelle ou électronique en forme de peignes inter-digités dont la séparation entre deux électrodes est fixée (0.2, 5 ou 10 μm). GF signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie électronique dont la séparation entre deux électrodes est fixée à 0.1 μm. PV signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie électronique en forme de peignes inter-digités dont la séparation entre deux électrodes est variable sur les huit paires d'électrodes.$R_{min-max}$, $R_{capping}$ correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des résistances mesurées à $\pm$ 1 V après DEP et après un dépôt d'alumine protectrice. N correspond au nombre d'électrodes dont la résistance est mesurable après capping.

Métal	Forme	Diamètre	Ligands	Electrodes	Fréquence	N	$R_{min-max}$	$R_{capping}$	Ref
FeC	Sphère	12.6 nm	**HDA/HDA/HCL**	PF 4 μm	10 KHz	8	30 $K\Omega$– 644 $K\Omega$	1 $K\Omega$ – 621 $K\Omega$	FeC33
FeC	Sphère	12.6 nm	**HDA/HDA/HCL**	GV	1 MHz	8	100 $M\Omega$– 8 $G\Omega$	30 $M\Omega$– 1.5 $G\Omega$	FeCe56
FeCo	Sphère	15-25 nm	**OA/SA/HDA**	PF 4 μm	10 KHz	7	500 $K\Omega$– 1.7 $M\Omega$	250 $K\Omega$– 0.7 $M\Omega$	FeCod35
FeCo	Sphère	13.3 nm	**OA/HDA**	PF 4 μm	10 KHz	7	160 $K\Omega$– R_f	170Ω – 4 $G\Omega$	FeCod41
FeCo	Sphère	13.3 nm	**OA/HDA**	PF 4 μm	10 KHz	7	420 Ω – 621 $K\Omega$	-	FeCo49
SCO	bâtonnet	100 nm		PF 4 μm	10 KHz	7	136 $M\Omega$– 100 $G\Omega$	10 $K\Omega$– 1 $M\Omega$	E12
SCO	bâtonnet	0.1 × 5 μm	-	PF 2 μm	10 KHz	5	136 $M\Omega$– 100 $G\Omega$	-	E13
SCO	bâtonnet	0.1 × 5 μm	-	PF 2 μm	1 KHz	7	2.4 $M\Omega$– 16 $M\Omega$	-	E20
SCO	bâtonnet	0.1 × 5 μm	-	PF 4 μm	1 KHz	7	1 $M\Omega$ – 114 $G\Omega$	-	E21
Sn	Sphère	11 nm	**HDA/HCL**	PF 4 μm	10 KHz	5	1 $G\Omega$ – 5 $G\Omega$	5 $K\Omega$ – 1 $M\Omega$	Sne59

TABLE 4.6 – *Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux de dépôt par DEP d'assemblées de nanoparticules magnétiques*
La tension appliquée au cours de la DEP est de 7 V_{rms} sur tous les échantillons. PF signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie conventionnelle ou électronique en forme de peignes inter-digités dont la séparation entre deux électrodes est fixée (0.2, 5 ou 10 μm). GF signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie électronique dont la séparation entre deux électrodes est fixée à 0.1 μm. GV signifie l'utilisation d'électrodes obtenues par lithographie électronique dont la séparation entre deux électrodes est variable sur les huit paires d'électrodes. $R_{min-max}$, $R_{capping}$ correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des résistances mesurées à $\pm$ 1 V après DEP et après un dépôt d'alumine protectrice. SCO correspond à des composés moléculaires $[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)]$ à transition de spin. N correspond au nombre d'électrodes dont la résistance est mesurable après capping.

Nano-objets magnétiques

Parmi toutes les élaborations de nano-objets présentées dans les tableaux précédents nous avons observé, grâce à des clichés de **MEB** et de microscopie optique, deux types de comportements lors des dépôts par DEP sur des peignes inter-interdigités espacé de 4 μm :
D'une part, certains échantillons ont montré un auto-assemblage sous forme d'amas, allant de la centaine de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur avec un taux de remplissage variable mais relativement faible. Un exemple est donné dans le cas de nanoparticules de carbure de fer (nommées **FeC**) de 12.6 nm de diamètre (voir figure 7.13) dont le taux de remplissage est d'environ 50 %. On notera que cet échantillon a été recouvert, juste après le dépôt par DEP, d'une couche d'alumine amorphe ($\approx$ 200 nm) pour le protéger de l'oxydation. Même si le remplissage n'est pas optimal, les huit paires d'électrodes possèdent des résistances mesurables à température ambiante (voir figure 7.13 **f)**). Des clichés de **MET** sur la figure 7.13 permettent d'apprécier la morphologie d'un chemin de conduction électrique probable. On notera que de telles valeurs de résistances à 300 K permettent d'effectuer des mesures de magnéto-transport jusqu'à très basse température (2 K).

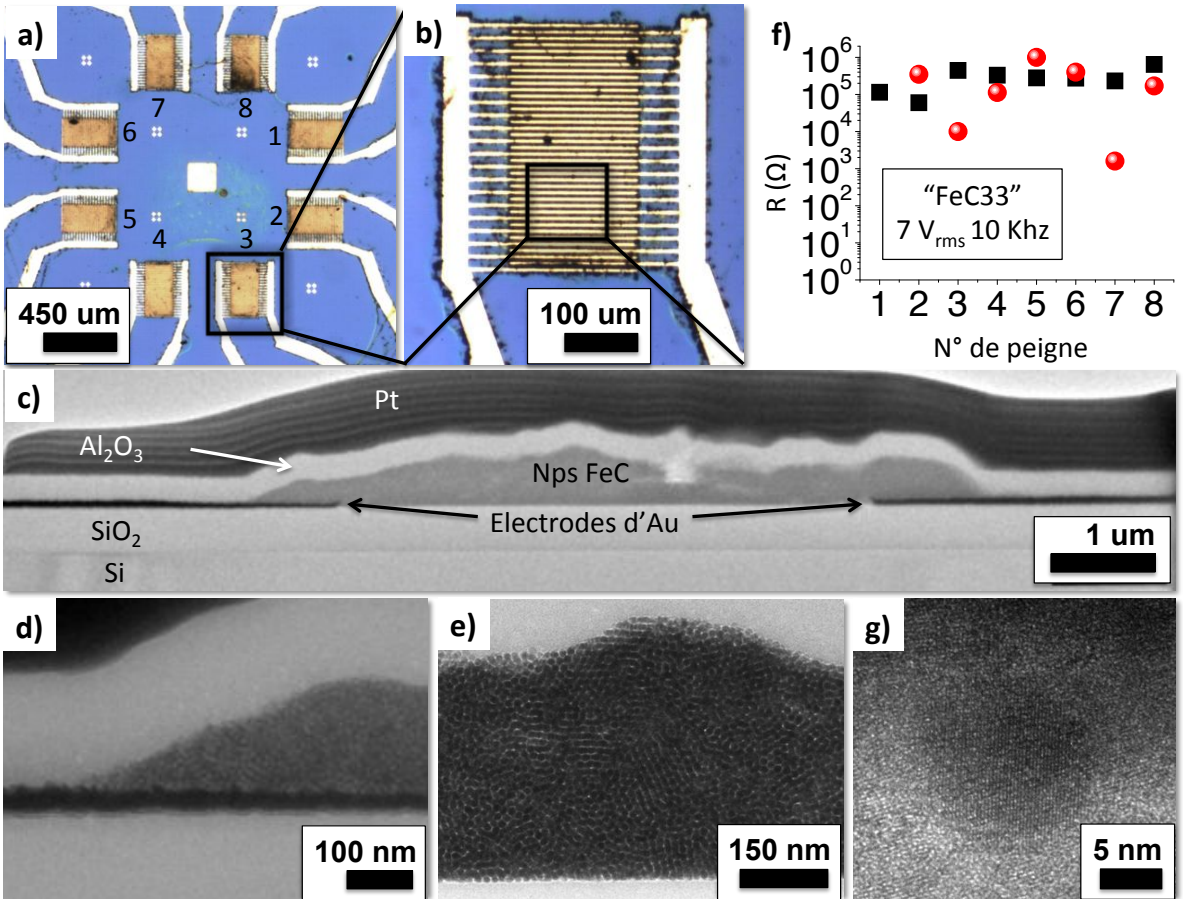


FIGURE 4.26 – *Dépôt par DEP de nanoparticules de* ***FeC*** *de 12.6 nm de diamètre. La tension et la fréquence du champ électrique appliquées sont respectivement égales à 7 V_{rms} et 10 KHz. En* ***a)*** *et* ***b)*** *des clichés de microscopie optique respectivement à faible et fort grandissement.* ***c)*** *Cliché de* ***MET*** *de la zone découpée par* ***FIB*** *pour une observation en cross-section. On notera qu'une couche de platine est déposée en haut de l'échantillon pour le protéger pendant la découpe.* ***d)***, ***e)*** *Cliché de* ***MET*** *à plus forts grandissements de différentes zones du cliché* ***c)***. *On notera que l'assemblée de nanoparticules de* ***FeC*** *a été préalablement protégée de l'oxydation grâce à une couche d'alumine (Al_2O_3) d'environ 200 nm.* ***f)*** *Résumé des résistances électriques : après le dépôt par DEP (■) puis mesurées à nouveau juste après le dépôt d'Al_2O_3 de 200 nm d'épaisseur (●).* ***g)*** *Un cliché à fort grandissement sur une nanoparticule proche de l'interface assemblée-alumine.*

Dans d'autres échantillons, nous avons observé un remplissage des peignes interdigités plus prononcé, dont l'épaisseur du dépôt est égale à la hauteur des électrodes d'or ; ceci correspond à environ 3-4 couches de nanoparticules. Un exemple est présenté dans le cas de nanoparticules de **FeCo** de 13.3 nm de diamètre sur la figure 4.27. On notera que cet échantillon n'a pas été protégé par une couche d'alumine, car il n'était pas destiné à des mesures de magnéto-transport de plus, seul quatre des huit peignes du substrat ont été alimentés par tension alternative de 7 V_{rms} à 10 KHz (repérables par les numéros 1, 3, 5 , 8 sur la figure 4.27 **a)**). Les valeurs des résistances électriques (voir figure 4.27 **d)** en insert) comparées aux résistances des électrodes n'ayant pas subi de DEP (valeurs supérieures à

100 $G\Omega$) mettent en évidence l'efficacité de la DEP.

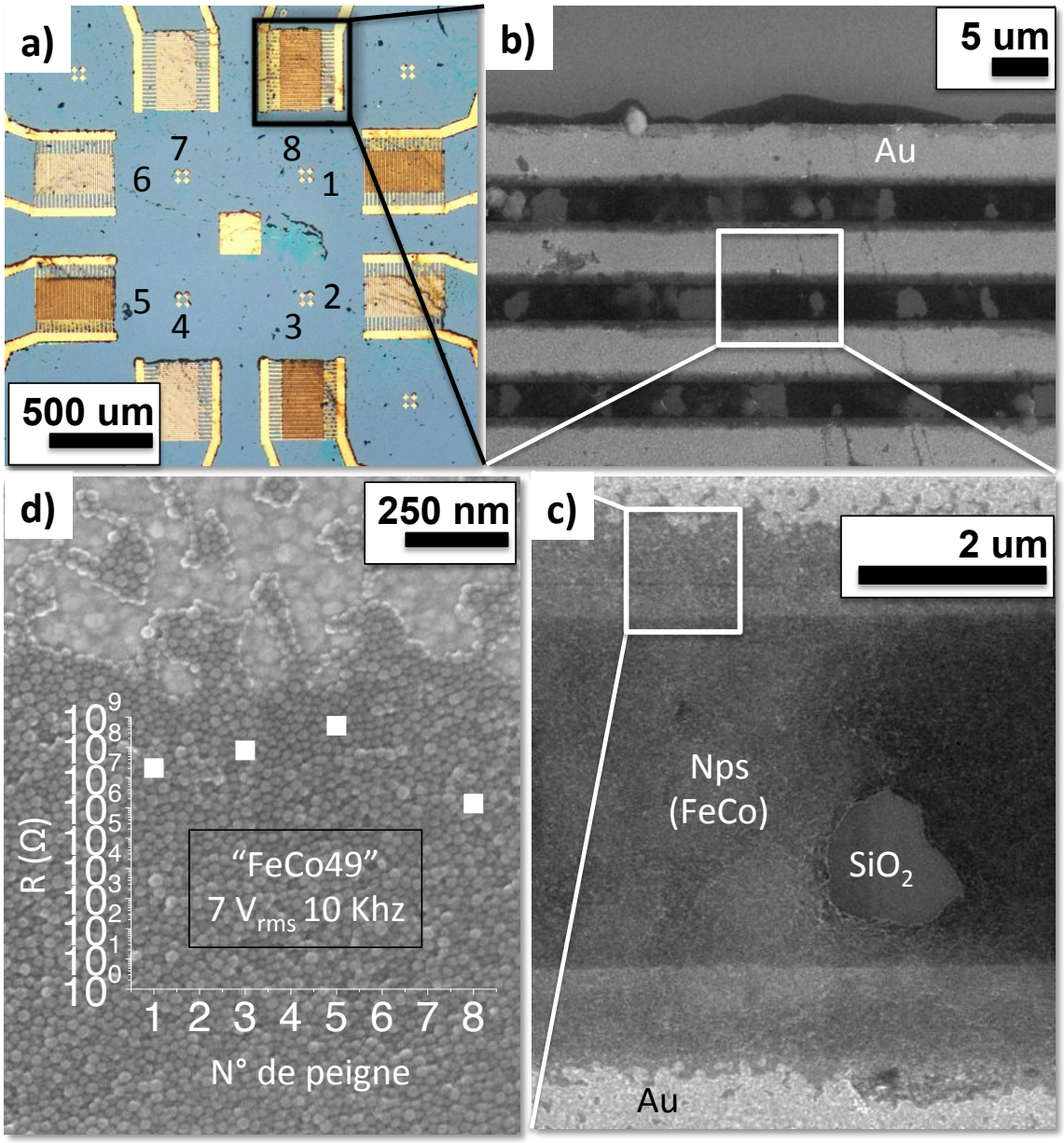


FIGURE 4.27 – *Dépôt par DEP de nanoparticules de* ***FeCo*** *de 13.3 nm de diamètre. La tension et la fréquence appliquées sont respectivement égales à 7 V_{rms} et 10 KHz. En* ***a)*** *un cliché de microscopie optique des huit paires d'électrodes. On notera que la tension alternative n'a été appliquée que sur les peignes qui possèdent un contraste orangé (N° 1, 3, 5, 8). En* ***b)*** *un cliché de* ***MEB*** *d'un peigne inter-digité partiellement rempli après dépôt par DEP de nanoparticules de* ***FeCo*** *de 15 nm (zones noires).****c)****). Un grandissement sur une paire d'électrodes d'or (en haut et en bas). Les zones vides entre les électrodes laissent entrevoir la couche de SiO_2 permettant d'estimer la hauteur du dépôt.* ***d)*** *Un cliché de* ***MEB*** *à fort grandissement d'une zone comprise entre une électrode d'or et le gap d'électrodes (on note que les nanoparticules font à une couche près, la même hauteur que les électrodes). En insert un résumé des résistances électriques mesurées. On notera que les résistances des gaps d'électrodes n'ayant pas subi de DEP ont des valeurs non mesurables supérieures à 100 $G\Omega$.*

Nous avons également effectué des dépôts par DEP sur une géométrie classique d'électrodes élaborées par lithographie électronique, séparées d'une distance comprise entre ≈ 30 et 90 nm (voir 3.2.2 pour les détails de l'élaboration). Un résultat obtenu à partir d'une suspension de nanoparticles de **Fe** de 9.2 nm de diamètre à faible fréquence (10 KHz comme pour les expériences précédentes puis protégée par une fine couche d'alumine d'≈ 15 nm) est présenté sur la figure 4.28. On remarque que les forces de DEP ont clairement dirigé les nanoparticules en direction des électrodes d'or. Les valeurs des résistances électriques sont résumées pour deux échantillons élaborés dans les même conditions (Fed47 et Fed48) en insert du cliché **d)**. Par exemple, les gaps d'électrodes numéro trois en **b)** et six en **c)**, possèdent respectivement des résistances égales à 121 MΩ et 175 MΩ. Bien que de telles valeurs de résistances pourraient permettre d'étudier les propriétés de magnéto-transport de quelques nanoparticules sur une large gamme de température, des problèmes d'ordres techniques nous ont empêché de mener de telles études. De plus, les nanoparticules recouvrent totalement les gaps d'électrodes. Il est donc difficile de pouvoir estimer le nombre de couches et de nanoparticules en série dans cette configuration, afin d'estimer la densité de courant traversant l'assemblée. C'est pourquoi nous avons refait la même expérience à une fréquence plus élevée dans le but de diminuer le nombre de nanoparticules piégées entre les électrodes.

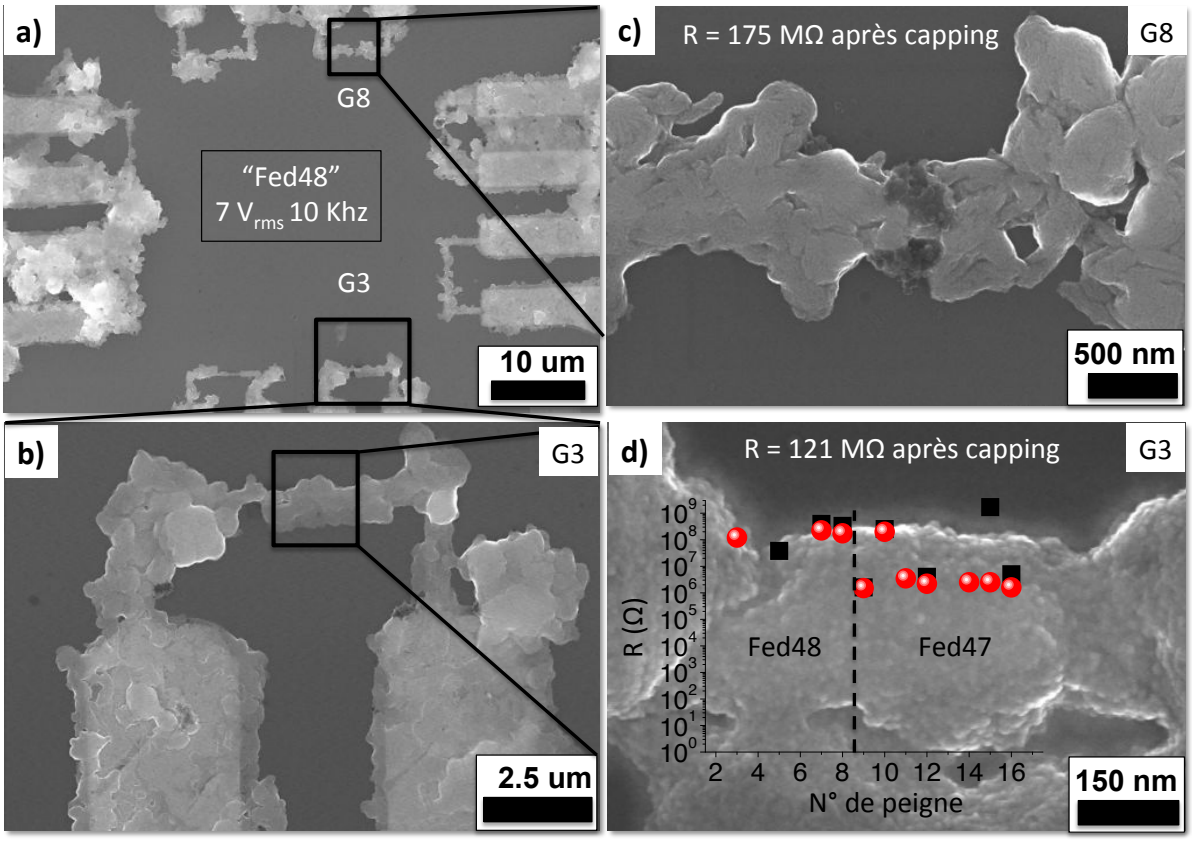


FIGURE 4.28 – *Dépôt par DEP de nanoparticules de* ***Fe*** *de 9.2 nm de diamètre. La tension et la fréquence appliquées sont respectivement égales à 7 V_{rms} et 10 KHz. En* ***a)****,* ***b)****,* ***c)*** *et* ***d)*** *des clichés de* ***MEB*** *: localisés respectivement sur les huit paires d'électrodes en* ***a)****, sur la reprise de lithographie de la paire d'électrodes G3 en* ***b)****, et sur les gaps d'électrodes G8 en* ***d)*** *et G3 en* ***d)****. En insert du cliché* ***d)*** *un résumé des résistances mesurées sur deux échantillons élaborés dans les mêmes conditions (Fed48 et Fed47) juste après DEP (■) et après le dépôt d'une couche protectrice d'alumine de 15 nm d'épaisseur (●).*

Pour une fréquence de 1 MHz, les forces de DEP ont à nouveau clairement dirigé les nanoparticules en direction des électrodes d'or (voir figure 4.29). De plus, l'augmentation de la fréquence nous a permis de réduire le nombre de nanoparticules piégées (voir figure 4.29 **b)** et **c)**). En effet, on peut désormais estimer, pour la plupart des gaps d'électrodes, le nombre de nanoparticules présentes entre les électrodes. On notera que le dépôt a également été protégé de l'oxydation par une fine couche d'alumine ($\approx$ 15 nm).

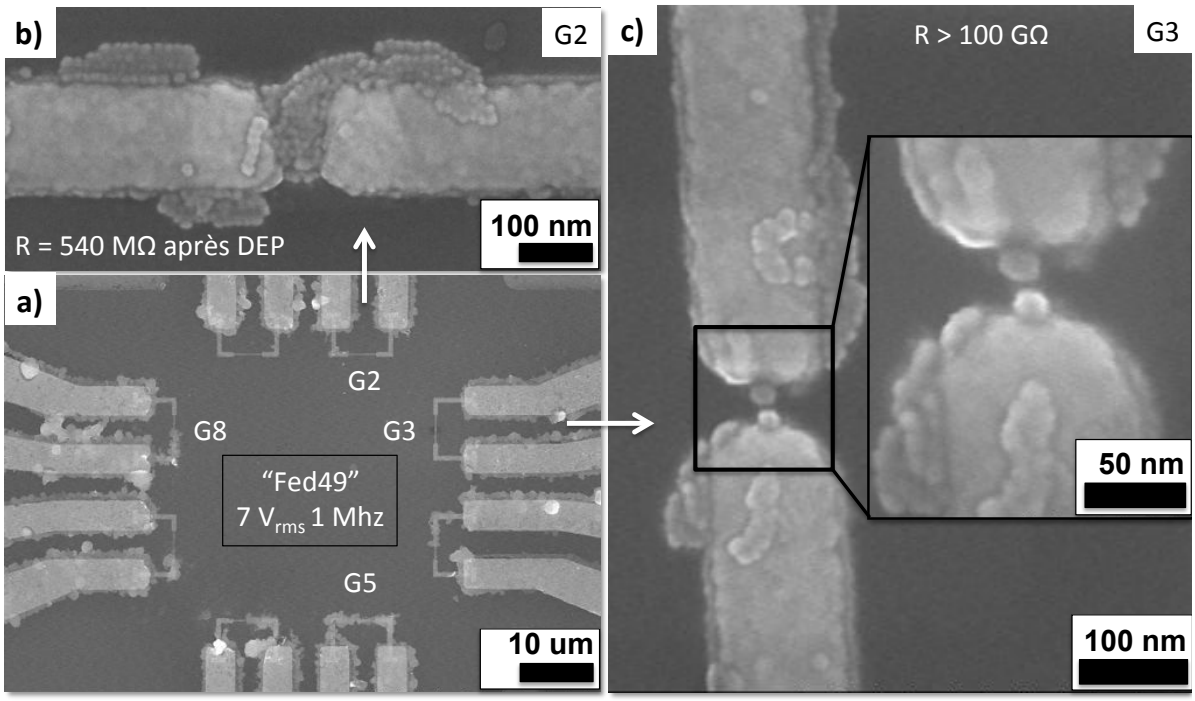


FIGURE 4.29 – *Dépôt par DEP de nanoparticules de* ***Fe*** *de 9.2 nm de diamètre.*
La tension et la fréquence appliquées sont respectivement égales à 7 V_{rms} et 1 MHz. En ***a)****,* ***b)****,* ***c)*** *des clichés de* ***MEB*** *: localisés respectivement sur les huit paires d'électrodes en* ***a)****, sur la paire d'électrodes G2 en* ***b)*** *et sur la paire d'électrodes G3 en* ***c)*** *(en insert une vue rapprochée du gap d'électrodes où seulement deux nanoparticules ont été piégées). Trois paires d'électrodes possèdent des résistances directement mesurables après DEP (respectivement 540 MΩ, 146 MΩ et 853 MΩ pour les gaps d'électrodes G2, G5, G8. Cependant, après le dépôt de la couche protectrice d'Al_2O3 de 15 nm d'épaisseur, seul le gap d'électrodes G5 possède une résistance inférieure à la résistance de fuite du système ($R_{G5} \approx 1.8$ GΩ).*

Trois paires d'électrodes possèdent des résistances directement mesurables après DEP (respectivement 540 MΩ, 146 MΩ et 853 MΩ pour les gaps d'électrodes G2, G5, G8 voir figure 4.29 **a)** et **b)**). Cependant, après le dépôt de la couche protectrice d'alumine de 15 nm d'épaisseur, seul le gap d'électrodes G5 possède une résistance inférieure à la résistance de fuite du système (≈ 1.8 GΩ).

Discussion et interprétation des résultats :

Nous allons à présent discuter des tendances déduites des résultats de dépôts dirigés de nano-objets résumés dans les tableaux précédents (4.4, 4.5, 4.6). Discutons dans un premier temps les études menées sur un même système d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparées de 4 μm où une faible fréquence du champ électrique a été appliquée (10 KHz).
D'une part, bien que l'efficacité de la DEP ait étonnement bien fonctionné sur des nano-

objets de taille, de forme, et de nature différentes, le taux de remplissage des nano-objets à l'intérieur des multiples paires d'électrodes n'est jamais optimal (voir les figures 4.27 et 7.13 **b)**). Comme le nombre de nano-objets est largement en excès, une explication probable est que la DEP conduit à une auto-limitation : en effet, le dépôt de nano-objets entre les électrodes diminue le champ électrique local (soit par écrantage, soit par limitation de la source de tension quand l'échantillon devient progressivement plus conducteur), ce qui diminue progressivement les forces attractives de DEP et empêche la venue de nouveaux nano-objets [310, 320]. De plus, l'épaisseur des dépôts est relativement hétérogène d'un système de nano-objets à l'autre, puisque nous avons obtenu des dépôts dont la hauteur est soit, micrométrique ($\approx$ 100 couches) soit d'environ 3-4 couches égale à celle des électrodes ($\approx$ 35 nm). Une telle différence observée dans la hauteur des dépôts peut être expliquée par une forte hétérogénéité au niveau de la stabilisation des suspensions colloïdales. En effet, pour des épaisseurs fortes (respectivement faibles) nous avons mis en évidence, par des mesures de granulométrie, que les suspensions sont majoritairement composées d'amas de nano-objets (respectivement de nano-objets individuels).

Nous avons montré expérimentalement que le nombre de nanoparticules mesuré peut être modulé, à la fois par la géométrie des électrodes utilisées, mais aussi par la valeur de la fréquence du champ électrique appliqué.
Pour le premier cas, les différents types d'électrodes élaborées nous ont permis de mesurer des assemblées de tailles micrométriques jusqu'à quelques nanoparticules. Cependant, pour les gaps d'électrodes en regard, les échelles de distances frôlent les limites de la technique d'élaboration par lithographie électronique. C'est pourquoi on note que de faibles variations de leurs géométries (forme du gap d'électrode, distance de séparation) engendrent une forte dispersion du nombre de nanoparticules piégées à l'intérieur des gaps (voir sur la 4.29 entre les gaps G2 en **b)** et G3 en **c)**). En effet, de telles variations géométriques entraînent, pour une même tension d'application, de fortes variations dans le champ électrique et donc dans les forces de DEP.

A l'heure actuelle, nous ne disposons pas d'assez de résultats expérimentaux obtenus par DEP pour une fréquence de dépôt à 1 MHz aux bornes d'électrodes en regard (voir 4.29), afin d'expliquer le peu de résistances mesurables, à fortiori après le dépôt d'une fine couche d'Al_2O_3. Nous ne pouvons donc pas conclure sur une éventuelle détérioration des barrières des nanoparticules par le bâti de dépôt, ou du faible nombre de chemins de conductions en parallèle, qui génèrerait des valeurs de résistances trop élevées. En effet, l'ultravide lors du dépôt d'Al_2O_3 pourrait suffire à déplacer les nanoparticules et engendrer un mauvais contact avec les électrodes. Il est également possible qu'un problème

quelconque lié à la lithographie ou la chaîne de mesure ait empêché de mesurer les résistances réelles (une rupture au niveau de la reprise de contact entre la lithographie optique et électronique, bonding, etc...). De plus, pour le gap d'électrodes G3, le cliché de **MEB** en insert de la figure 4.29 **c)** permet d'estimer la distance de séparation du dimère dans le meilleur des cas à environ 3 ± 1.5 nm, ce qui veut dire que les nanoparticules pourraient avoir leur couche de ligands respective en contact étant donné qu'une molécule d'**HDA** mesure environ 2.2 nm. Dans le pire des cas, compte tenu de la hauteur des électrodes (35 nm), si une des nanoparticules est sur le dessus d'une des deux électrodes alors que l'autre est en contact direct avec le $SiO2$ un simple calcul montre qu'elles peuvent être séparées de plus de 15 nm, expliquant pourquoi la résistance mesurée est de l'ordre de la résistance de fuite. Bien que ce dimère de nanoparticules n'ait pas présenté de résistance mesurable, la possibilité de piéger par DEP sous atmosphère contrôlée seulement deux nanoparticules magnétiques entre des électrodes de mesures, est très motivante. En effet, cette configuration constitue le système minimal et optimal à base de nano-objets issus de la chimie permettant d'obtenir de forts effets de TMR (pourquoi pas jusqu'à température ambiante), à l'instar de ce qu'il se fait à l'heure actuelle pour les jonctions tunnel classiques issues de la physique.

Nano-objets de complexes moléculaires à forte anisotropie de forme

Nous présentons ici des résultats de travaux réalisés en collaboration avec le groupe Matériaux Moléculaires Commutables dirigé par A. Bousseksou du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse. Grâce à cette collaboration, nous avons étudié les propriétés de transport de nano-objets de complexe moléculaire [Fe(H-trz)2(trz)](BF4) dont les tailles et les facteurs de forme peuvent être modulés (résultats décrit dans le chapitre 10)). La synthèse ainsi que les caractérisations des nano-objets C2 et C3 sont décrites en détails dans la référence [54]. Brièvement, C2 désigne des nano-bâtonnets de longueur centrée sur 3.1 ± 0.7 et un diamètre de 200-300 nm (facteur de forme ≈ 12), alors que les nano-objets nommés C3 possèdent une longueur centrée sur 250 ± 170 nm et un diamètre de 100 nm (facteur de forme ≈ 3). Ces objets sont dispersés sous forme d'une suspension colloïdale dans de l'éthanol. On notera que comme ces nano-objets ne sont pas sensibles à l'oxydation et peu à l'humidité de l'air, aucune précaution particulière n'a été prise, depuis la synthèse jusqu'aux mesures de transports électroniques. Nous avons également utilisé les forces de DEP pour connecter et aligner le grand axe de tels nano-objets perpendiculairement à des électrodes en forme de peignes inter-digités (séparées de 4 μm, 2.5 μm, et 100 nm) en suivant le même protocole que précédemment. On notera que les forces électro-osmotiques peuvent être négligées pour une fréquence du champ appliqué

inférieure à 110 Hz. En effet le temps de relaxation de charge pour l'éthanol défini comme $\varepsilon_0\varepsilon_r/\sigma_s$ est égal à 1.416 ms correspondant à une fréquence égale à $1/(2\pi\tau) \approx 110$ Hz. Afin de maximiser l'effet de la DEP mais aussi le couple d'orientation, nous avons également fixé la tension du champ électrique appliqué à 7 V_{rms}.

Des résultats expérimentaux obtenus à partir de suspensions de nano-objets C2 et C3 sont présentés sur la figure 4.30. Les nano-objets ont été déposés par DEP à une fréquence de 10 KHz appliquée aux bornes d'électrodes séparées de 4 μm. Cela implique que le paramètre λ est compris entre $1.05 < \lambda < 1.61$ et $9.5 < \lambda < 46$ respectivement pour les nano-objets C2 et C3 (nous rappelons que le paramètre λ est défini comme le rapport de la séparation des électrodes sur la distribution de taille du grand axe des nano-objets, voir 1.2.2 pour plus de détails). En conséquence, les forces de DEP sont légèrement diminuées tout en maximisant le couple d'orientation pour C2, alors que les forces de DEP seront fortement diminuées et le couple d'orientation très faible pour C3. Des clichés de **MEB** à faibles (en **a)** et **b)**) et forts (en **d)** et **e)**) grandissements sont présentés sur la figure 4.30 pour deux concentrations différentes en nano-objets C2 (2 $g.L^{-1}$ et 0.2 $g.L^{-1}$ respectivement). On notera que l'effet des forces de DEP est particulièrement efficace sur ces nano-objets grâce à leurs grands volumes. En effet, la quasi-totalité des nano-objets est concentrée entre les gaps d'électrodes formant des multicouches (respectivement une monocouche) à forte concentration (respectivement faible concentration). De plus, dans les deux cas le grand axe des nano-objets est préférentiellement aligné perpendiculairement aux électrodes. Une manière de quantifier un tel alignement est le paramètre d'ordre d'orientation S défini comme :

$$S = < 2\,cos^2\theta - 1 >$$

où θ est l'angle formé entre le grand axe d'un nano-objet pris au hasard par rapport à l'orientation moyenne du grand axe de tous les nano-objets et ce, effectué pour chaque nano-objet. Ainsi $S = 0$ signifie que l'orientation des grands axes des nano-objets déposés est complètement aléatoire, alors que $S = 1$ signifie qu'ils sont parfaitement alignés perpendiculairement aux électrodes [287]. Les statistiques de l'alignement des nano-objets C2 sont présentées sur la figure 4.30 de **g)** à **h)**. Les valeurs du paramètre d'ordre d'orientation, $S = 0.86$ et $S = 0.65$ pour les concentrations faible et forte, indiquent respectivement un meilleur alignement des nano-objets lorsque le dépôt est monocouche plutôt que multicouche.

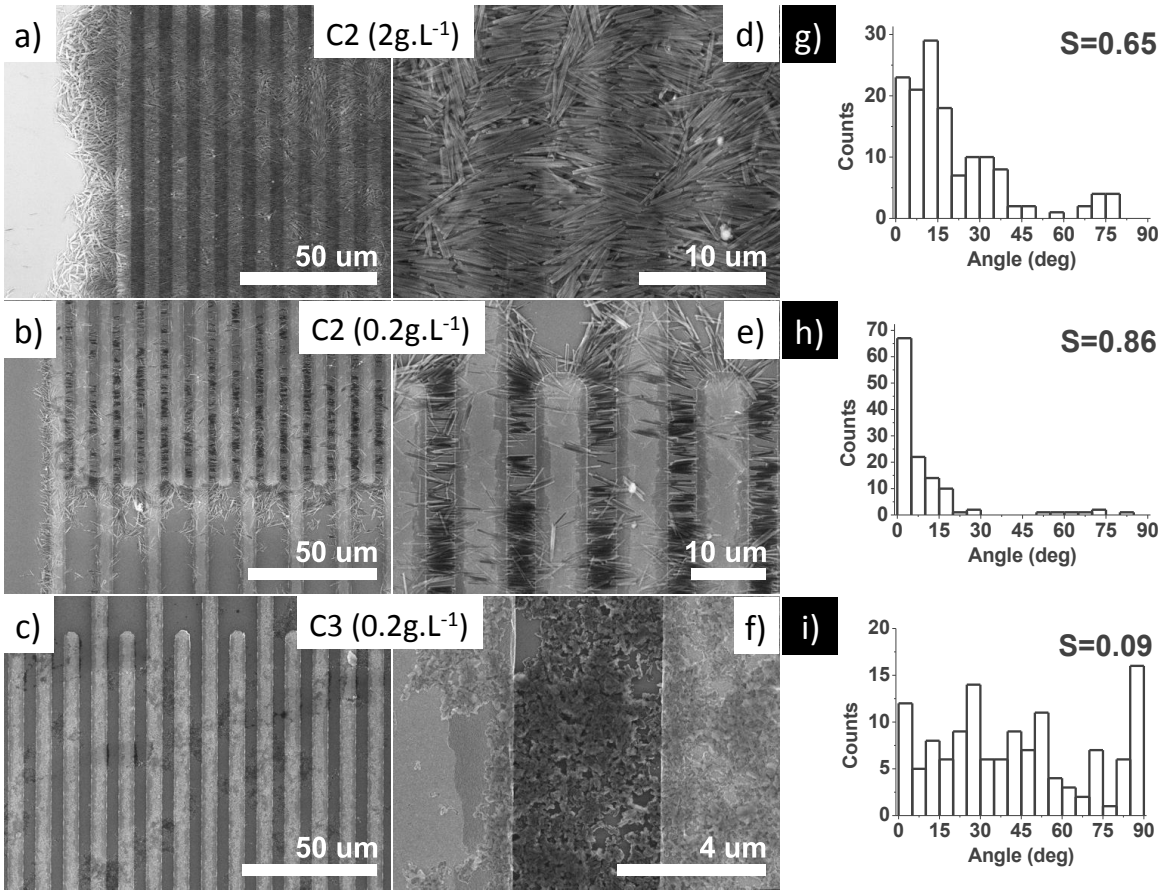


FIGURE 4.30 – *Nano-objets à transition de spin déposés par DEP au sein d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparés de 4 μm.*
La tension et la fréquence appliquées sont respectivement de 7 $Vrms$ et de 10 KHz. Des clichés de ***MEB*** *des nano-objets nommés C2, déposés et alignés par DEP, sont présentés pour deux concentrations différentes : 2 $g.L^{-1}$* ***a)****,* ***d)*** *et 0.2 $g.L^{-1}$* ***b)****,* ***e)****. En* ***c)*** *et* ***f)*** *des clichés de* ***MEB*** *d'une couche incomplète et désordonnée de nano-objets nommés C3 (0.2 $g.L^{-1}$) déposés par DEP. De* ***g)*** *à* ***i)*** *des histogrammes des distributions angulaires des nano-objets. Les valeurs 0° (respectivement 90 °) indiquent que le grand axe des nano-objets est parallèle (respectivement perpendiculaire) au champ électrique.*

Ceci peut être expliqué par la décroissance exponentielle de la norme du champ électrique ressentie par la couche la plus haute, par rapport aux couches qui sont plus près des électrodes. Cette décroissance est déduite de simulations par éléments finis grâce au logiciel libre FlexPDE [516] présentée sur la figure 4.31 avec en **a)** une vue de dessus des peignes inter-digités et en coupe du substrat juste en dessous, puis en **b)** un profil le long de l'axe Z de la norme du champ électrique.

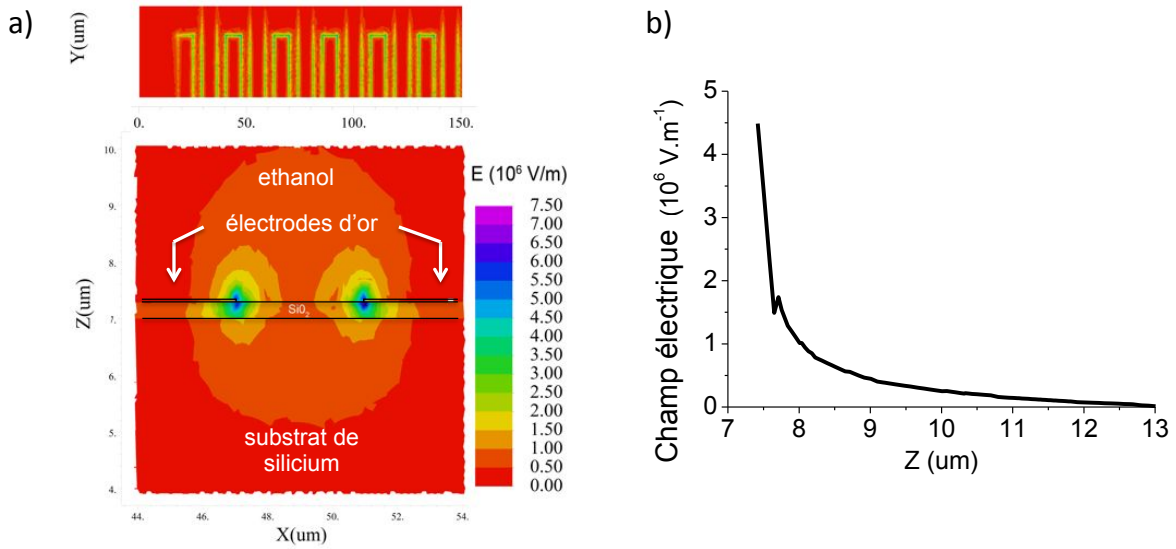


FIGURE 4.31 – *Simulation par éléments finis de la norme du champ électrique pour une géométrie d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparés de 4 µm dont le potentiel appliqué aux bornes de chaque paire est de 7 V_{rms} [516].*
En ***a)*** *une vue de dessus du système d'électrodes avec en dessous une vue en coupe. En* ***b)*** *le profil de la dépendance de la norme du champ électrique le long de l'axe Z perpendiculaire au plan formé par le substrat. Les permittivités relatives utilisées pour les simulations sont 5, 11.8, 22.4, et 1000 pour le SiO_2, le substrat de Si, l'éthanol et les électrodes d'or respectivement.*

Même si un bon alignement a été obtenu pour les nano-objets C2, la plupart de ces derniers sont légèrement plus petits que la séparation des électrodes ($1.05 < \lambda < 1.6$) par conséquent, la plupart des nano-objets ne peuvent pas former de chemins électriques directs entre chaque paire d'électrodes. C'est pourquoi, nous avons déposé par DEP ces mêmes nano-objets sur des gaps d'électrodes plus petits (2.5 μm impliquant $0.52 < \lambda < 0.81$). Les résultats sont présentés sur la figure 4.32. Désormais, les chemins électriques à travers des nano-objets individuels sont grandement augmentés grâce à l'espacement restreint entre les paires d'électrodes. De plus, les nano-objets C2 restent également bien alignés comme le confirme le paramètre d'ordre d'orientation ($S = 0.83$).

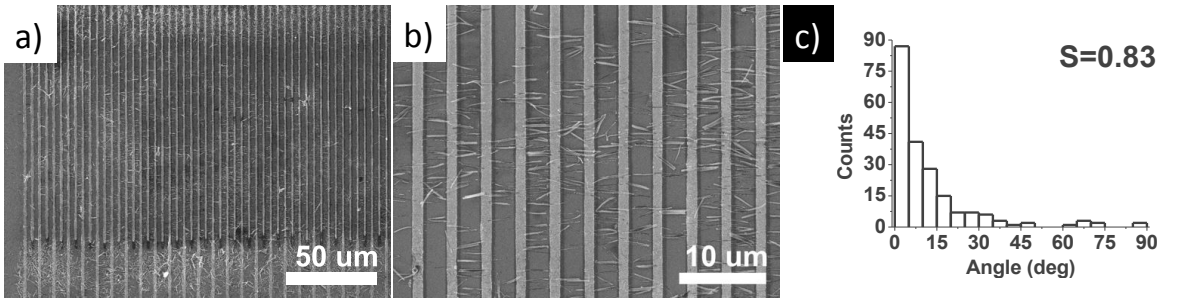


FIGURE 4.32 – *Nano-objets à transition de spin déposés par DEP au sein d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparés de 2.5 µm.*
Clichés de ***MEB*** *à faible* ***a)*** *et fort* ***b)*** *grandissements de nano-objets C2 déposés par DEP avec un signal de 7 V_{rms} à 1 KHz appliqué aux bornes des paires d'électrodes. En* ***c)*** *un histogramme indiquant la distribution angulaire, obtenu sur plus de 120 nano-objets. 0 °(90 °) signifie que le nano-objet est parallèle(perpendiculaire) au champ électrique.*

Des simulations par éléments finis faites grâce au logiciel libre FlexPDE [516] présentées sur la figure 4.33 permettent de cartographier la norme du champ électrique sur une géométrie d'électrodes en forme de peignes inter-digités espacées de 2.5 μm.

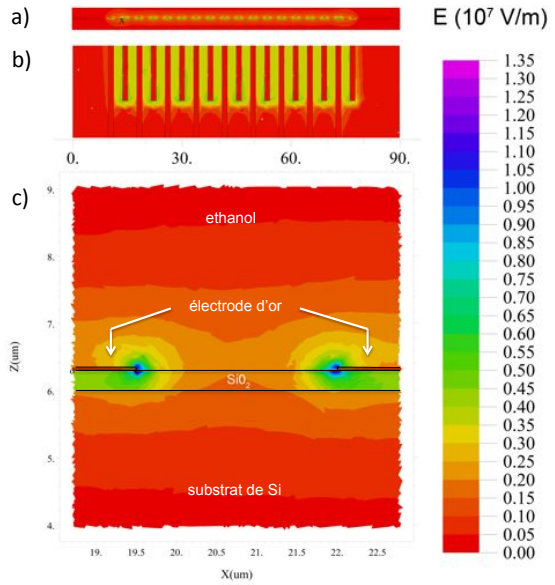


FIGURE 4.33 – *Simulation par éléments finis de la norme du champ électrique pour une géométrie d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparés de 2.5 µm dont le potentiel appliqué aux bornes de chaque paire est de 7 V_{rms}.*
En ***a)*** *une vue de côté éloignée et en* ***b)*** *une vue de dessus du système d'électrodes.* ***c)*** *Une vue de côté rapprochée sur une paire d'électrodes. Les permittivités relatives utilisées pour les simulations sont 5, 11.8, 22.4, et 1000 pour le SiO_2, le substrat de Si, l'éthanol et les électrodes d'or respectivement.*

Dans le cas des nano-objet C3 (voir figure 4.30 **c)** et **f)**) dont le facteur de forme est moins important, les forces de DEP permettent également d'attirer ces derniers en direction des paires d'électrodes formant ainsi de nombreux chemins électriques possibles. Seulement, leur densité est d'une part plus faible et d'autre part les grands axes de ces nano-objets sont orientés de manière quasi-aléatoire ($S = 0.09$). Ces observations sont la conséquence naturelle d'une valeur de λ élevée couplée à un volume réduit, auquel il faut ajouter un facteur de forme plus faible que pour les nano-objets C3. Cela conduit à la fois à une réduction des forces de DEP mais aussi du couple d'orientation [273]. Afin

d'augmenter à la fois les forces de DEP et de couple d'orientation mais aussi le nombre de chemins électriques individuels, nous avons déposé à nouveau ces nano-objets par DEP sur des électrodes en forme de peignes inter-digités espacés de 100 nm ($0.24 < \lambda < 1.14$ voir figure 4.34 **a)**, **b)**, **c)**). Même si le taux de couverture est clairement amélioré grâce au champ électrique plus intense, l'orientation du grand axe des nano-objets C3 n'est pas améliorée de manière significative ($S = 0.16$). Comme la distribution de la taille des grands axes de tels nano-objets est centrée sur 253 nm, le paramètre λ le plus probable est centré sur 0.4. Par conséquent, comme λ est inférieur à 0.5, le manque d'orientation est imputé à un couple d'orientation négligeable et/ou négatif [273].

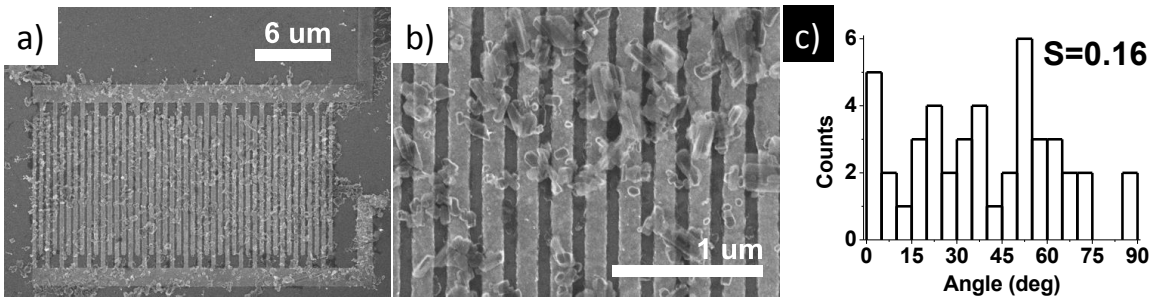


FIGURE 4.34 – *Nano-objets à transition de spin déposés par DEP à l'intérieur d'électrodes en forme de peignes inter-digités séparés de 100 nm.*
Clichés de ***MEB*** *à faible* ***a)*** *et fort* ***b)*** *grandissements de nano-objets C3. Ces derniers sont déposés par DEP avec un signal de 7 V_{rms} à 10 KHz appliqué aux bornes des paires d'électrodes.* ***c)*** *Un histogramme indiquant la distribution angulaire, obtenu sur plus de 40 nano-objets. 0 °(90 °) signifie que le nano-objet est parallèle(perpendiculaire) au champ électrique.*

Des simulations par éléments finis faites grâce au logiciel libre FlexPDE [516] présentées sur la figure 4.35 permettent de cartographier la norme du champ électrique sur une géométrie d'électrodes en forme de peignes inter-digités espacées de 100 nm.

Bien que la permittivité relative des nano-objets individuels C2 et C3 ne soit à notre connaissance pas connue expérimentalement, nous avons modélisé la partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué (voir figure 4.36). La permittivité relative a été fixée arbitrairement à une valeur égale à 3, alors que la conductivité a été variée de $\sigma = 1 \times 10^{-2},\ 1 \times 10^{-1},\ 1,\ 1 \times 10^{1},\ 1 \times 10^{2}\ S.m^{-1}$ [57].

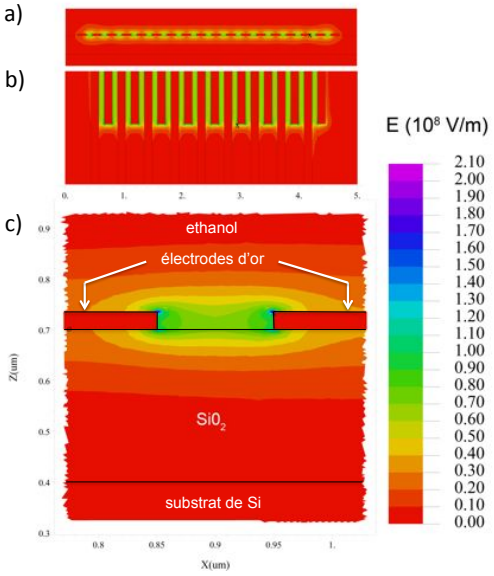


FIGURE 4.35 – *Simulation par éléments finis de la norme du champ électrique pour une géométrie d'électrodes en forme de peignes interdigités séparés de 2.5 µm et de 100 nm dont le potentiel appliqué aux bornes de chaque paire est de 7 V_{rms}.*
En ***a)*** *une vue de côté éloignée et en* ***b)*** *une vue de dessus du système d'électrodes.* ***c)*** *Une vue de côté rapprochée sur une paire d'électrodes. Les permittivités relatives utilisées pour les simulations sont 5, 11.8, 22.4, et 1000 pour le SiO_2, le substrat de Si, l'éthanol et les électrodes d'or respectivement.*

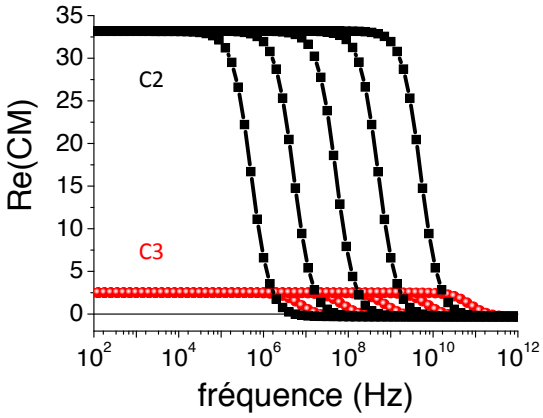


FIGURE 4.36 – *Partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti le long du grand axe des nano-objets C2 (■) et C3 (●) pour différentes valeurs de conductivité de ces derniers ($\sigma = 1 \times 10^{-2}$, 1×10^{-1}, 1, 1×10^{1}, 1×10^{2} $S.m^{-1}$, depuis les basses vers les hautes fréquences).*
Le signe du facteur de Clausius-Mossoti est positif pour les basses fréquences quelque soit la valeur de σ. A hautes fréquences il devient faible voire négatif selon le signe de la différence des valeurs des permittivités relatives des nano-objets et du milieu de dispersion (éthanol). La permittivité des nano-objets C2 et C3 a été arbitrairement fixée à 3 ε_0.

Analyse quantitative des résultats :

A présent, nous allons présenter une brève analyse quantitative des résultats obtenus par DEP décrits précédemment. Premièrement, nous avons observé expérimentalement une DEP positive (attractive) sur une plage de fréquence allant de 1 kHz à 1 MHz (résultats à 100 kHz et 1 MHz non montrés mais similaires à la figure 4.30 **b)** et **e)** avec un taux de couverture décroissant lorsque la fréquence augmente). Ce comportement en fonction de la fréquence peut s'expliquer par les fortes conductivités électriques des nano-objets ($1 \times 10^{-2} < \sigma < 1 \times 10^{2}$ $S.m^{-1}$ [57]) comparées à la conductivité de l'éthanol ($\sigma = 1.4 \times 10^{-7}$ $S.m^{-1}$ voir B.1). Dans ce cas, la partie réelle du facteur de Clausius-Mossoti à basse fréquence dépend seulement de l'inverse du facteur de dépolarisation (A^{-1}) des nano-objets et donc du facteur de forme ($A_{C2}^{-1} = 99.57(2)$ et $A_{C3}^{-1} = 7.5(2.3)$

respectivement pour le grand(petit) axe). La simulation de la dépendance du facteur de Clausius-Mossoti pour différentes valeurs de conductivités des nano-objets confirme des forces de DEP positives sur toute la gamme de fréquence expérimentale. Puis, aux fortes fréquences apparaît une transition où les forces de DEP décroissent très rapidement et peuvent devenir négatives selon la valeur de la permittivité d'un nano-objet individuel (non connue à notre connaissance).

Les forces de DEP et de couple d'orientation sont principalement en compétition avec le mouvement Brownien. La valeur estimée du champ électrique pour laquelle les forces de DEP(respectivement couple d'orientation) prédominent devant celles du mouvement Brownien à température ambiante, en tenant compte des propriétés structurales des nano-objets sont : $3.09 \times 10^3\ V.m^{-1}(5.4 \times 10^3\ V.m^{-1})$, $7.9 \times 10^4\ V.m^{-1}(1.6 \times 10^5\ V.m^{-1})$ pour les nano-objets C2 et C3 respectivement. Ces valeurs doivent être comparées aux valeurs du champ électrique expérimental qui dépendent à la fois du potentiel appliqué mais aussi fortement du procédé d'élaboration des électrodes (matériaux utilisés pour la lithographie des électrodes, géométrie, taille, etc...). Afin de les estimer, nous avons procédé à des simulations en tenant compte de tous les paramètres expérimentaux qui ont été présentés précédemment (voir les figures 4.31, 4.33, et 4.35 respectivement pour des paires d'électrodes séparées de 4 μm, 2.5 μm et 100 nm). Pour les trois géométries le champ électrique atteint des valeurs maximales à proximité des côtés des électrodes égales à $5.7 \times 10^6\ V.m^{-1}$, $1.35 \times 10^7\ V.m^{-1}$ et $2.1 \times 10^8\ V.m^{-1}$ respectivement pour des espacements des paires d'électrodes de 4 μm, 2.5 μm et 100 nm. Ces valeurs sont toutes supérieures aux champs électriques critiques estimés précédemment. Cela explique donc l'efficacité de la DEP pour guider les nano-objets en direction des électrodes. De plus, la norme du champ électrique décroit exponentiellement avec la hauteur le long de l'axe Z au dessus des électrodes (voir figure 4.31 **b)**). C'est donc une raison plausible expliquant l'observation d'un alignement moins prononcé pour les nano-objets C2 lorsque plusieurs couches ont été déposées que dans le cas d'une monocouche.

Par conséquent, nous pouvons conclure que les forces de DEP et de couple d'orientation sont les forces prédominantes pour ce type de nano-objets dans les conditions de tension et de fréquence optimisées. Nous pouvons également retenir que le paramètre λ est au moins tout aussi important car il influence à la fois les forces de DEP et le couple d'orientation responsable de l'alignement des nano-objets à forte anisotropie de forme perpendiculairement aux électrodes.

4.4 Conclusion

Les études de dépôts par dip coating ont été menées dans un premier temps à partir d'un même système de nanoparticules de **FeCo**, dont la distribution en taille est polydisperse (centrée sur 26 nm et 17 nm) et la synthèse bien maîtrisée au laboratoire. Ce système nous a permis d'étudier l'influence des paramètres clés régissant la physique du dépôt par dip coating : à la fois l'influence de la concentration en nano-objets ainsi qu'en ligands, de la vitesse de retrait, ou encore de la nature de la surface d'accueil et de son état de surface. Grâce à ces différentes études nous sommes passés d'un régime de dépôts de lignes d'accroches périodiques (en 3D avec un taux de couverture relativement faible sur une surface d'accueil de silice patternée d'électrodes d'or), à un dépôt de monocouche quasi parfaite de nanoparticules de **FeCo** (13.3 nm) sur une surface d'accueil de silice fonctionnalisée patternée d'électrodes d'or. Les faibles interactions de Van der Waals entre la silice et les nanoparticules ont pu être contournées grâce à la fonctionnalisation de la silice par des molécules d'**APTES**, dont le groupement amine possède une forte affinité chimique avec la surface des nanoparticules. Ainsi le taux de couverture a pu être augmenté de 58 à 98 % avec une très bonne homogénéité de la monocouche sur des échelles millimétriques et la distance de l'ordre local de cristallisation a pu être doublée. Suite à ce résultat, nous avons validé notre protocole de dépôt sous atmosphère contrôlée de monocouches de nanoparticules sensibles à l'oxydation grâce à des mesures magnétiques.
Ces études de dépôts se sont poursuivies naturellement avec d'autres systèmes de nanoparticules magnétiques à base de **Fe** et de **Co** disponibles au laboratoire. Les résultats ainsi obtenus (voir un résumé ici : 4.1) possèdent un taux de couverture au plus bas égal à 58 % sur des surfaces d'or et de résine fine ($\approx$ 40 nm), alors que le plus élevé correspond à une monocouche quasi parfaite.
Finalement, cette méthode de dépôt s'est avérée extrêmement efficace pour déposer préférentiellement des monocouches à partir de systèmes dont la taille, les jeux de ligands ou encore les surfaces d'accueils peuvent être variables. On notera que grâce aux taux de couvertures élevés nous avons réussi, dans le cas d'un dispositif de mesure perpendiculaire où des nanoparticules de **Co** ont été déposées par dip coating, à mesurer des caractéristiques courant tension qui sont typiques de transport électronique à travers quelques nanoparticules voire même une nanoparticule unique (ces résultats sont présentés dans la partie III au chapitre 9.2). Ces résultats constituent donc, à notre connaissance, les premiers dépôts de monocouches de nanoparticules magnétiques à base de **Fe** et de **Co** protégés de l'oxydation directement dans des dispositifs physiques permettant des mesures de magnéto-transport en configuration planaire ou perpendiculaire.

En parallèle, nous avons étudié une autre technique de dépôt, qualifiée de "dirigée" car

elle utilise un champ électrique local, appelée technique de diélectrophorèse (DEP). Cette stratégie originale s'est avérée être une méthode efficace pour connecter électriquement des nano-objets à des électrodes de mesures, séparées de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Les forces de DEP s'exerçant sur les nano-objets dépendent à la fois de la fréquence et de l'amplitude du champ électrique appliqué, mais aussi de la constante diélectrique et de la conductivité à la fois du solvant et des nano-objets. De plus, comme elles sont proportionnelles au volume des nano-objets, l'aspect colloïdal de la suspension modifie grandement la morphologie du dépôt. En effet, une suspension constituée majoritairement de nanoparticules stabilisées individuellement, conduit à un dépôt clairsemé de seulement quelques couches, exactement égal à la hauteur des électrodes. A l'inverse, une suspension constituée majoritairement d'amas conduit à un dépôt plus hétérogène et surtout beaucoup plus épais. Les forces de DEP sont donc hétérogènes d'un système de nano-objets à un autre, mais restent néanmoins efficaces pour connecter et mesurer des assemblées de nano-objets magnétiques sensibles à l'oxydation.

De plus, la technique de DEP est aussi une bonne candidate lorsqu'il s'agit d'aligner le grand axe de nano-objets à forte anisotropie de forme, perpendiculairement aux électrodes de mesures. En effet, les propriétés de transport de composés moléculaires à forte anisotropie de forme connectés (pour C2 et C3) et alignés (pour C2) à des électrodes de mesures par la technique de DEP, ont présenté des transitions de spin induites par la température à l'état de nano-objets (voir 10). Nous avons mis en évidence la complémentarité de la DEP et de la géométrie des électrodes, qui définissent à tension constante, à la fois le champ électrique mais aussi le rapport λ qui joue fortement sur les forces de DEP et sur le couple d'orientation. A concentration, géométrie d'électrodes et tension fixées, la variation de la fréquence du champ électrique appliqué s'est avérée être un paramètre clé, permettant de moduler le nombre de nano-objets piégés entre une ou plusieurs paire(s) d'électrodes de mesures. En effet, nous avons réussi à piéger seulement deux nanoparticules de petites tailles dans un gap d'électrodes séparées d'environ 40 nm. En résumé, l'inconvénient majeur de cette technique reste donc l'hétérogénéité des dépôts obtenus (d'un type de nano-objets à l'autre de part leur forme et l'aspect plus du moins colloïdal de la suspension). Néanmoins, elle présente plusieurs avantages :

- elle est fortement reproductible pour un type de nano-objets donné
- elle peut être facilement utilisée pour connecter à la fois des assemblées ou seulement quelques nano-objets en ajustant la fréquence
- elle s'intègre facilement en boîte à gants sous atmosphère contrôlée
- elle permet d'orienter des nano-objets à fort facteur de forme

La technique de DEP représente donc un moyen simple et efficace d'intégrer des nano-objets à l'intérieur de dispositifs destinés aux mesures des propriétés de magnéto-transport.

Perspectives :

Les dépôts obtenus par DEP sur les gaps d'électrodes G2 et G3 (voir figure 4.29) grâce à une fréquence de 1 MHz sont extrêmement motivants. En effet, cela laisse espérer sous peu la maîtrise en routine de l'immobilisation de seulement quelques nano-objets, dont les gammes de résistances sans recuit permettraient des études de magnéto-transport jusqu'à très basse température et de maximiser les amplitudes de TMR mesurées.

Bibliographie : 2ème Partie Chapitre 4

[33] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. « Synthesis and characterization of monodisperse nano crystals and close-packed nanocrystal assemblies ». Dans : *Annual Review of Materials Science* 30.1 (2000), page(s): 545–610. URL : http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.30.1.545 (cf. p. XVI, 136, 234, 377).

[54] Aurelian Rotaru et al. « Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials ». Dans : *Chem. Commun.* 48 (35 2012), page(s): 4163–4165. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30528C (cf. p. XVII, 113, 114, 248, 340, 345, 410).

[57] Celine Etrillard et al. « Photoconduction in $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4), H_2O$ nanocrystals ». Dans : *Chem. Commun.* 47 (34 2011), page(s): 9663–9665. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CC11441G (cf. p. XVII, 113, 253, 254).

[83] Luis Pena et al. « Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (42 2011), page(s): 16973–16977. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM11647A (cf. p. 6, 13, 62, 235).

[85] F. X. Redl et al. « Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots ». Dans : *Nature* 423.6943 (juin 2003), page(s): 968–971. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature01702 (cf. p. 6, 230).

[109] Hanbin Wang et al. « Deposition and characterization of large-scale FePt nanoparticle monolayers on SiO2 Si surface ». Dans : *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), page(s): 1509 –1513. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897209007944 (cf. p. 13, 14, 63–65, 211).

[111] Aaron C. Johnston-Peck, Junwei Wang et Joseph B. Tracy. « Formation and Grain Analysis of Spin-Cast Magnetic Nanoparticle Monolayers ». Dans : *Langmuir* 27.8 (2011), page(s): 5040–5046. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la200005q (cf. p. 13, 65, 229).

[137] Matthias Pauly et al. « Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (40 2011), page(s): 16018–16027. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12012C (cf. p. 17, 29–31, 216, 235).

[152] M.H. Kim, S.H. Im et O O. Park. « Rapid Fabrication of Two- and Three-Dimensional Colloidal Crystal Films via Confined Convective Assembly ». Dans : *Advanced Functional Materials* 15.8 (2005), page(s): 1329–1335. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400602 (cf. p. 19, 20, 199).

[155] Zhong-Ze Gu, Akira Fujishima et Osamu Sato. « Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness ». Dans : *Chemistry of Materials* 14.2 (2002), page(s): 760–765. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0108435 (cf. p. 19, 62, 198).

[156] Richard D. Tilley et Satoshi Saito. « Preparation of Large Scale Monolayers of Gold Nanoparticles on Modified Silicon Substrates Using a Controlled Pulling Method ». Dans : *Langmuir* 19.12 (2003), page(s): 5115–5120. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la026993r (cf. p. 19, 20, 217).

[161] Chang-Woo Kwon et al. « The effect of excess surfactants on the adsorption of iron oxide nanoparticles during a dip-coating process ». Dans : *Journal of Nanoparticle Research* 11 (4 2009). 10.1007/s11051-008-9451-7, page(s): 831–839. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9451-7 (cf. p. 20, 64, 65, 211, 369, 384).

[162] T.-S. Yoon et al. « Single and Multiple-Step Dip-Coating of Colloidal Maghemite ($Y-Fe_2O_3$) Nanoparticles onto Si, Si_3N_4, and SiO_2 Substrates ». Dans : *Advanced Functional Materials* 14.11 (2004), page(s): 1062–1068. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200305088 (cf. p. 21, 62, 211).

[165] Maryna I. Bodnarchuk et al. « Large-Area Ordered Superlattices from Magnetic Wüstite/Cobalt Ferrite Core/Shell Nanocrystals by Doctor Blade Casting ». Dans : *ACS Nano* 4.1 (2010). PMID : 20028102, page(s): 423–431. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn901284f (cf. p. 22, 23, 64, 65, 211, 229).

[166] Stefan Pichler et al. « Evaluation of Ordering in Single-Component and Binary Nanocrystal Superlattices by Analysis of Their Autocorrelation Functions ». Dans : *ACS Nano* 5.3 (2011), page(s): 1703–1712. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn200265e (cf. p. 22–24, 230).

[171] Maël Le Berre, Yong Chen et Damien Baigl. « From Convective Assembly to Landau-Levich Deposition of Multilayered Phospholipid Films of Controlled Thickness ». Dans : *Langmuir* 25.5 (2009), page(s): 2554–2557. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la803646e (cf. p. 23, 204).

[191] Benoît P. Pichon et al. « 2D Assembling of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Promoted by SAMs Used as Well-Addressed Surfaces ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.19 (2010), page(s): 9041–9048. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp101872u (cf. p. 28–30, 216, 235).

[192] Andrew C. C. Yu et al. « Fabrication of monodispersive FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates ». Dans : *Applied Physics Letters* 82.24 (2003), page(s): 4352–4354. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/82/4352/1 (cf. p. 28, 29, 219).

[211] Charles-André Fustin et al. « Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces ». Dans : *Langmuir* 20.21 (2004), page(s): 9114–9123. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0489413 (cf. p. 35, 63, 199).

[216] Oktay Yildirim et al. « Monolayer-directed Assembly and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles on Patterned Aluminum Oxide ». Dans : *International Journal of Molecular Sciences* 11.3 (2010), page(s): 1162–1179. URL : http://www.mdpi.com/1422-0067/11/3/1162 (cf. p. 35, 219).

[273] Yaling Liu et al. « Dielectrophoretic Assembly of Nanowires ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.29 (2006), page(s): 14098–14106. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp061367e (cf. p. 47, 53, 56, 252, 253).

[287] Waqqar Ahmed et al. « Quantitative Analysis of Gold Nanorod Alignment after Electric Field-Assisted Deposition ». Dans : *Nano Letters* 9.11 (2009). PMID : 19719154, page(s): 3786–3794. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl901968e (cf. p. 51, 56, 249).

[310] Erik M. Freer et al. « High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis ». Dans : *Nat Nano* 5.7 (juil. 2010), page(s): 525–530. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.106 (cf. p. 57, 58, 247).

[320] Aravind Vijayaraghavan et al. « Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices ». Dans : *Nano Letters* 7.6 (2007), page(s): 1556–1560. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0703727 (cf. p. 58, 247).

[327] David Grosso. « How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation ». Dans : *J. Mater. Chem.* 21 (43 2011), page(s): 17033–17038. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1JM12837J (cf. p. 59, 60, 191).

[333] Matthew A. Ray, Hyungsoo Kim et Li Jia. « Dynamic Self-Assembly of Polymer Colloids To Form Linear Patterns ». Dans : *Langmuir* 21.11 (2005), page(s): 4786–4789. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la050165r (cf. p. 59, 61, 216).

[337] Satoshi Watanabe et al. « Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly ». Dans : *Langmuir* 25.13 (2009). PMID : 19492788, page(s): 7287–7295. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la900315h (cf. p. 59–62, 198, 199, 205, 212).

[348] Moniraj Ghosh, Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. « Spontaneous Pattern Formation by Dip Coating of Colloidal Suspensions on Homogeneous Surfaces ». Dans : *Langmuir* 23.4 (2007), page(s): 2180–2183. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la062150e (cf. p. 61, 205).

[349] J. Alex Lee et al. « Geometric Model Describing the Banded Morphology of Particle Films Formed by Convective Assembly ». Dans : *ChemPhysChem* 10.12 (2009), page(s): 2116–2122. URL : http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200900127 (cf. p. 61, 205).

[352] Laurent Malaquin et al. « Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly ». Dans : *Langmuir* 23.23 (2007), page(s): 11513–11521. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la700852c (cf. p. 61, 63, 216).

[362] Víctor Canalejas-Tejero et al. « Qualitative and Quantitative Analysis of Crystallographic Defects Present in 2D Colloidal Sphere Arrays ». Dans : *Langmuir* 28.1 (2012), page(s): 161–167. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la203160d (cf. p. 65, 229).

[364] Yadong Yin et A. Paul Alivisatos. « Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface ». Dans : *Nature* 437.7059 (sept. 2005), page(s): 664–670. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nature04165 (cf. p. 65, 211).

[457] R P Tan et al. « Numerical simulations of collective magnetic properties and magnetoresistance in 2D ferromagnetic nanoparticle arrays ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.16 (2010), page(s): 165002. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=16/a=165002 (cf. p. 132, 224, 311).

[494] I.M Smallwood. « Handbook of Organic Solvents Halsted Press ». Dans : *New York* (1996), page(s): 178 (cf. p. 191).

[495] Cécile Monteux et François Lequeux. « Packing and Sorting Colloids at the Contact Line of a Drying Drop ». Dans : *Langmuir* 27.6 (2011), page(s): 2917–2922. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la104055j (cf. p. 197).

[496] Pamela C. Ohara et al. « Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 75 (19 1995), page(s): 3466–3469. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.3466 (cf. p. 197, 202).

[497] *WSxM*. URL : http://www.nanotec.es/products/wsxm/index.php (cf. p. 197, 202).

[498] G. JING et al. « Drying of Colloidal Suspensions and Polymer Solutions near the Contact Line : Deposit Thickness at Low Capillary Number ». Dans : *Langmuir* 26.4 (2010). PMID : 19839602, page(s): 2288–2293. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9027223 (cf. p. 204).

[499] Woon-kie PAIK et al. « Adsorption of Carboxylic Acids on Gold by Anodic Reaction ». Dans : *Langmuir* 19.10 (2003), page(s): 4211–4216. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la026836s (cf. p. 210).

[500] Chuanjing XU et al. « Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 6. In-situ FT-IR external reflectance spectroscopy of monolayer adsorption and reaction chemistry ». Dans : *Analytical Chemistry* 65.15 (1993), page(s): 2102–2107. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00063a029 (cf. p. 210).

[501] L.T. ZHURAVLEV. « The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model ». Dans : *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects* 173.Issues 1-3 (2000), page(s): 1 –38. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700005562 (cf. p. 210).

[502] Matthew R. LINFORD et Christopher E. D. CHIDSEY. « Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 115.26 (1993), page(s): 12631–12632. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00079a071 (cf. p. 210).

[503] Yazan HUSSAIN, Jacqueline KRIM et Christine GRANT. « OTS adsorption : A dynamic QCM study ». Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 262.1-3 (2005), page(s): 81 –86. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705002232 (cf. p. 210).

[504] RASBAND. « Rasband, W.S., 1997. ImageJ, U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA ». Dans : (1997). URL : http://rsb.info.nih.gov/ij/ (cf. p. 214, 218, 219, 221, 222, 225–229).

[505] Steffen ONCLIN, Bart Jan RAVOO et David N. REINHOUDT. « Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 44.39 (2005), page(s): 6282–6304. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200500633 (cf. p. 214).

[506] Bertrand Faure, German Salazar-Alvarez et Lennart Bergström. « Hamaker Constants of Iron Oxide Nanoparticles ». Dans : *Langmuir* 27.14 (2011), page(s): 8659–8664. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la201387d (cf. p. 217, 229).

[507] Michael Giersig et Michael Hilgendorff. « Magnetic Nanoparticle Superstructures ». Dans : *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005.18 (2005), page(s): 3571–3583. URL : http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200500497 (cf. p. 218).

[508] J. A. M. Sondag-Huethorst et L. G. J. Fokkink. « Potential-dependent wetting of octadecanethiol-modified polycrystalline gold electrodes ». Dans : *Langmuir* 8.10 (1992), page(s): 2560–2566. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00046a033 (cf. p. 220).

[509] Adam F. Gross et al. « Controlling Magnetic Coupling between Cobalt Nanoparticles through Nanoscale Confinement in Hexagonal Mesoporous Silica ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 107.23 (2003), page(s): 5475–5482. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp034240n (cf. p. 224).

[510] Kyle J. M. Bishop et al. « Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly ». Dans : *Small* 5.14 (2009), page(s): 1600–1630. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900358 (cf. p. 229, 368, 370, 372, 373, 375–377).

[511] Zhang Jiang et al. « Capturing the Crystalline Phase of Two-Dimensional Nanocrystal Superlattices in Action ». Dans : *Nano Letters* 10.3 (2010). PMID : 20121062, page(s): 799–803. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9029048 (cf. p. 230).

[512] Emilie Klecha et al. « 2D silver nanocrystal ordering modulated by various substrates and revealed using oxygen plasma treatment ». Dans : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (7 2011), page(s): 2953–2962. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C0CP01237H (cf. p. 234).

[513] Sébastien Moulinet. « Rugositée et dynamique d'une ligne de contact sur un substrat désordonnée ». Thèse de doct. Université de Paris Diderot, 2003 (cf. p. 234).

[514] Nisha Shukla et al. « FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 266.1-2 (2003), page(s): 178 –184. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303004694 (cf. p. 235).

[515] Yang Li, Mohammad Afzaal et Paul O'Brien. « The synthesis of amine-capped magnetic (Fe, Mn, Co, Ni) oxide nanocrystals and their surface modification for aqueous dispersibility ». Dans : *J. Mater. Chem.* 16 (22 2006), page(s): 2175–2180. URL : http://dx.doi.org/10.1039/B517351E (cf. p. 235).

[516] URL : http://www.pdesolutions.com (cf. p. 250–253).

Troisième partie

Propriétés de magnéto-transport d'assemblées de nanoparticules magnétiques

Ce chapitre présente la synthèse des principaux résultats obtenus durant ces trois années. Dans un premier temps, nous avons repris les études sur le système **FeCo**. La synthèse de ces composés initialement développée par C. Desvaux, a été reprise par L.M. Lacroix afin de la rendre plus reproductible et mieux maitrisée. Dans le but d'identifier l'origine des effets et de les comprendre, nous avons tenté de reproduire les résultats obtenus par R. P. Tan à la fois lorsque le dépôt est sous forme d'assemblée (synthèse "S33" et nommé P33 par la suite) ou sous forme de super-cristal (synthèse "S29" nommé SC29 dans la suite). Si nous avons reproduits partiellement les résultats obtenus par R.P. Tan, ce système s'est révélé trop complexe, et insuffisamment maîtrisé pour réellement avancer. Nous nous sommes donc orientés vers des systèmes à priori plus simples car monométallique, où il est possible de moduler plus facilement la chimie de surface. Dans ce sens, nous avons d'abord étudié des réseaux de nanoparticules de **Co** synthétisée via une méthode polyols. Ces nanoparticules, plus monodisperses en taille et nettement moins sensibles à l'air, nous ont permis de faire des échanges de molécules de surface et de moduler ainsi la conductivité. Cependant le système s'est révélé décevant du point de vue des propriétés de magnétorésistance. C'est finalement les études sur des réseaux de nanoparticules de Fer métallique qui nous ont permis réellement d'atteindre notre objectif. L'étude de plusieurs systèmes optimisés de nanoparticules de **Fe** stabilisées par différents jeux de ligands différents (acide et/ou amine) mais élaborés à partir d'un même précurseur de **Fe** dont les résidus de décomposition sont à priori moins "agressifs" du point de vue chimique et vis à vis du magnétisme nous a permis d'étudier de manière claire l'influence de la nature du précurseur et de la chimie de surface sur les effets de magnétorésistance à champ fort et champ faible. Cela nous a permis d'identifier les raisons probables pour lesquelles les systèmes de **FeCo** ou de **Co** ne présentaient pas les propriétés de magnétorésistance tunnel visés. Nous avons également démontré pour la première fois la possibilité d'adresser des nanoparticules métalliques élaborés par voie chimique de manière individuelle en s'appuyant notamment sur les outils d'intégration développés au sein de l'équipe "nanomagnétisme" du LPCNO et la technique de nano-indentation développée à l'UMR Thales CNRS. Enfin, nous avons également mis à profit notre expérience pour une première étude du transport électronique dans des réseaux de nano-objets de complexe à transition de spin. Au final, cela nous permet d'ouvrir des perspectives pour une spintronique par "voie chimique", et d'établir un cahier des charges pour l'élaboration chimique de nanoparticules métalliques optimisées.

Chapitre 5

Etude du système FeCo stabilisées par des mélanges d'acide carboxylique et d'amine

5.1 Synthèse et propriétés structurales

La synthèse de nanoparticules de **FeCo** a été prise en charge par Lise-Marie Lacroix. Partant du travail de Céline Desvaux et B. Chaudret, elle a repris les investigations afin de fiabiliser et comprendre les mécanismes de synthèses, et éliminer les facteurs de non reproductibilité. Dans le nouveau protocole, le toluène qui était le solvant utilisé jusqu'alors, a été remplacé par le mésitylène (doté d'un point d'ébullition plus élevé) afin d'éviter toute surpression et donc risque d'explosion durant la synthèse. De plus, la première réaction du précurseur de **Co** avec les ligands, effectuée en phase solide habituellement, a été remplacée par une réaction en phase liquide. En effet, un mélange en phase solide peut être une source de non reproductibilité à cause d'une surface de réaction variable, a fortiori lorsque la température ambiante est soumise à de forts écarts en température durant l'année comme c'est le cas au laboratoire. Cette non reproductibilité peut être renforcée par des ligands comme l'**OA** qui peuvent devenir partiellement solide lorsqu'il fait froid ou liquide un jour de forte chaleur.
Le protocole de synthèse qui permet d'obtenir des nanoparticules de **FeCo**, consiste à décomposer sous 3 bars de pression de dihydrogène et une température de 150 °C, un précurseur de **Fe** (2 équivalents de Fer pentacarbonyle $Fe(CO)_5$) et de **Co** (1 équivalent de cyclooctadiène-cyclooctényle $Co(\eta^3 - C_8H_{13})(\eta^4 - C_8H_{12})$) en présence d'une même chaîne aminée, l'**HDA** et de deux acides carboxyliques (1 équivalent **OA** + 1 équivalent **SA**). Les clichés de **MET** pris en fin de synthèse mettent en évidence le caractère bimodal et polydisperse de la distribution en taille (voir figure 5.1). Les deux populations de nanoparticules extraites après un fit gaussien des statistiques des diamètres, effectuées sur un grand nombre de mesures, sont centrées sur 25.9 ± 10.4 nm et 16.9 ± 3.55 nm.

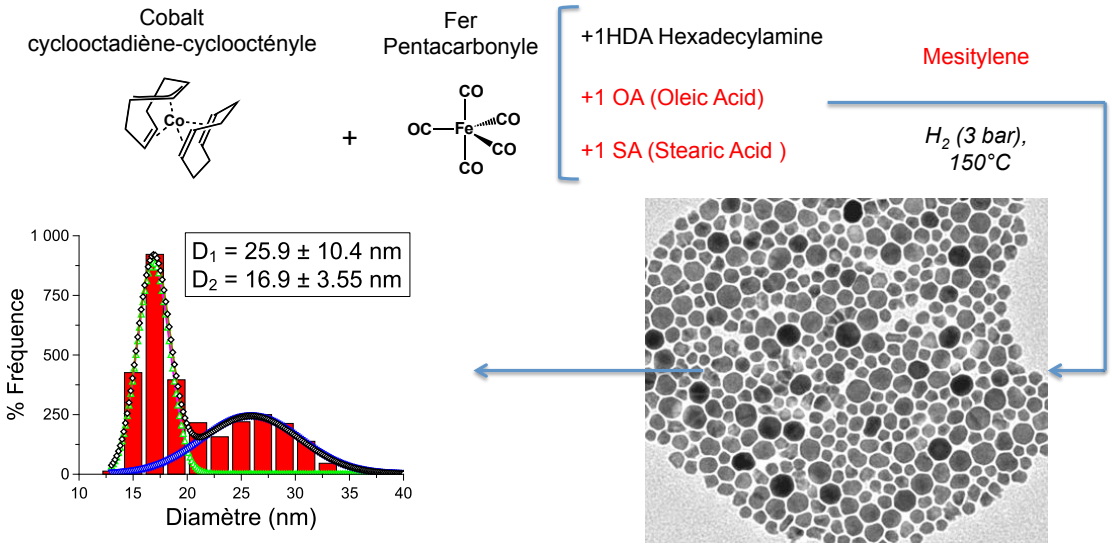


FIGURE 5.1 – *Description des mécanismes permettant la synthèse de nanoparicules de* ***FeCo****. La synthèse polydisperse donne lieu à des nanoparticules avec un coeur de* ***Co*** *et une coquille de* ***Fe*** *dont la distribution de taille est centrée sur 25.9 ± 10.4 nm et 16.9 ± 3.55 nm.*

A ce jour, grâce au nouveau protocole, l'utilisation du système de ligands 1 **OA** /1 **SA** / 1 **HDA** a conduit pour plus de 34 synthèses à des nanoparticules présentant une distribution en taille similaire à celle de la figure 5.1. Les études par microanalyse permettent de déterminer la composition métallique finale à $Fe_{20}Co_{80}$, très différente du rapport initial (soit 2/3 de **Fe** pour 1/3 de Co)

Les nanoparticules issues de la synthèse "S29", utilisées pour les mesures de magnétotransport présentées dans la suite, ont été observées par différentes techniques de microscopie dont les clichés sont regroupés sur la figure 5.2. Un super-cristal a été brisé en plusieurs morceaux sur un scotch carbone puis observé en **MEB** (voir figure 5.2 **a)**). Ces clichés montrent l'absence d'organisation des nanoparticules sur de longues échelles. Cela peur s'expliquer par la forte distribution en taille des nanoparticules. Des clichés de microscopie en mode de **STEM**, révèlent grâce une analyse **EELS**, une structuration des nanoparticules en coeur/coquille. Le coeur est composé de **Co** alors que la surface présente une fine couche de **Fe** (voir figure 5.2). Enfin, des observations de microscopie en mode **HAADF** ont mis en évidence le caractère polycristallin de ces nanoparticules (voir figure 5.2 **c)**, **d)**). Il est important de noter que ces deux caractéristiques diffèrent de celles des nanoparticules obtenues avec l'ancien protocole. En effet, les nanoparticules semblaient amorphes, avec une structuration de type oignon (**Co**/**Fe**/**Co**). Des mesures de diffraction des rayons X montre une cristallisation du **Co** dans la phase ϵ qui peut être attribué à une carburation à coeur au cours de la synthèse.

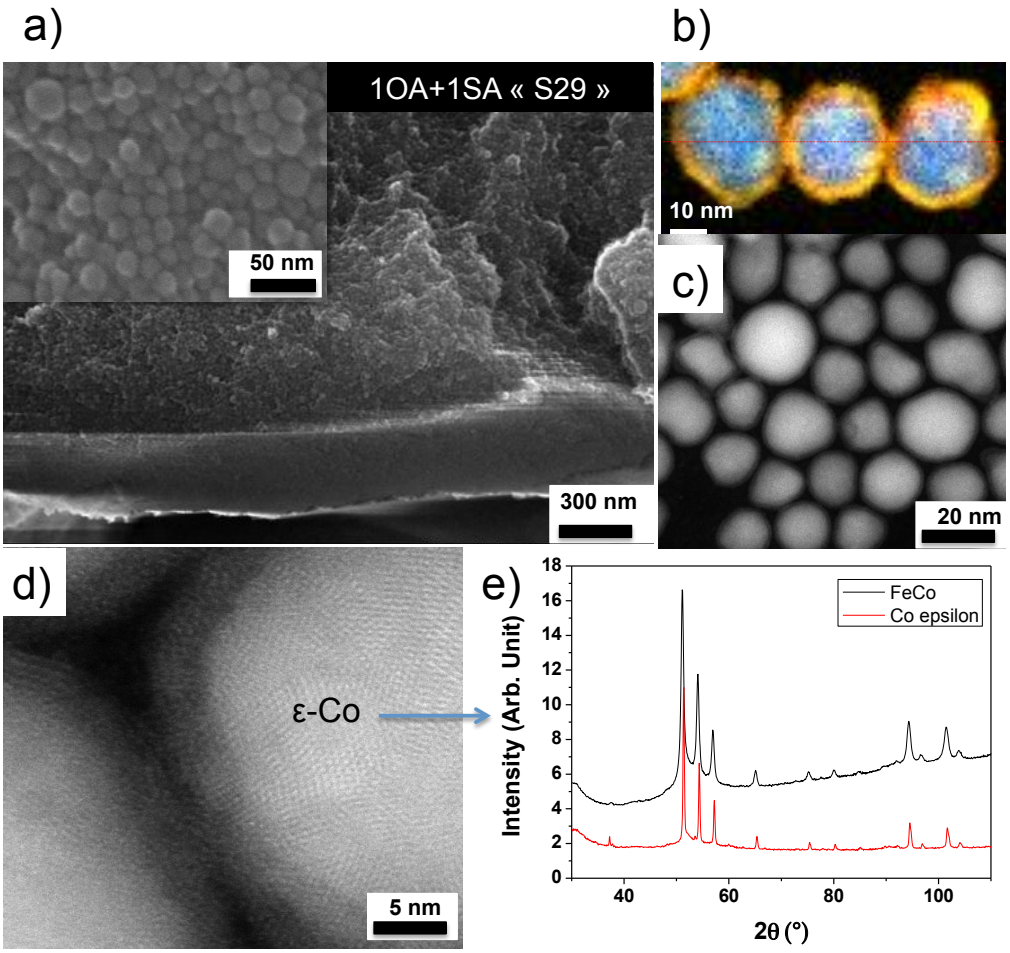


FIGURE 5.2 – *Etude structurale de la synthèse de nanoparticules de (**FeCo** avec 1 **OA** /1 **SA** / 1 **HDA**).*
***a)** Cliché de **MEB** d'un super-cristal de la synthèse "S29", identique à celui qui a été mesuré en magnéto-transport. En insert une vue rapprochée des nanoparticules. **b)** Cliché pris en mode **STEM** avec une analyse **EELS** qui révèle une structure des nanoparticules de type coeur de **Co**/coquille de **Fe**. **c)**, **d)** Clichés de **MET** en mode **HAADF** mettant en évidence la structure polycristalline des nanoparticules. **e)** Diagramme de diffraction X des nanoparticules révélant une structure du cobalt de coeur dans la phase ε. La signature du **Fe** pourrait être masquée par une faible taille des crystallites ainsi que le signal fort du cobalt.*

La figure 5.3 **a)** présente le spectre Mössbauer d'un échantillon représentatif. Celui-ci est très différent des spectres de nanoparticules de **Fe** ou de **FeCo** cristallisées selon les phases du massif. En effet, le spectre est caractéristique de phases carburées, à l'image des échantillons de **FeCo** produits par C. Desvaux. Seule une faible contribution (4 %) semble provenir de **Fe** métallique. Si le précurseur de **Co** ($Co(\eta^3 - C_8H_{13})(\eta^4 - C_8H_{12})$) ne donne que des fragments relativement inertes après décomposition, le précurseur de **Fe**, le $Fe(CO)_5$ libère du CO. Ce dernier peut réagir avec la surface des particules, et conduire à une carburation partielle des particules après décomposition du CO selon un

mécanisme de Fischer-Tropsch. De plus, outre les ligands (**HDA**, **OA** et **SA**) la surface des nanoparticules peut être partiellement couverte de CO, et ainsi conduire à la perte du magnétisme local dans le voisinage proche de telles molécules.
Des mesures **XPS** sensibles à la surface des nanoparticules (entre 5 et 10 nm) ont permis de confirmer d'une part, à l'instar des analyses en **EELS** précédemment présentées, la présence d'un fine couche de **Fe** à la surface (oxydée lors du transfert de l'échantillon dans le sas de l'**XPS**, voir figure 5.3 **b)** et d)) avec un coeur de **Co** (non oxydé, voir figure 5.3 **b)** et **e)**). Fait intéressant, l'**XPS** révèle la présence de carboxylates à la surface des nanoparticules (voir figure 5.3 **b) c)**) attendus dans ce système, compte tenu de l'ajout d'acides carboxyliques durant la synthèse et de leur affinité avec la surface des nanoparticules.

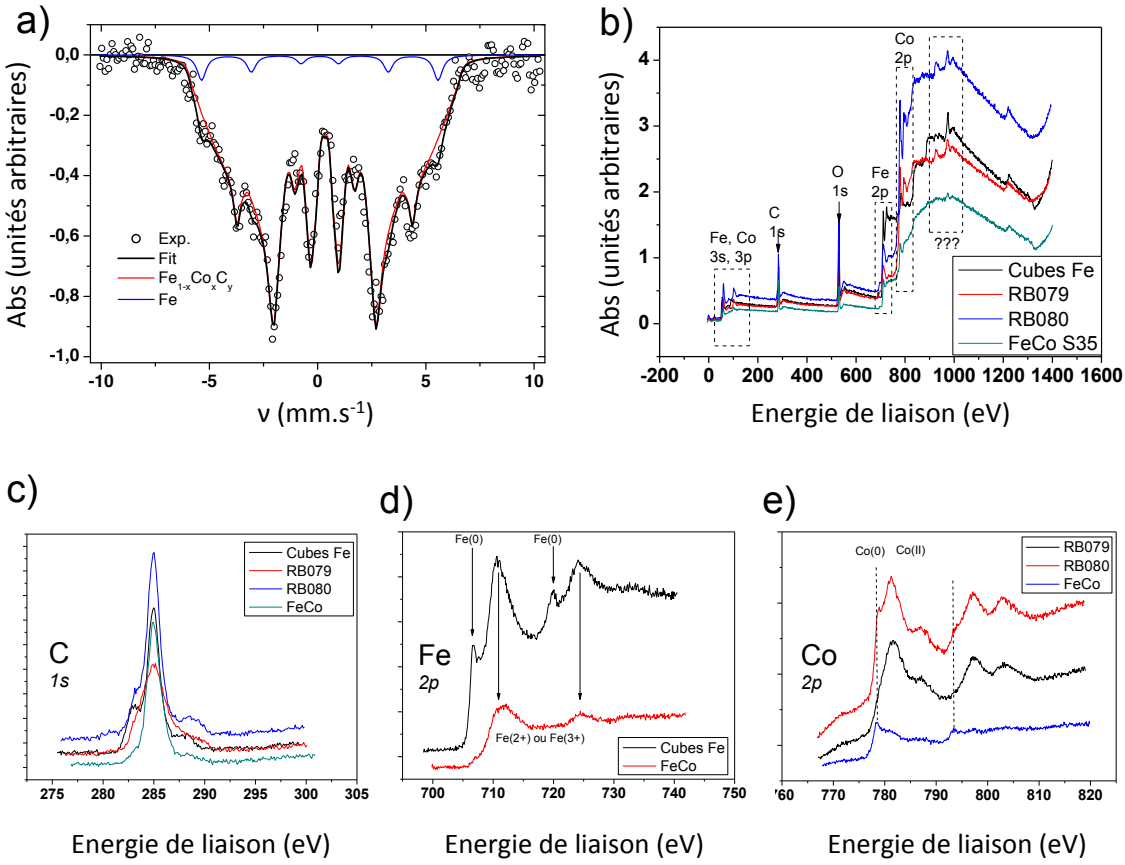


FIGURE 5.3 – *Etudes structurale et de surface de la synthèse de nanoparticules de (**FeCo** avec 1 **OA** /1 **SA** / 1 **HDA**).*
***a)** Spectre Mössbauer d'un échantillon représentatif. Ce dernier est caractéristique de phases carburées et suit une stochiométrie en $Fe_{1-x}Co_xC_y$.*
*Le spectre **XPS** **b)-d)** obtenus sur un échantillon de nanoparticules (issues de la synthèse S35) déposées sur une surface solide est superposé à des spectres de références pour comparaison.*
***b)** Spectre **XPS** obtenu via un balayage rapide en énergie. On notera que l'échantillon s'oxyde lors du transfert dans le sas de transfert. **c)** Spectre resserré dans la région C_{1s}. **c)** Spectre resserré dans la région C_{1s} montrant la présence de carboxylates à la surface des nanoparticules. **d)** Spectre resserré dans la région Fe_{2p} qui sous entend la présence d'oxyde de **Fe** à la surface des nanoparticules. **e)** Spectre resserré dans la région Co_{2p} indiquant que le coeur des nanoparticules de **FeCo** n'est pas oxydé.*

5.2 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques sur une poudre de la synthèse S29, mettent en évidence une aimantation à saturation (Ms) égale en moyenne à $\sim$ 140 $A.m^2.kg^{-1}$ (voir figure 5.4 **a)**), très faible en comparaison au massif $\sim$ 240 $A.m^2.kg^{-1}$. L'évolution du champ coercitif en fonction de la température entre 2 et 200 K est résumée sur la figure 5.4 **b)**. L'absence de décalage des cycles d'aimantation à 2 K après refroidissement sous champ et à champ nul (voir annexe A.16) confirme l'absence de couche antiferromagnétique ou ferrimagnétique

dûe à un oxyde. Elles confirment le caractère métallique des nanoparticules après synthèse. L'aimantation à saturation est faible en comparaison du massif et similaire à celles mesurées auparavant sur les synthèses étudiées dans le cadre de la thèse de R.P. Tan. La faible aimantation est dûe à la présence probable de carbone au sein de la particule et de CO sur la surface. Cette dernière peut conduire à une couche de surface morte du point de vue magnétique. Les travaux de R.P. Tan avaient montré un changement de régime dans le comportement de la MR à la température de 1.8 K. Une hypothèse était la présence d'impuretés magnétique sur la surface ou la barrière, avec à T = 1.8 K, la transition d'un régime paramagnétique à bloqué. Pour essayer de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures d'aimantation **SQuID** sur un échantillon de poudre "S29" à très basses températures entre 80 mK et 4.2 K. Ces mesures, réalisées grâce à une collaboration avec Duncan Maude du LNCMI-G (laboratoire des champs magnétiques pulsés de Grenoble), sont présentées sur la figure 5.4 **c)** et **d)**. Les cycles d'hystérésis (f) ainsi que la variation de l'aimantation au delà de la saturation des nanoparticules en température (**d)**) n'ont révélés aucune anomalie particulière tant sur le plan des mécanismes de retournement ou l'apparition/disparition d'une quelconque contribution paramagnétique.

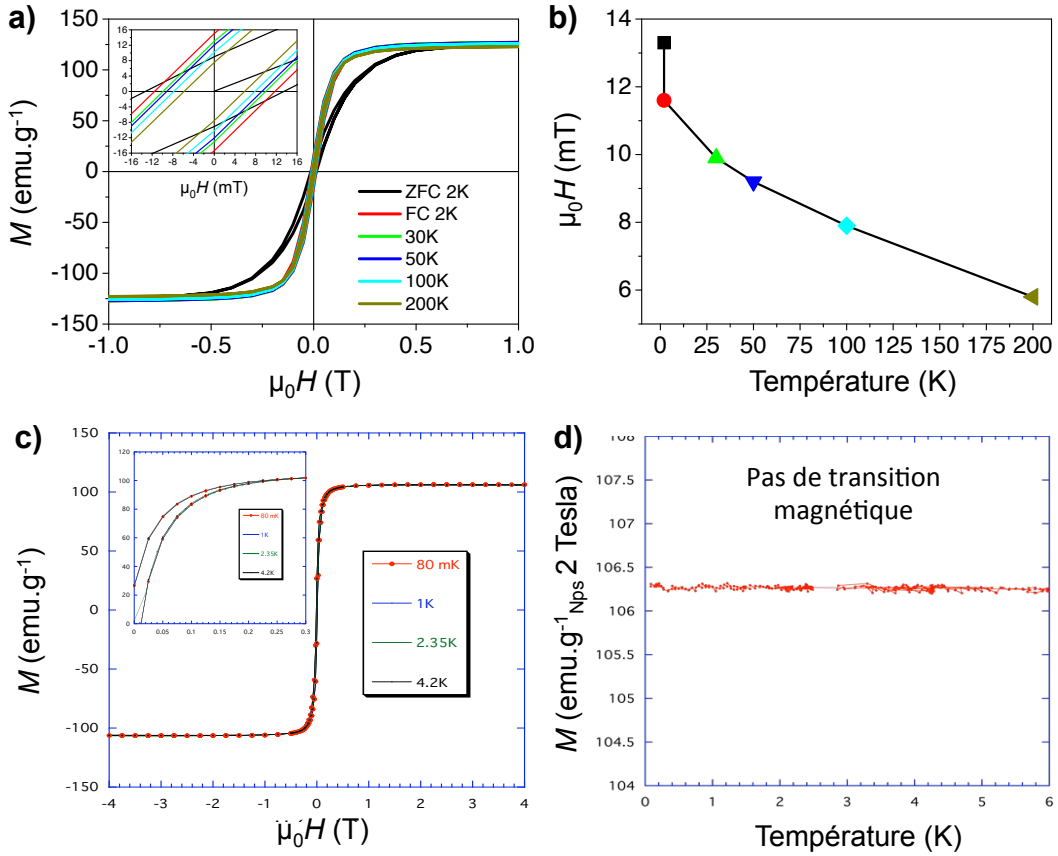


FIGURE 5.4 – *Propriétés magnétiques des nanoparticules de (**FeCo** 1 **OA** /1 **SA** / 1 **HDA**). **a)** Cycles d'hystérésis à différentes températures, mesurés sur de la poudre "S29". En insert une vue rapprochée des champs coercitifs et de l'aimantation rémanente. **b)** Résumé de l'évolution du champ coercitif de la poudre "S29" en fonction de la température. **c)** Cycles d'hystérésis à très basses températures, mesurés sur de la poudre "S29". **d)** Suivi de l'aimantation pour un champ magnétique statique de 2 T en fonction de la température.*

5.3 Mesures de magnéto-transport

Avant toute chose, on notera que, de manière singulière, la résistance du super-cristal SC29 n'a cessé d'évoluer durant les deux semaines où nous l'avons étudié. Nous ferons référence dans la suite au jour de mesure en les numérotant de d0 à d14. L'étude des caractéristiques I (V) et leurs ajustement à basse température sont représentés sur la figure 5.5 respectivement en **a)** et **b)** pour les supercristaux et le peigne. Dans les deux cas, les I (V) sont linéaires pour des températures proches de 300 K et deviennent non linéaires à basse température avec l'apparition progressive du blocage de Coulomb. L'équation de Middleton et Wingreen [398] dans des réseaux de nanoparticules (I$\sim (V/V_{th}-1)^{\zeta}$) donne les meilleurs ajustements des caractéristiques I (V) pour des valeurs de ζ égales à 3.77 ± 0.06 et $V_{th} = 16 \pm 1.3$ V pour SC29 en **a)**. Dans le cas de P33 les meilleurs ajustements

sont obtenus pour des valeurs de ζ égales à $\zeta = 1.63 \pm 0.05$ et $V_{th} = 0.6 \pm 0.03$ V pour P33 en **b)**. Les courbes de variation de la résistance en fonction de la température (R (T)) des échantillons SC29 et P33, mesurées pour de faibles tensions de polarisation, montrent un comportement suivant l'équation décrivant les R (T) dans le régime de blocage de Coulomb [396] :

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

Nous présentons les résistances des échantillons sur la figure 5.5 **c)** directement tracées en fonction de $T^{-\alpha}$, où $\alpha = 2/3$ a donné le meilleur ajustement linéaire. On notera que la résistance de fuite de notre système de mesure nous limite habituellement à un courant de l'ordre du picoampère. La tension appliquée étant de 1 V, les résistances mesurées au dessus de 10^{12} Ω ne peuvent plus être attribuées au transport électronique à travers les nanoparticules. La valeur du coefficient directeur, extraite par un fit linéaire, permet de remonter à l'énergie d'activation T_0 grâce à la relation $T_0 = exp\,[ln(coeff\ directeur)/\alpha]$. Des énergies d'activation ont été trouvées égales à 186 K pour SC29 (pour d1) et 108 K pour P33. On notera qu'à l'instar de la résistance du super-cristal, T_0 a évolué au cours des mesures : d'une valeur de 186 K pour d1 jusqu'à 114.6 K pour d11.

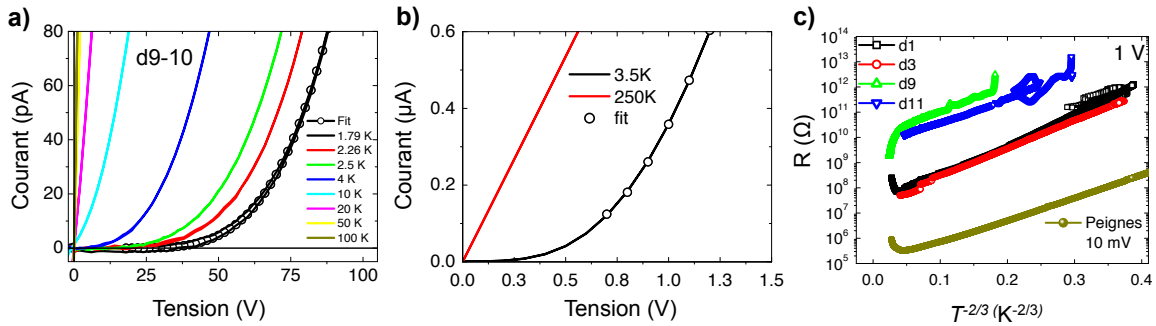


FIGURE 5.5 – *Propriétés de transport électronique des nanoparticules de (**FeCo** 1 **OA** /1 **SA** / 1 **HDA**).*
***a)** Caractéristiques I (V) de l'échantillon SC29 mesurées sur deux jours (d9-d10) pour différentes températures. Un ajustement a été trouvé sur la caractéristique à basse température (1.79 K) pour $\zeta = 3.77 \pm 0.06$ et $V_{th} = 16 \pm 1.3$ V. **b)** Caractéristiques I (V) de l'échantillon P33 pour différentes températures. Un ajustement a été trouvé sur la caractéristique à basse température (3.5 K) pour $\zeta = 1.63 \pm 0.05$ et $V_{th} = 0.6 \pm 0.03$ V. **c)** Tracés de Ln(R) en fonction de $T^{-2/3}$ mesurée pour une tension similaire de 1 V aux bornes de SC29 sur quatre jours différents (d1, d3, d9 et d11), et pour une tension de 10 mv aux bornes de P33.*

Nous présentons à présent les mesures de magnéto-transport des deux échantillons.

Pour la suite nous définirons l'amplitude de la MR comme :

$$MR = \left[\frac{R(0) - R(10\ T)}{R(10\ T)}\right]$$

où R(0) et R(H) représentent respectivement la résistance à champ nul et la résistance de l'échantillon sous un champ magnétique de 10 T. Comme on peut le voir sur la figure 5.6 **a)**, l'échantillon SC29 a présenté un premier type de magnétorésistance pour une température inférieure à 15 K. Lorsque la température diminue, l'amplitude présente un comportement non monotone : elle augmente puis chute brutalement aux alentours d'une température de transition (entre 1.7 et 2 K). La dépendance en tension de la MR à fort champ de l'échantillon SC29, représentée sur la figure 5.6 **b)** est déduite directement des caractéristiques I(V,H) (sous un champ magnétique $\mu_0 H = 10$ T), à partir de la relation [63] :

$$MR(V) = \left[\frac{I(V,\ 10\ T) - I(V,\ 0)}{I(V,\ 0)}\right]$$

Comme attendu, on observe que la MR diminue fortement quand la tension augmente. On notera que l'échantillon P33 s'est montré stable tout au long des mesures et qu'aucun effet à bas champ n'a été mis à jour. De plus, ce dernier à montré une forte valeur de magnétorésistance à fort champ et à basse température à l'instar de l'échantillon P2 mesuré lors de la thèse de R.P.Tan. Un point expérimental déduit d'une caractéristique R(H) mesurée sur cet échantillon (à très basse tension :10 mV)) a été reportée sur cette même figure. On obtient pour T = 3.5 K des amplitudes de MR à fort champ maximales égales à 1300 % et 783 % respectivement pour les échantillons SC29 et P33. On notera que des problèmes cryogéniques nous ont empêché de descendre au dessous de la température de transition et donc de mettre en évidence sa présence supposée pour l'échantillon P33.

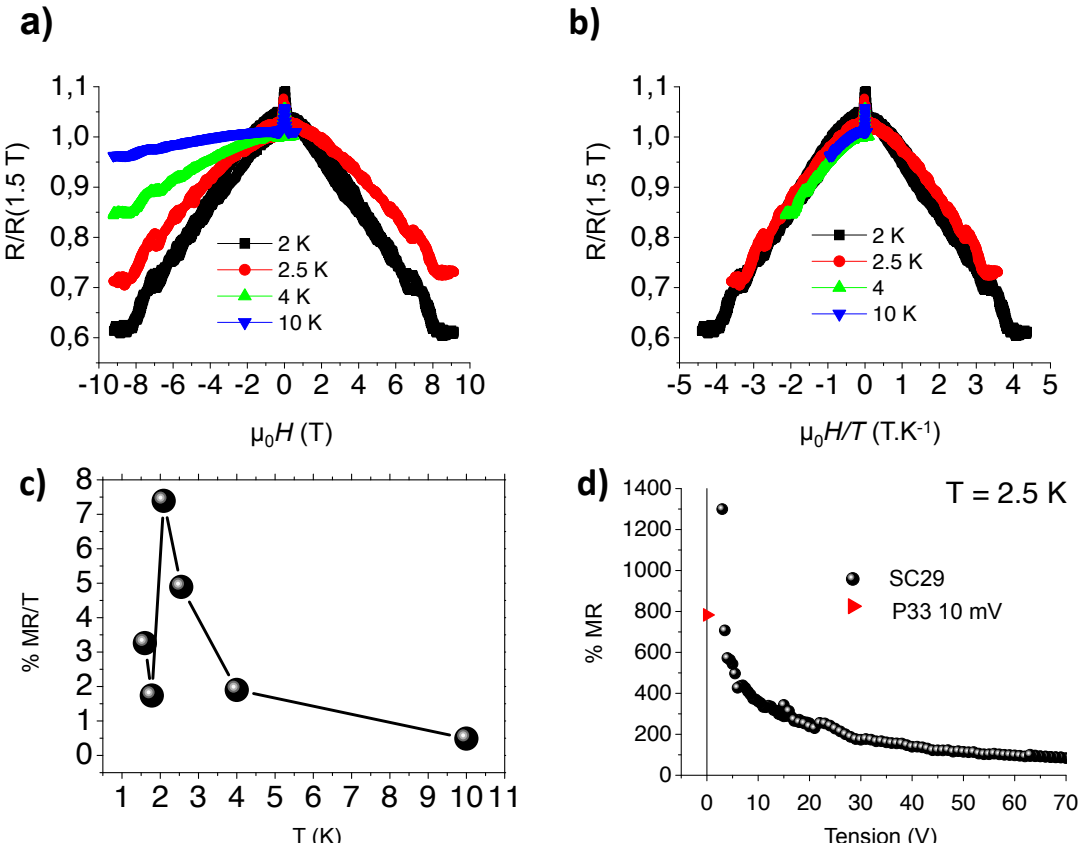


FIGURE 5.6 – *Evolution de la MR à fort champ (10 T) au sein des échantillons SC29 et P33.* ***a)*** *Evolution de la MR à fort champ en fonction de la température pour SC29 pour une tension de 80 V.* ***b)*** *Superposition en H/T des courbes de MR à fort champ (10 T) normalisées par rapport à R(1.5 T) pour une tension de 80 V* ***c)*** *Mise en évidence de la chute brutale de l'amplitde de la MR à très basse température (T ∼ 1.8 K).* ***d)*** *MR(V) déduites des caractéristiques I (V) mesurées sur l'échantillon SC29. Un point de mesure de MR de l'échantillon P33 a été reporté sur la même courbe.*

Le super-cristal SC29 a présenté un effet de MR à température ambiante qui s'apparente à de la TMR classique entre les nanoparticules de **FeCo**, et ce dès le premier jour de mesure (voir la figure 5.7 **a)**). Comme la résistance de l'échantillon n'a cessée d'évoluer durant les deux semaines où nous l'avons étudié, nous avons regroupé et résumé les valeurs de la résistance, de l'amplitude de la MR à 300 K ainsi que le champ coercitif, sur la figure 5.7 **b)**. On remarque que ces trois grandeurs ont augmenté fortement lors des deux semaines de mesures. On notera que les résistances mesurées à 300 K sont déduites des caractéristiques I (V) mesurées à température ambiante entre ± 1 V **c)** et que celle mesurée le dernier jour (d14) présente un caractère non linéaire pour une tension appliquée de ± 30 V (voir **d)**). L'amplitude a quasiment augmenté de deux ordres de grandeur, alors que le champ coercitif a doublé durant les 14 jours de mesures. On notera que les tensions appliquées ont été optimisées au gré de l'évolution de la résistance du super-cristal SC29. Une étude en tension de la MR à faible champ magnétique réalisée

à 200 K (d14) est présentée sur la figure 5.7 **e)**. Elle met en évidence la décroissance de l'amplitude et du champ coercitif (en insert) lorsque la tension augmente. On notera que l'amplitude, pourtant mesurée le même jour, est inférieure à la valeur obtenue pour 300 K. En effet, au bout du 14 jours, on obtient une amplitude d'environ 100 % à température ambiante (voir figure 5.7 **f)**). Nous soulignons par ailleurs que cet effet est resté positif quelles que soient les études en tension ou en température.

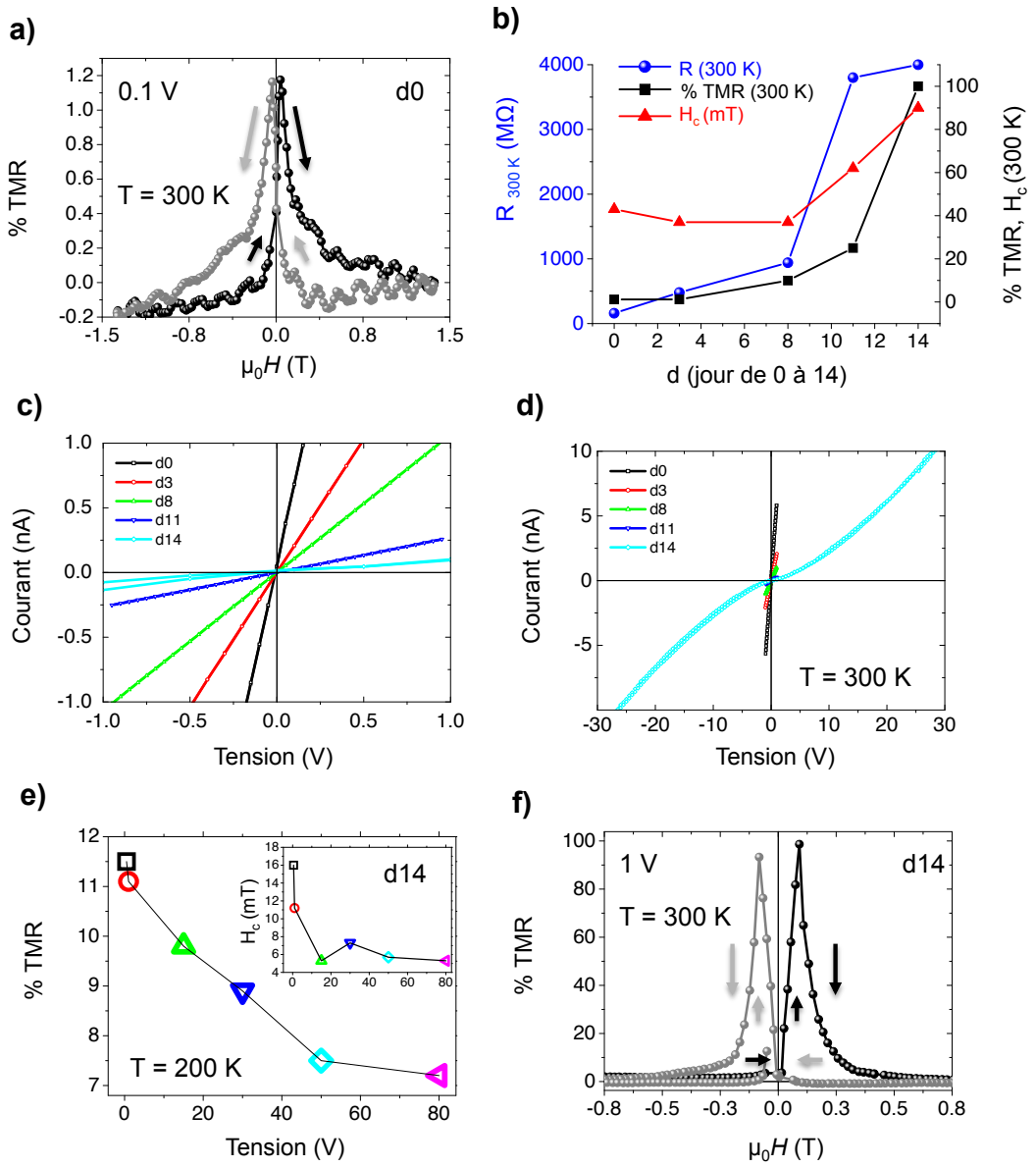


FIGURE 5.7 – *Evolution de l'échantillon SC29 dans le temps.*
a) *Mesure de MR à 300 K obtenue le premier jour de mesure (d0) pour une tension appliquée de 0.1 V.* ***b)*** *Suivi dans le temps (depuis le premier jour de mesure d0 à d14) de la résistance à 300 K (échelle de gauche en bleue), de l'amplitude de la MR en % (échelle de droite) et du champ coercitif (échelle de droite). On notera que les tensions apliquées sont de 0.1 V pour les jours d0, d3, d8 et 1 V pour d11, d14 car la résistance à 300 K a augmenté.* ***c), d)*** *Evolution des caractéristiques I (V) à 300 K entre d0 et d14. On notera que celle mesurée le dernier jour présente une forte non linéarité.* ***e)*** *Dépendance de l'amplitude et du champ coercitif (en insert) de la MR en fonction de la tension pour une température de 200 K.* ***f)*** *Mesure de MR à 300 K obtenue le dernier jour de mesure (d14) pour une tension appliquée de 1 V.*

5.3.1 Analyse et Interprétation des résultats

Les ajustements des caractéristiques I (V) expérimentales mesurées à basse température laissent présager un type de conduction bidimentionnel dans le cas de P33 ($\zeta_{exp} = 1.63$). En effet, cette valeur est très proche de la valeur théorique attendue égale à 5/3 [398] et corrobore les valeurs obtenues durant la thèse de R.P.Tan sur P2 [63]. Pour les supercristaux, le type de conduction semble plutôt 3D [517, 199] ($\zeta_{exp} = 3.77$) en accord avec les valeurs obtenues pour les super-cristaux les plus résistifs (voir échantillons SC2 et SC5 [63]). De même, les valeurs des tensions seuils (V_{th}) mesurées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par R.P.Tan, à la fois pour les peignes et le super-cristal. En effet, nous obtenons pour SC29 une tension seuil égale à $\sim$ 16 V contre $\sim$ 43 V pour SC6 (voir [63]) où une différence de longueur d'un facteur 2.5 entre les deux super-cristaux peut expliquer cet écart. Dans le cas de P33, la tension seuil est exactement égale à la moyenne des tensions seuils du peigne P2 ($\sim$ 0.6 V voir [63]).
Alors que R.P.Tan et coll. ont mis en évidence une dépendance claire de la résistivité selon l'équation des R (T) avec un exposant α=1/2 (caractéristique de systèmes présentant du désordre), dans notre cas, l'exposant le plus adapté est égal à la fois pour SC29 et P33 à $\alpha = 2/3$. Cette même valeur a été précédemment reportée par Zabet et coll. dans des assemblées désordonnées de nanoparticules d'Au [406], qui interprètent cette valeur comme une transition entre le régime de conduction ES-VRH et le régime séquentiel à plus haute température. Plus récemment, Houtepen et coll. ont montré que cet exposant pouvait convenir sur la totalité de la plage de température et ont proposé un modèle, déduit de l'expression de ES-VRH en introduisant un terme de fluctuations de l'énergie dans le temps des états discrets des nano-objets, et permet bien de retrouver $\alpha = 2/3$ [407]. Cette divergence fait l'objet de discussion et les questions qu'elle soulève, comme le rôle exact du désordre dans ces systèmes (structural, de charge, ou de barrière), restent à ce jour ouvertes.
Nous rappelons que les valeurs extraites des ajustements des caractéristiques R (T) sont égales à 186 K et 108 K, correspondant respectivement aux énergies d'activations du supercristal SC29 (d1) et de l'échantillon P33. Cette dernière est reliée aux caractéristiques du réseaux via l'équation [26, 36] :

$$T_0 = \frac{2.8.E_c}{\xi.K_B}, \qquad E_c = \frac{e^2}{2(2.\pi\varepsilon_0.\varepsilon_r.N.r.ln(1+2r/L).\xi)}$$

Comme P33 et SC29 utilisent des nanoparticules qui ont été synthétisées dans les mêmes conditions, nous pouvons raisonnablement considérer que leurs longueurs de localisation (notée ξ) sont communes. Finalement, seul N varie pour les deux échantillons avec des valeurs respectives de 12 pour SC29 (car $\zeta = 3.77$) et 6 pour P33 (car $\zeta = 1.63$). On

obtient donc théoriquement une énergie d'activation pour SC29 deux fois moins élevée que pour P33, ce qui est tout simplement l'inverse de ce que nous obtenons expérimentalement (au second jour de mesure d1). L'inversion des données expérimentales avec la théorie pourrait provenir de la technique de dépôt par diélectrophorèse (DEP) utilisée pour l'élaboration de P33. En effet, la DEP est connue pour optimiser et diminuer le désordre structural (distribution de barrières, tri en taille : attraction des plus grosses) lors de l'auto-assemblage [518, 519, 520], ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'énergie d'activation. Cependant, cette hypothèse n'est pas vérifiable à l'heure actuelle en l'absence de clichés de **MET** en vue transverse de l'échantillon P33.

Les mesures de magnéto-transport ont confirmé la présence de la transition située à 1.8 K pour SC29. En effet, l'amplitude de la MR à fort champ augmente très fortement au dessus de cette température puis chute brutalement. Les amplitudes très élevées qui ont été obtenues ($\sim$ 1300 % et 800 % respectivement pour SC29 et P33) sont en bon accord avec les résultats précédemment observés [61] ainsi que la dépendance en H/T qui suit une fonction de Langevin. Nous pouvons donc conclure que l'effet atypique de MR à fort champ a été reproduit. Même si l'origine de la transition reste à ce jour inconnue, dans le cas où cette dernière peut être associée à une transition magnétique, les mesures de **SQuID** montrent que les nanoparticules ne sont aucunement impliquées, et donc qu'une petite quantité de matière dans le système pourrait en être la cause, détectable seulement grâce à des mesures de magnéto-transport qui est une technique plus sensible.

Des effets à bas champ avec une apparence de TMR classique ont été mis en évidence en dessous de la transition. Cependant, ils se sont également manifestés pour la première fois sur ce système, au-dessus de la transition et jusqu'à température ambiante. Compte tenu de l'origine présumée de la transition, attribuée à l'heure actuelle à des espèces paramagnétiques présentes soit à l'intérieur des barrières organiques soit sur la surface des nanoparticules, la coexistence d'une TMR classique avec les effets à fort champ présentant de fortes amplitudes (1400 % pour SC29) serait inattendue [60]. De même, sa persistance jusqu'à température ambiante avec des amplitudes de l'ordre de 100 % étonne encore et ne peut aucunement être attribuée à de l'AMR qui vaut habituellement seulement quelques pour-cents. En effet, l'amplitude maximale de la TMR dans des assemblées de nano-objets est donnée par :

$$\%TMR \propto \frac{P^2}{(1+P^2)} \times \ 100$$

avec P la polarisation de spin [453]. Il est à noter que dans le cas de nano-objets ferromagnétiques, la distribution aléatoire des axes d'anisotropie conduit à un état antiparallèle moins bien défini que dans le cas des jonctions tunnel. Le maximum d'amplitude de TMR observable sans interactions dipolaires magnétiques sera donc de 50 %. Or, les interactions dipolaires sont maximisées dans ce système de part la géométrie en 3D de l'assemblée, de

sa faible anisotropie et de la faible distance des nanoparticules entre elles. De plus, l'effet se manifeste à haute température alors que l'amplitude de la TMR y est théoriquement minimale. Enfin, le fait que le champ coercitif déduit des cycles de TMR à 200 K dépende de la tension, de manière similaire à ce que nous avons observé sur des nanocubes de fer dans le régime de blocage de Coulomb (voir plus loin chapitre 7), est également surprenant. En effet, comme en témoigne l'ouverture du gap de Coulomb visible sur les caractéristiques I (V) (non linéarité pour T< 20 K), le blocage de Coulomb se manifeste dans ce système seulement à basse température.

Il est important de noter que cet effet à bas champ ne s'est manifesté à aucun moment dans le cas de P33, qui a été protégé de l'oxydation par une couche d'alumine, quelle que soit la plage de température (2-300 K). Or, a ce jour, nous n'avons pas trouvé de protocole efficace pour protéger les super-cristaux de l'oxydation sans les détériorer : les échantillons présentaient une résistance trop élevée après des tests de capping avec de l'alumine, de la résine, ou encore de la colle. C'est pourquoi, l'effet à bas champ mesuré pourrait être attribué à une oxydation (lors de la connexion de l'échantillon sur la canne de magnéto-transport) des coquilles de **Fe** à la surface des nanoparticules, elles mêmes à la surface du super-cristal SC29.

Une autre hypothèse qui pourrait être envisagée est la formation de cracks au sein du super-cristal, qui, sous une contrainte mécanique pourrait fermer ou ouvrir des nano-contacts (point discuté dans la suite). Cependant, la formation de cracks est habituellement suivie de sauts abrupts lors de la mesure de la résistance en fonction de la température, ce qui n'a pas été le cas (voir 5.5) mais pourrait cependant se produire après les mesures de R (T) et donc moins visibles.

Concernant l'augmentation de l'amplitude de la TMR, nous pensons que les deux hypothèses précédentes sont compatibles avec nos observations :

D'une part, l'oxydation au sein du super-cristal pourrait avoir constitué progressivement un réseau ramifié d'oxydes de **Fe**. Cette configuration a déjà montré de la magnétorésistance avec de forte amplitudes (158 %) à température ambiante au sein d'un polycristal constitué de deux phases : des grains de $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4$ séparés par des joints de grains isolants d'hématite ($\alpha - Fe_2O_3$) [475]. Chen et coll. expliquent que la résistance pourrait être fortement modulée lors du processus de rotation des domaines magnétiques qui entourent les joints de grains en présence d'un champ magnétique. On peut donc imaginer que plus les nanoparticules s'oxydent, plus la résistance augmente, et plus la polarisation en spin et l'amplitude de la MR augmentent.

D'autre part, la formation d'une ou plusieurs nano-contacts pourrait également expliquer ces deux tendances. En effet, de fortes amplitudes de MR à température ambiante ont été reportées dans des nano-contacts ferromagnétiques depuis plus de dix ans [521, 522]

mais sont sujets à de vives controverses [523]. En effet, les fortes amplitudes mesurées proviendraient d'artéfacts expérimentaux, avec pour origine, le mouvement ou la déformation des tels contacts sous l'influence des forces de magnétostriction. On notera que la magnétostriction seule, ne peut expliquer une telle amplitude. En effet, le coefficient de magnétostriction du cobalt étant égal à $\Delta l/L = 60 \times 10^{-6}$ m, une nanoparticule d'une longueur $L = 15\ nm$ subit une déformation d'environ 1 pm, qui ne peut aucunement expliquer la forte variation de la résistance observée par une compression des barrières, même dans le régime de transport tunnel. Cependant, le cumul de cette déformation atteint au minimum 60 nm pour un super-cristal millimétrique, ce qui pourrait suffire à ouvrir ou fermer un ou plusieurs nano-contacts sous l'effet du champ magnétique. L'hypothèse de la présence d'un ou plusieurs nano-contacts pourrait donc expliquer à la fois, la corrélation entre la dépendance de la résistance et de la tension en fonction de l'amplitude [524], ainsi que l'augmentation de l'effet avec la température en présence d'un champ magnétique, si on prend en compte l'augmentation du coefficient magnétoélastique du système étudié à haute température [522].

5.4 Conclusion des études réalisées sur le système FeCo

Cette première étude n'a au final livré que peu de renseignements. Le point important est qu'elles ont permis de confirmer les travaux précédents. En particulier, les deux régimes de MR à fort champ ont été reproduits et démontrent leur intérêt potentiel dans l'intégration de barrières tunnels afin d'obtenir de fortes amplitudes de MR. Cependant, les résultats restent néanmoins assez disparates, et sujets à discussion, eu égard leur évolution temporelle dans le cas des supercristaux. Contrairement aux premières études de R.P. Tan, ce système de nanoparticules synthétisées via un protocole légèrement modifié, a permis contre toute attente de faire coexister sur le même échantillon de forts effets hystérétiques à bas champ jusqu'à température ambiante ($\sim$ 100 %) avec de forts effets de MR observés entre 15 K et 1.8 K à fort champ (1300 % au maximum). Les fortes amplitudes observées à fort champ pourraient être attribuées à un effet tunnel via un état localisé désordonné au sein des barrières organiques mais son origine n'est pas identifiée à l'heure actuelle. Concernant l'effet à bas champ, il semble peu probable qu'il provienne de TMR entre les nanoparticules de **FeCo**. La modification du protocole de synthèse n'a pas permis de réellement progresser quant à la qualité des objets. Ils demeurent très inhomogènes au niveau du coeur (effet de ségrégation chimique et carburation probable) et leur surface est polluée par du CO en surface. L'ensemble conduit à des propriétés d'aimantation très en deçà de ce qui est attendu pour une phase de **FeCo** massive, et très

probablement, le CO en surface conduit à un état de surface faiblement polarisé en spin et très perturbé. Afin d'avancer, il convient d'étudier d'autres systèmes de nanoparticules obtenu par différentes méthodes, plus simples et mieux maîtrisés. Nous exposons ci-après l'étude sur des systèmes monométalliques dont le coeur de la particule est à priori homogène, avec différents états de surface.

Chapitre 6

Nanoparticules de Co avec des barrières tunnel variables

6.1 Introduction

Un premier système que nous avons étudié concerne des nanoparticules de **Co** élaborés par une "méthode polyol" modifiée au sein du laboratoire par G. Viau et C. Garcia. Ces nano-objets présentent l'avantage de réduire la complexité, de part le caractère monométallique, et l'ajout d'un seul ligand de type amine. Elles présentent également une meilleure monodispersité en taille, et nettement moins sensibles à l'air. Par ailleurs, ces particules étant stabilisées par une simple amine (oleylamine (**OY**) nommé C18), nous avons pu réaliser des échanges de ligands et les remplacer par des amines de longueurs plus courtes (dans notre cas de la dodecylamine et butylamine nommées respectivement "C12" et "C4"). Cela nous permettra ainsi de moduler la distance interparticule, et d'étudier l'influence de l'épaisseur des barrières sur les mécanises du transport électronique et de magnétorésistance.

6.2 Synthèse

Brièvement, le précurseur de cobalt ($Co(acac)_2$) a est réduit sous Ar à 250 °C en présence de tetradecanediol dans de l'oléylamine (**OY**) pendant 30 minutes. Toutes les étapes suivantes, synthèse et échange de ligands, ont été réalisées respectivement dans un quadricols (avec bullage d'Ar) et dans une boîte à gants sous gaz inerte (Ar) pour éviter toute oxydation. La solution de nanoparticules obtenue est ensuite lavé deux fois avec du toluène pour éliminer l'excès de ligands qui joue ici le rôle de solvant. Les clichés de **MET** de vues éloignées (présentés dans la suite) montrent que les nanoparticules de **Co** entourées par l'**OY** (échantillon C18) possèdent un diamètre moyen D = 10.3 ± 2.9 nm (voir figure 6.5). Les clichés de haute résolution ont montré un certain ordre de cristallisation sur certaines nanoparticules (voir figure 6.1 **a)**). Des mesures de diffraction des rayons X ont mis en évidence une structure formée en moyenne de deux phases cristallines : h_{cp} et fcc pour une température de synthèse à 150 °C.

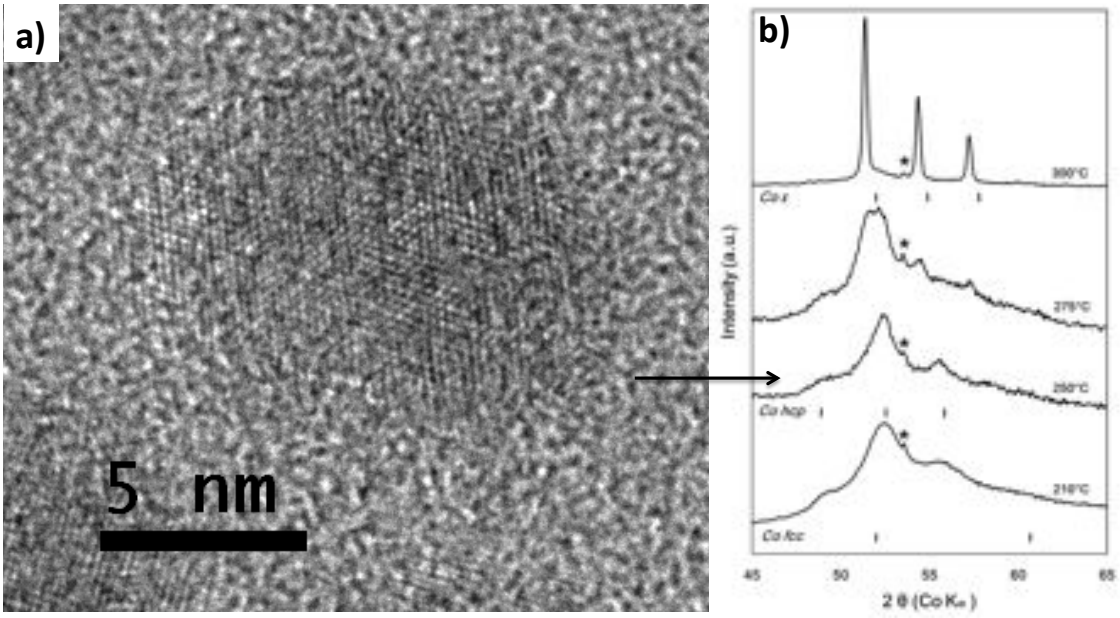


FIGURE 6.1 – *Propriétés structurales des nanoparticules de* ***Co*** *synthétisées dans l'****OY****.*
a) *Cliché de* ***MET*** *en haute résolution qui montre l'organisation des plans atomiques d'une nanoparticule.* ***b)*** *Mesure de diffraction des rayons X mettant en évidence une structure formée en moyenne de deux phases cristallines : h_{cp} et fcc pour une température de synthèse de 150 °C.*

6.3 Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques mesurées sur une poudre de nano-objets donnent une aimantation à saturation $M_S = 111.5\ A.m^2.Kg^{-1}$, très en deçà de la valeur espérée du **Co** massif ($M_S = 163\ A.m^2.Kg^{-1}$), et un faible champ coercitif $\mu_0 H_C = 27\ mT$ à T = 2 K (voir figure 6.2). L'aimantation des nano-objets magnétiques n'est pas complètement saturée à fort champ magnétique et une augmentation linéaire de l'aimantation (< 0.1% / T) est mise en évidence au-dessus de 2 T. Aucun couplage magnétique d'échange n'est observé dans les cycles d'hystérésis mesurée à 2 K après un refroidissement effectué sous champ (5 T) depuis 300 K. Ceci confirme l'absence de toute couche oxydée de type CoO des nano-objets de **Co**. Etant donné la taille des objets, la faible aimantation mesurée (de l'ordre de 70 % inférieure au massif), ne peut s'expliquer par un simple désordre de spin en surface. Par contre, du fait de la méthode de synthèse, il est probable que divers produits viennent altérer la qualité du coeur et de la surface. Outre l'oleylamine, d'autres molécules peuvent venir interagir avec la surface. En particulier, la possibilité de présence de *CO* en cours de synthèse provenant de la décomposition de l'acac peut conduire à la fois à une carburation partielle du coeur ainsi qu'à une une réduction drastique du

moment magnétique de surface si du CO est coordonné sur la surface.

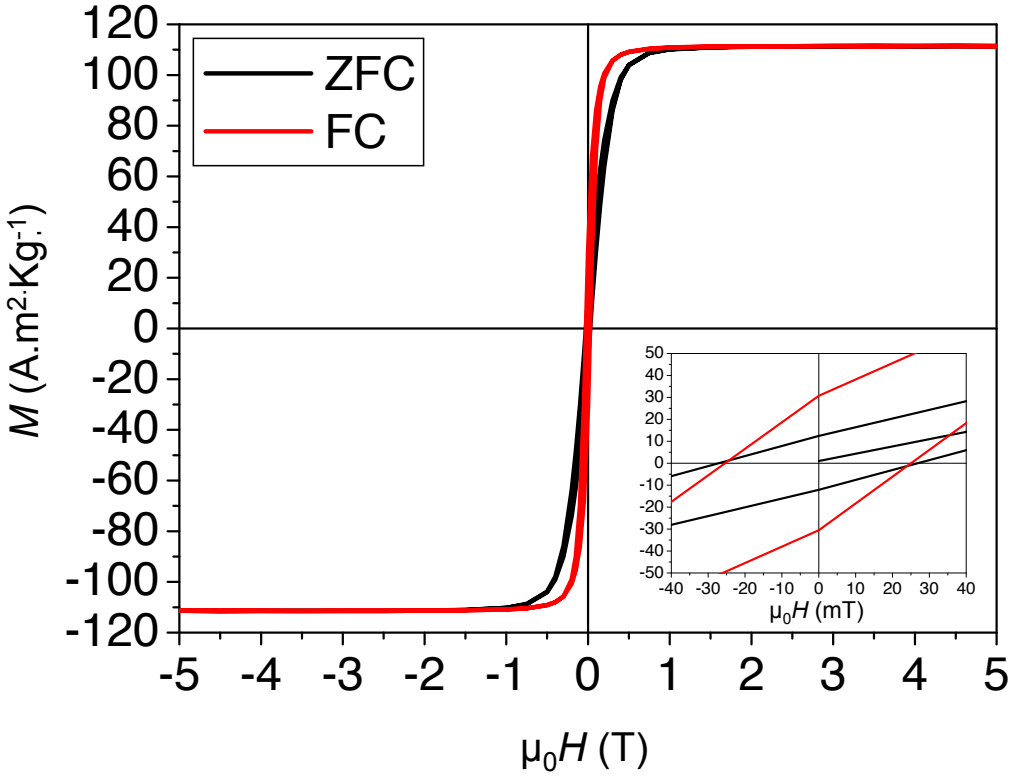


FIGURE 6.2 – *Propriétés magnétiques des nanoparticules de* ***Co****.*
Cycles d'hystérésis à 2 K après un refroidissement à champ nul (courbe noire) et sous 5 T (courbe rouge), mesurés sur de la poudre de ***Co****. En insert une vue rapprochée des champ coercitifs et de l'aimantation rémanente.*

6.4 Echange de ligands et dispositifs de mesure

Nous avons procédé à un échange de ligands à partir d'un lot de nanoparticules de **Co** provenant d'une seule synthèse. Pour cela, après la synthèse des nanoparticules, nous avons procédé à un tri magnétique : le surnageant de la suspension de nanoparticules de **Co** a été retiré alors que dans un même temps les nanoparticules étaient maintenues magnétiquement en les attirant grâce à un fort aimant. Puis, l'ajout d'un large excès de ligands préalablement dilués dans une solution de toluène dégazée (dix équivalents par rapport aux atomes total de **Co**), permet d'amorcer l'échange de ligands, dans notre cas de la butylamine ($CH_3(CH_2)_3NH_2$) et de la dodecylamine ($CH_3(CH_2)_{11}NH_2$) (voir les clichés de **MET** après "change sur la figure 6.5 en **a)** et **b)** respectivement). En effet, le fort excès déplace l'équilibre et grâce à la labilité des ligands, un échange a lieu à la sur-

face des nanoparticules. Cette procédure est répétée deux fois pour maximiser l'échange de ligands. Ensuite, on relave encore deux fois les suspensions de nanoparticules de **Co** avec des du toluène dégazé pour éliminer l'excès des nouveaux ligands. Nous rappelons que l'ensemble de ces opérations est réalisé sous atmosphère inerte d'Ar en boîte à gants. On obtient finalement trois suspensions de nanoparticules possédant trois longueurs différentes de ligands constitués d'une même tête polaire amine greffée sur les nanoparticules avec des molécules de type alcane comprenant de 4, 12, et 18 carbones (nommées respectivement C4, C12 et C18).

Afin de vérifier et tenter de quantifier l'échange de ligands, nous avons effectué des mesures de spectroscopie infra-rouge sur les trois échantillons C4, C12, et C18 (voir figure 6.3). Le spectre indique clairement une augmentation du nombre de groupement CH_2 lorsque la longueur de l'amine augmente. Cependant, cette technique doit être considérée avec précaution en raison du signal relatif des liaisons CH_2, et ne permet pas de conclure définitivement et de manière quantitative quant au bon déroulement de l'échange de ligands à la surface des nanoparticules.

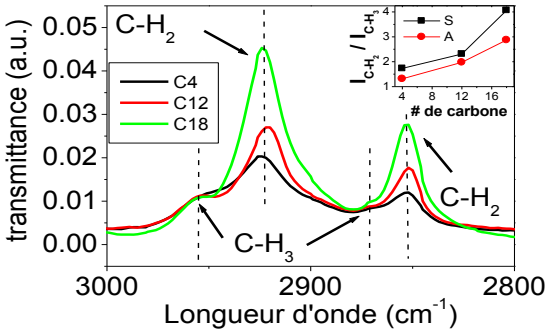


FIGURE 6.3 – *Spectres infra-rouges des trois suspensions (C4, C12 et C18). En insert : le ratio relatif des liaisons symétriques et anti-symétriques (I_{CH_2}/I_{CH_3}).*

Par conséquent, nous avons complété cette caractérisation par des observations par **MET** des différents échantillons (voir figure 6.4). Les clichés montrent une réduction de la distance de séparation égale à 4 (2.4) nm ± 1.3 (0.9) nm pour C18 et C12 respectivement. De part la très faible longueur de chaîne des molécules de butylamine, nous ne pouvons donc pas déduire expérimentalement sa valeur. On peut néanmoins donner une estimation de la distance de séparation comprise entre 0.616 pour une interdigitation totale et 1.232 nm dans le cas où l'interpénétration des chaînes est nulle. Pour la suite de la discussion et de l'analyse des propriétés de transport, nous allons utiliser le même rayon r pour les trois systèmes de nanoparticules de **Co**, mais la barrière s de C4 sera laissée comme paramètre libre.

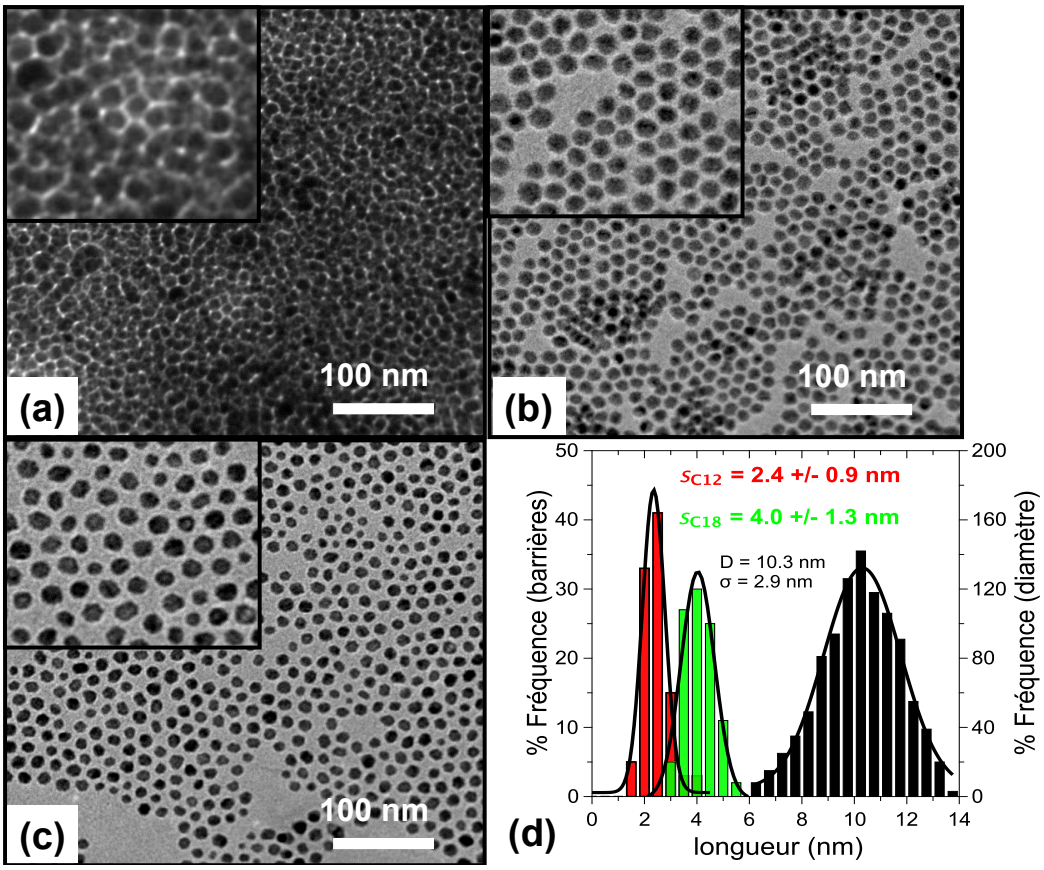


FIGURE 6.4 – *Clichés de **MET** des nanoparticules de **Co**. Les barrières ont été échangées par des amines courtes comportant quatre carbones en **a)**, douze carbones en **b)** et la référence en fin de synthèse après deux lavages successifs dont la distribution en taille est monodisperse égale à 10.3 ± 2.9 nm.*

Les dispositifs de mesure de transport électronique sont préparées comme suit. Après l'échange des ligands, les nanoparticules sont positionnées entre des électrodes en forme de peignes inter-digités espacées de 4 μm, grâce aux forces de DEP (7 V_{rms} à 10 KHz). Les dépôts sont effectués en boîte à gants sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation des nanoparticules. Enfin, les dispositifs sont protégés d'une couche d'alumine de 100 nm qui évite toute oxydation ultérieure pendant la connexion de l'échantillon sur une canne de mesure de magnéto-transport. Les mesures électriques sont réalisées dans un cryostat d'Hélium liquide à l'aide d'un femto-ampèremètre.

6.5 Propriétés de transport électronique

De manière générale et pour tous les échantillons, les caractéristiques R (T) montrent une augmentation de 2-3 ordres de grandeur de la résistance à basse température, typique du régime de blocage de Coulomb. La figure 6.5 montre ces évolutions pour des tensions

appliquées de $V = 5$ mV, 1 V et 5 V pour C4, C12 et C18 respectivement. Comme attendu, le niveau de résistance augmente en fonction de la longueur des barrières, mettant en évidence une diminution du couplage inter-particule g, définit comme la conductivité à haute température d'une jonction tunnel, normalisée par la conductivité quantique $e^2/\hbar$. Dans notre cas, g est estimé à 1.7×10^{-5}, 1.1×10^{-8}, 2.1×10^{-10} pour C4, C12 et C18 respectivement, qui met en évidence la forte dépendance de la densité de courant en fonction de s. Pour les trois échantillons, les meilleurs ajustements des caractéristiques R(T) sont obtenus pour un exposant $\alpha = 1/2$ (voir figure 6.5 **a)**) grâce à l'équation [396] :

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

L'ajustement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés pour $ln[R(T)] \propto T^{-1/2}$ permet d'extraire les valeurs expérimentales de T_0 = 100, 440 et 700 K pour les échantillons C4, C12 et C18 respectivement. Selon le modèle de VRH, la température d'activation T_0 dépend de l'énergie de charge E_c et de ξ, qui est la longueur de localisation correspondant physiquement à la longueur de décroissance de la fonction d'onde électronique, via l'expression [26, 29, 27] :

$$T_0 = 2.8 \; E_c/(K_B\xi)$$

De toute évidence, l'augmentation de T_0 entre les trois échantillons nécessite de prendre en compte la longueur des barrières. Ces ajustements peuvent être obtenus en considérant $E_{c_\Sigma} = e^2/2C_\Sigma$, avec C_Σ la capacité d'une nanoparticule entourée de N voisins qui a pour expression [36, 397] :

$$C_\Sigma = 2Nr\pi\varepsilon_0\varepsilon_r ln(1 + 2r/s)$$

Dans le cas de C12 et C18, en introduisant les paramètres structurels déduits des clichés de **MET** ($r = 5.15$ nm et $s = 2.4$ et 4 nm) on obtient $\xi = 0.4\times$r et $0.3\times$r respectivement. Pour C4, on obtient $\xi = 0.98\times$r pour une longueur de barrière fixée à s=0.5 nm. Cette valeur est proche de la valeur théorique (0.6 nm). Par ailleurs, l'augmentation de ξ lorsque s diminue est cohérent avec les travaux théoriques qui prédisent une évolution comme $\xi \propto ln(1/g)$, c'est-à-dire une augmentation du couplage électronique lorsque la barrière diminue [25]. En conséquence, la longueur de localisation pour C4, qui reflète une forte corrélation de la fonction d'onde électronique dans ce cas, est en bon accord avec des études récentes effectuées sur des nanocristaux de PbSe (5 nm) où les longueurs de localisation rapportées étaient de l'ordre de la taille des nanoparticules pour les ligands organiques les plus courts (0.5 nm) [29].

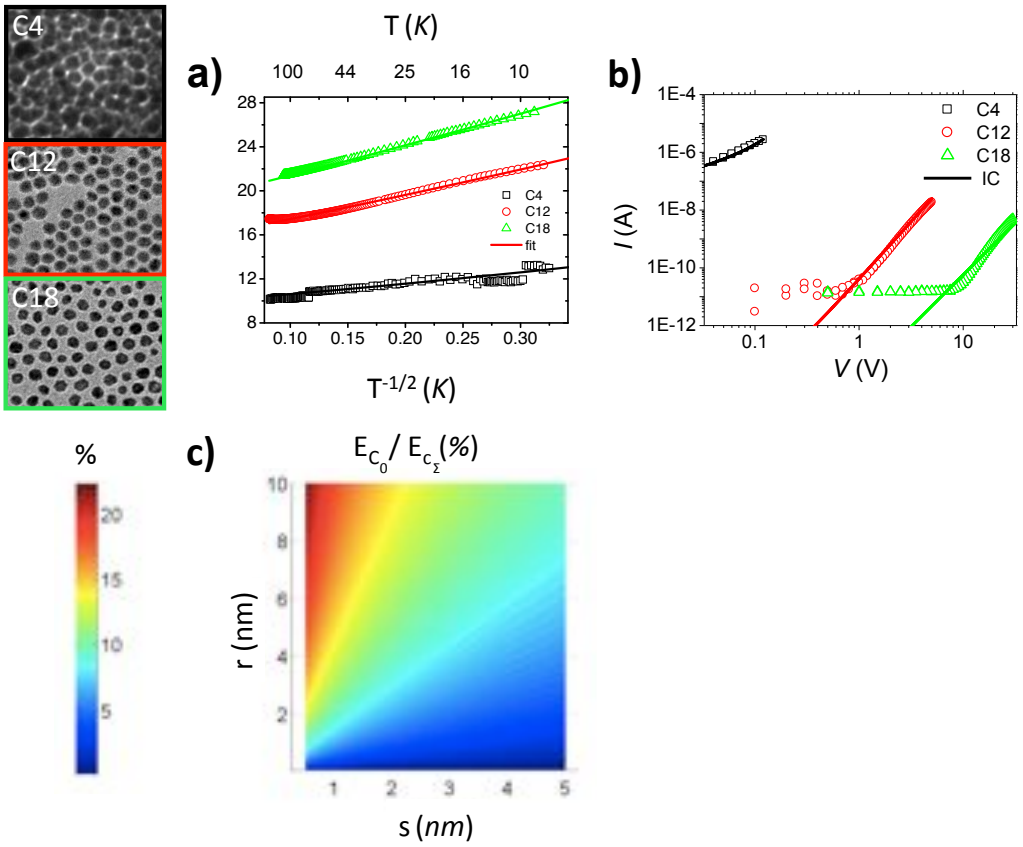


FIGURE 6.5 – *Propriétés de transport électronique des échantillons C4, C12, C18.*
a) *Caractéristiques R(T) pour une tension appliquée de 5 mV, 1 V, 5 V respectivement pour C4, C12, C18.* ***b)*** *Caractéristiques I(V) à T = 2 K. Les ajustements sont obtenus avec le modèle de cotunneling inélastique (CI).* ***c)*** *Calcul du rapport de l'énergie de charge des nanoparticules couplées, sur l'énergie de charge d'une nanoparticule isolée, en fonction du rayon et de la longueur de barrière.*

Nous présentons maintenant sur la figure 6.5 en **b)**, les caractéristiques I (V) mesurées à basse température (T = 2 K). Dans le cadre du modèle de cotunneling, ces dernières peuvent être modélisées dans le régime de blocage de Coulomb par [26, 404, 403] :

$$I = I_0 \; V \; g^j \left[\frac{(eV)^2 + (k_B T)^2}{E_c^2} \right]^{j-1}$$

où j est le nombre de jonction impliqué dans le processus de cotunneling, tel que $j = r_{saut}/d_{cc}$ et $V = V_b \; d_{cc}/L$ est la tension V_b appliquée par jonction, avec $L = 4$ μm l'espace entre les paires d'électrodes. La modélisation des caractéristiques I(V) obtenues à l'aide de l'équation précédente (où les mêmes paramètres structurels précédents ($E_{c\Sigma}$) sont utilisés pour adapter les caractéristiques R(T) (r = 5.15 nm et s = 0.5, 2.4 et 4.0 nm) est présentés sur la figure 6.5 **b)**. En introduisant $r_{saut} = r\xi(T_0/T)^{1/2}$ [25, 403, 29], on obtient j = 3.5, 2.5 et 2.3 jonctions impliquées dans le processus de cotunneling pour

C4, C12 et C18 respectivement. En gardant les mêmes paramètres structuraux ($r = 5.15$ nm et $s = 0.5$, 2.4 et 4) dans l'équation précédente, utilisés précédemment pour modéliser les caractéristiques R (T), nous avons tracés les ajustements des caractéristiques I (V), présentés dans la figure 6.5. Bien que les ajustements ne s'accorde pas parfaitement aux valeurs expérimentales, nous montrons que la prise en compte des valeurs de s déduites par **MET**, permet une modélisation correcte et simultanée des caractéristiques R (T) et I (V).

Nous allons à présent discuter de la valeur des paramètres introduits pour décrire complètement le régime de cotunneling (voir 2.1.2) pour ces échantillons. Jusqu'à présent, seules quelques expériences ont été consacrées à étudier l'influence de la longueur de barrière s sur le régime de cotunneling. Dans leurs travaux, Moreira et coll. ont mis en évidence une énergie de charge E_c constante dans des réseaux de nanoparticules d'Au de 5 nm, séparées par différentes chaînes alkyles dont le nombre de carbone varie de 2 à 8 [28]. Ces observations contrastent avec nos résultats, qui montrent clairement que l'ajustement simultané des caractéristiques R(T) et I(V) pour les trois échantillons est fortement dépendant de s (et donc de E_c). Cette contradiction souligne la nécessité de bien modéliser l'énergie de charge requise dans les assemblées de nanoparticules. En effet, la plupart des travaux de la littérature ont été analysés à l'aide de la capacité d'une sphère isolée $C_0 = 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r$ [26, 29, 28, 27, 404]. Un modèle alternatif, qui prend en compte s dans l'expression de la capacité, a été proposé par Abeles et coll. [30]. Toutefois, ce modèle a donné lieu à des divergences entre les valeurs d'énergie de charge expérimentales et théoriques [406, 525]. Une explication pourrait être que dans ces calculs, l'hypothèse est faîte que le produit $s \times E_c$ reste constant. Cependant, cette hypothèse n'est pertinente que dans le cas de matériaux granulaires où la méthode de croissance couple intrinsèquement s et le rayon et donc E_c. Par ailleurs, tous les travaux de la littérature, utilisent à notre connaissance les valeurs de s théoriques. Cette approximation pourrait également expliquer les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques. Dans notre cas, nous soulignons que seul l'utilisation de C_Σ peut conduire à l'ajustement simultané des caractéristiques I(V) et R(T).
Pour faire la lumière sur la valeur de la capacité effective ressentie dans un réseaux de nanoparticules (sphère isolée ou nanoparticules couplées), nous avons calculé le ratio entre l'énergie de charge d'une nanoparticule isolée E_{C_0} et celle d'une nanoparticule couplée avec ses plus proches voisines E_{C_Σ}, et l'avons représenté sur la figure 6.5 en **c)**. Plusieurs éléments intéressants peuvent être observés : i / pour les nanoparticules de faibles rayons ($r < 2$ nm), on observe de faibles différences entre E_{C_0} et E_{C_Σ}, ce qui signifie que les nanoparticules se comportent comme des capacités isolées quelques soit la distance interparticule. Cela pourrait expliquer que Moreira et coll. aient observé une énergie de charge

constante malgré les distances inter-particules variables. ii / Lorsque le rayon des nanoparticules est grand, le couplage électrique inter-particule augmente et peut conduire, par exemple pour les faibles valeurs de s, à une sous-estimation de l'énergie de charge d'un ordre de grandeur si l'on ne considère que la capacité isolée des nanoparticules.
iii / Par conséquent, plus les rayons des nanoparticules sont grands, plus l'utilisation des valeurs théoriques des barrières peut produire des erreurs non négligeables sur l'analyse (dans le cas où elles diffèrent de celle mesurée). Dans notre cas, les valeurs théoriques de la longueur des molécules de dodécylamine et d'oléylamine (1.49 [526] et 2.4 nm [527]) donneraient 20 à 30 % d'erreurs par rapport aux valeurs calculées en utilisant la longueur des barrières déduite des clichés de **MET**.

6.6 Propriétés de magnétorésistance

Aucun des trois échantillons n'a présenté de MR à bas champ pouvant être attribuée à de la TMR entre les nanoparticules de **Co**. Cependant, de faibles effet à fort champ magnétique ont été mesurés sur l'échantillon de nanoparticules de **Co** entourées de chaînes alkyles C18. Pour la suite nous définirons l'amplitude de la MR à fort champ magnétique comme :

$$MR = \left[\frac{R(0) - R(10\ T)}{R(0)}\right]$$

où R(0) et R(H) représentent respectivement la résistance à champ nul et la résistance de l'échantillon sous un champ magnétique de 10 T. Comme on peut le voir sur la figure 6.6 **a)**, l'échantillon C18 a présenté, pour une tension fixe de 20 V, de la magnétorésistance à fort champ. Lorsque la température diminue, l'amplitude présente un comportement non monotone : elle augmente fortement dès 50 K, puis chute brutalement aux alentours d'une température de transition (entre 1.7 et 2.6 K). Elle dépend très fortement de la tension et on obtient pour T = 2.6 K une amplitude de MR à fort champ maximisée égale à 1.2 %/T. Enfin, pour une valeur de tension de polarisation fixe, l'ensemble des mesures tracées en fonction de H/T se superpose sur une courbe unique. L'ensemble de ces caractéristiques des MR à fort champs (disparition à basse température, dépendance exponentielle avec la tension et superposition en H/T) est similaire (mis à part l'amplitude) à ce qui fut déjà observé sur les super-cristaux de **FeCo** par R.P. Tan et confirmé dans le chapitre 8, ce qui laisse supposer une origine identique. Ce point, ainsi que l'absence d'effet de TMR à bas champ seront discutés en détails dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

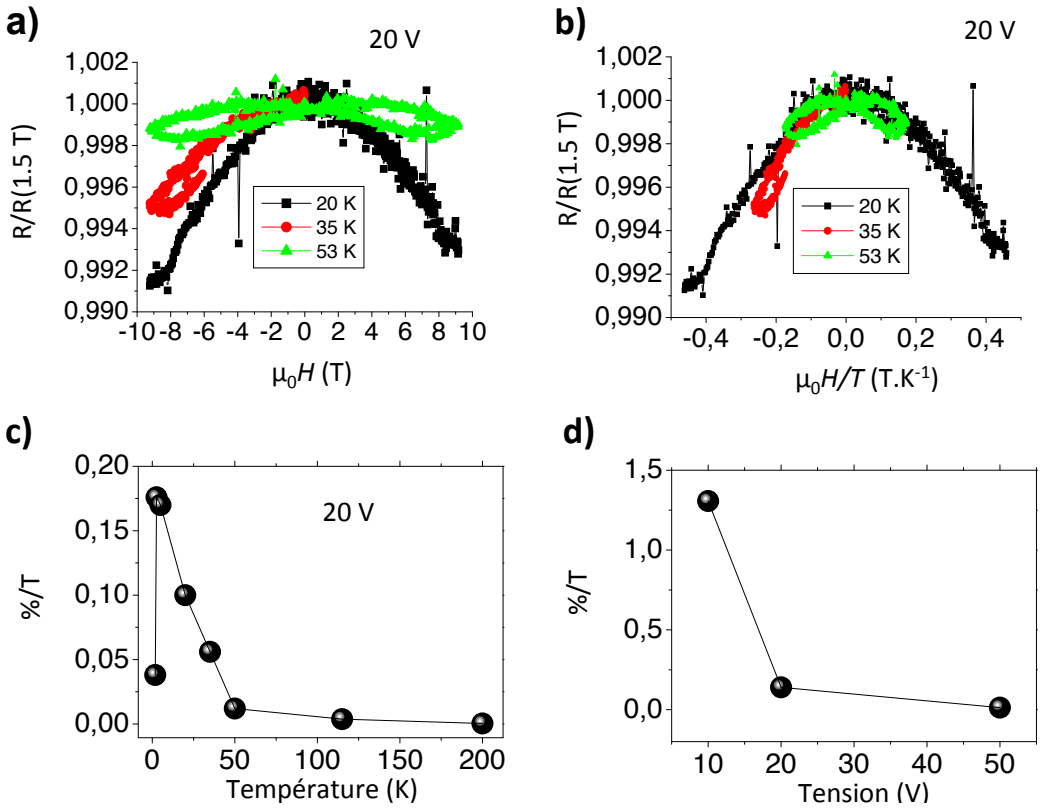


FIGURE 6.6 – *Evolution de la MR à fort champ (10 T) au sein de l'échantilon C18.* ***a)*** *Evolution de la MR à fort champ en fonction de la température (C18).* ***b)*** *Superposition en H/T des courbes de MR à fort champ (10 T) normalisées par rapport à R(1.5 T) pour une tension de 20 V* ***c)*** *Mise en évidence de la chute brutale de l'amplitde de la MR à très basse température ($T \sim 1.8$ K).* ***d)*** *Dépendance de l' amplitude de la MR à fort champ en fonction de la tension appliquée.*

6.7 Conclusion

Ce travail à partir de nanoparticules de Co stabilisées par des amines et obtenues par la méthode "polyol" nous a permis d'avancer dans l'étude des mécanismes de transport électronique. En particulier, l'étude en fonction de la distance séparant les nanoparticules à travers l'échange de ligands post-synthèse a révélé un processus de cotunneling à basse température. Nous avons montré que pour ce régime, les caractéristiques R(T) et I(V) peuvent être ajustées en tenant compte i/ de la capacité effective des nanoparticules environnantes, et ii/ des paramètres structurels (taille des nanoparticules et leurs séparations) déduits de la microscopie électronique. Malheureusement, les études de magnétorésistance se sont révélées extrêmement limitées. Seuls des effets fort champ ont été observés dont les caractéristiques principales - disparition à basse température, dépendance exponentielle avec la tension et superposition en H/T - ressemblent (à l'amplitude près) aux effets déjà

observés pour le système **FeCo**, et ce malgré des objets apparemment très différents. Aucun effet de TMR n'a été observé. Encore une fois, ces propriétés de magnétorésistance doivent être mis en relation avec la méthode de synthèse et les propriétés magnétiques. Comme pour le système précédent, et en relation avec les faibles aimantations mesurées, nous suspectons une forte perturbation du magnétisme de surface à l'origine, notamment des effets de carburation et de coordination du CO, à l'origine des comportements observés ici.

Chapitre 7

Transport électronique de réseaux de nanoparticules de Fe métallique : influence de la chimie de surface

7.1 Introduction

Afin de parvenir à mieux cerner le rôle de la chimie de surface sur les propriétés de transport électronique dépendant du spin, nous avons opté pour des nano-objets de **Fe** élaborés à partir d'un précurseur dont les résidus de décomposition sont à priori moins "agressifs" du point de vue chimique et vis à vis du magnétisme. Différents systèmes de nanoparticules de **Fe** synthétisées à partir du $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ stabilisés par différents systèmes de ligands ont été optimisés en vue de préserver à la fois le caractère métallique et le magnétisme de surface. Ces objets excessivement réactifs à toute pollution d'oxygène ou d'eau ont été intégrés et ont fait l'objet de mesures de transport électronique. Nous présentons ici des mesures de TMR (magnétorésistance tunnel) à température ambiante obtenues dans des réseaux de nano-objets métalliques de **Fe** entourés de différents jeux de barrières organiques. Les propriétés électriques typiques du régime de blocage de Coulomb ainsi que les mesures de magnéto-transport, mettent en évidence un transport électronique polarisé en spin à travers les réseaux de nano-objets. Nous verrons que ces mesures valident notre démarche d'élaboration qui permet, pour la première fois, d'obtenir une approche toute-chimie pour l'électronique de spin à température ambiante.

7.2 Synthèse de nanoparticules de Fe métallique stabilisées par différents systèmes de ligands

L'étude de la synthèse et des propriétés magnétiques de nanoparticules de **Fe** font l'objet d'études depuis près de 20 ans au sein du laboratoire. Durant ce long travail d'optimisation, un pas important a été l'obtention d'effet d'exaltation de l'aimantation similaire aux clusters élaborés par voie physique et étudiés en temps de vol (mesure magnétique

par Stern Gerlach). Cela a permis de valider le choix du précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ qui peut se décomposer sous une pression de H_2 pour former des objets parfaitement métalliques. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées avec pour objectif la modulation de la taille et de la forme (formation de nanocubes) dans le cadre des thèses de Dumestre et coll. [103] et Lacroix et coll. [528], puis du stage postdoctoral d'A. Meffre. Notre choix s'est porté sur des particules de **Fe** de taille autour de 10 nm, stabilisées par différents types de ligands, aux propriétés magnétiques optimisées. Nous nous sommes intéressés à trois types de nano-objets (nommés I, II et III), dont les synthèses sont résumées sur la figure 7.1. Le point commun des trois synthèses, est la décomposition du précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ sous une pression de H_2 en présence de différents ligands stabilisants. Pour le système I, la décomposition en présence d'**HDA** $[CH_3(CH_2)_{15}NH_2]$ / **HDA/HCL** $[CH_3(CH_2)_{15}NH_3 + Cl^-]$ donne lieu à la formation de nanocubes de **Fe** de taille moyenne centrée sur 8.9 nm. Pour le système II, la décomposition en présence d'**HDA** / **AP** $[CH_3-(CH_2)_{14}COOH]$ conduit à la formation de nanoparticules de forme sphérique de **Fe** de taille moyenne centrée sur 11.1 nm. Enfin, le système III, où la décomposition en présence d'**HDA** permet de former des nanoparticules sphériques de 9.25 nm de diamètre. Ces ligands consistent en des chaînes aliphatiques linéaires avec différents groupes fonctionnels susceptibles de se greffer sur la surface. Les détails des étapes des synthèses peuvent être consultés en annexe (voir B.3.2 pour les synthèses I et II, et B.3.2 pour III). Pour les trois systèmes, la présence d'amine est probable, avec des chlores ou des carboxylates coordonnés sur la surface, respectivement pour les systèmes I et II. Il faut noter qu'à ce jour, il est très difficile de déterminer exactement la nature des éléments coordonnés sur la surface, les techniques de RMN étant inopérantes pour les objets magnétiques. Pour les trois systèmes, la distance inter-particulaire moyenne est de l'ordre de 2 nm.

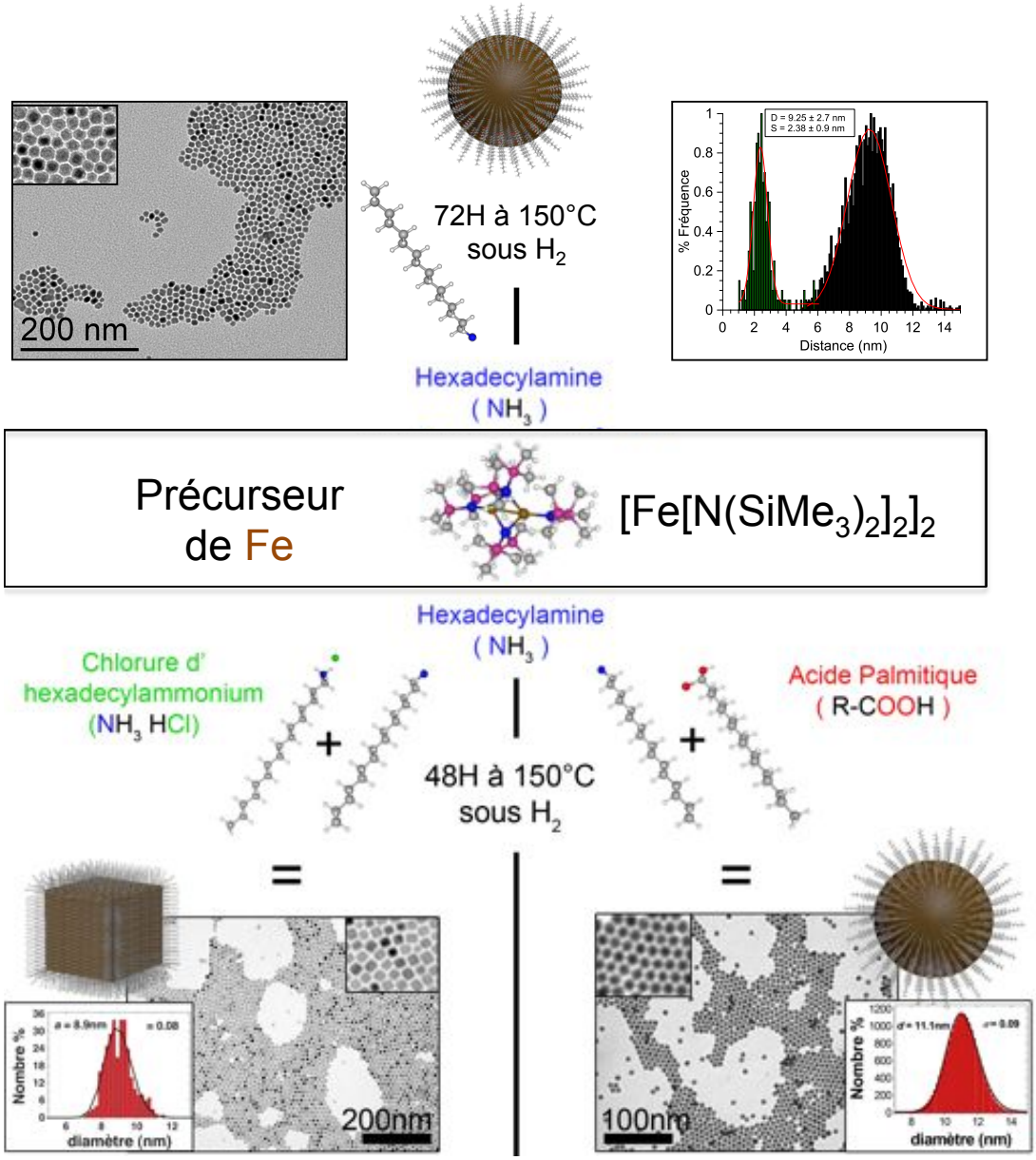


FIGURE 7.1 – *Schéma récapitulatif des synthèses et des conditions expérimentales permettant d'obtenir des nano-objets magnétiques.*
Trois types de nano-objets sont synthétisés grâce à la décomposition des centres métalliques de ***Fe*** *issus d'un même précurseur de* $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ *après mise sous pression d'*H_2 *à 150 °C pendant 48 H pour les échantillons I et II et 72 H pour l'échantillon III. Comme on peut le voir sur les clichés de* ***MET****, en présence d'un jeu de ligands d'****HDA/HDA/HCL*** *et d'****HDA/AP*** *ou d'amine seulement, on obtient respectivement des nano-cubes (sur la gauche), des nanoparticules (sur la droite) ainsi qu'en haut dont la distribution de taille monodisperse est centrée sur 8.9(11.1)(9.25) nm avec un écart-type log-normal* $\sigma = 0.08(0.09)(0.7)$.

Les nano-objets une fois collectés, ont été lavés trois fois avec du toluène afin d'éliminer l'excès de ligands ainsi que toutes autres espèces de **Fe** pouvant rester sous forme moléculaire. Une fois séchées, on obtient des poudres noires contenant 70% de **Fe** en masse, quantifié grâce à une microanalyse chimique. Toutes les synthèses et les manipulations ont été réalisées, soit sous atmosphère inerte d'argon à l'intérieur d'une boîte à gants, soit sous atmosphère réductrice de dihydrogène grâce à des récipients Fisher-Porter. Ces précautions nous ont permis d'éviter toute oxydation du **Fe** et donc de préserver le caractère métallique de la surface des nano-objets. Les observations par microscopie haute résolution ont mis en évidence la structure cristalline cubique centré identique au **Fe** massif. De fines couches d'oxydes sont généralement observées du fait du passage à l'air durant l'introduction du porte-échantillon dans le microscope électronique.
Le caractère métallique des nano-objets de **Fe** a été confirmé par spectroscopie Mössbauer. La figure 7.2 présente les spectres Mössbauer obtenus à 4.2 K pour les échantillons I et II. Dans les deux cas, les spectres sont caractéristiques de nanoparticules métalliques. Aucune trace d'oxydation n'est ici perceptible dans les limites de sensibilité de l'appareil. Nous pouvons observer de petites différences sur les deux spectres avec des traces d'impuretés paramagnétiques probablement dûes à des résidus d'espèces moléculaires de Fe. Nous n'avons pas réalisé de spectroscopie Mössbauer sur les nanoparticules de l'échantillon III. A priori, la perturbation de la structure électronique par la coordination d'amines est faible.

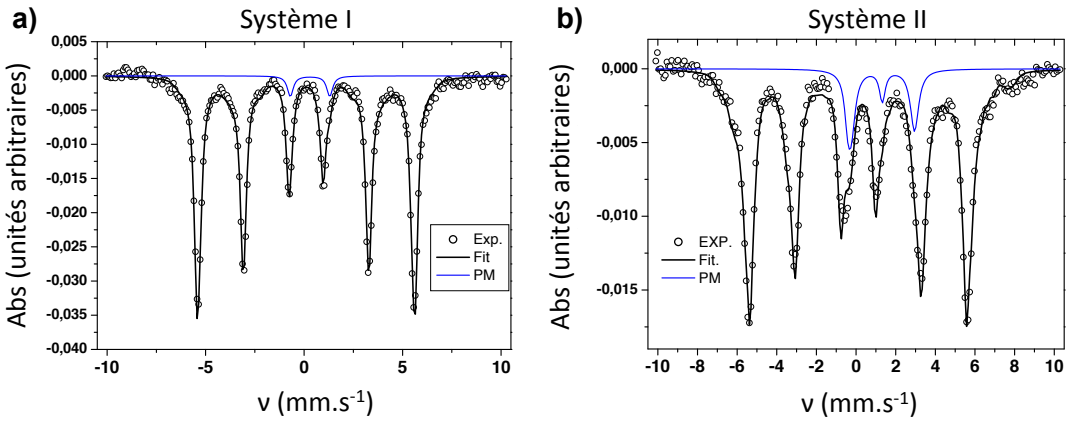


FIGURE 7.2 – *Spectres Mössbauer mesurés à basse température (4.2 K) sur des poudres des systèmes I* ***a)*** *et II* ***b)****. Les ajustements des spectres donnent une estimation du champ hyperfin pour un champ magnétique d'environ 338 kG en accord avec les valeurs du* ***Fe*** *massif.*

7.3 Mesures magnétiques de nanoparticules de Fe métallique

Les propriétés magnétiques mesurées sur une poudre de nano-objets donnent une aimantation à saturation $M_S = 230 \pm 23\ A.m^2.Kg^{-1}(220\ A.m^2.Kg^{-1})$ et un faible champ coercitif $\mu_0 H_C = 23\ mT$ $(4\ mT)$ à T = 2 K (300 K) pour l'échantillon I, et $M_S = 240 \pm 24\ A.m^2.Kg^{-1}(229\ A.m^2.Kg^{-1})$ et un faible champ coercitif $\mu_0 H_C = 36\ mT$ $(18\ mT)$ à T = 2 K (300 K) pour l'échantillon II (voir figure 7.3). L'aimantation des nano-objets magnétiques n'est pas complètement saturée à fort champ magnétique et une augmentation linéaire de l'aimantation (0.5% / T) est mise en évidence au-dessus de 2 T. La figure 7.3 présente les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan d'un dispositif type élaboré avec des nano-cubes de **Fe**. En comparaison avec l'échantillon sous forme de poudre, l'assemblée de nano-objets montre une plus grande rémanence et coercivité à 2 K ($\mu_0 H_c = 44\ mT$) ainsi qu'un comportement super-paramagnétique à 300 K. L'augmentation du champ coercitif est une conséquence bien connue de la réduction des interactions magnétiques d'un dépôt de nano-objets par rapport à une poudre [529]. Aucun couplage magnétique d'échange n'est observé dans les cycles d'hystérésis mesurés à 2 K après un refroidissement effectué sous champ (5 T) depuis 300 K. Ceci confirme l'absence de toute oxydation significative des nano-objets de **Fe** lors de l'élaboration des dispositifs. Par conséquent, la faible pente de l'aimantation pour un champ magnétique supérieur au champ de retournement des nano-objets est attribué à la présence de désordre de spin à leur surface.

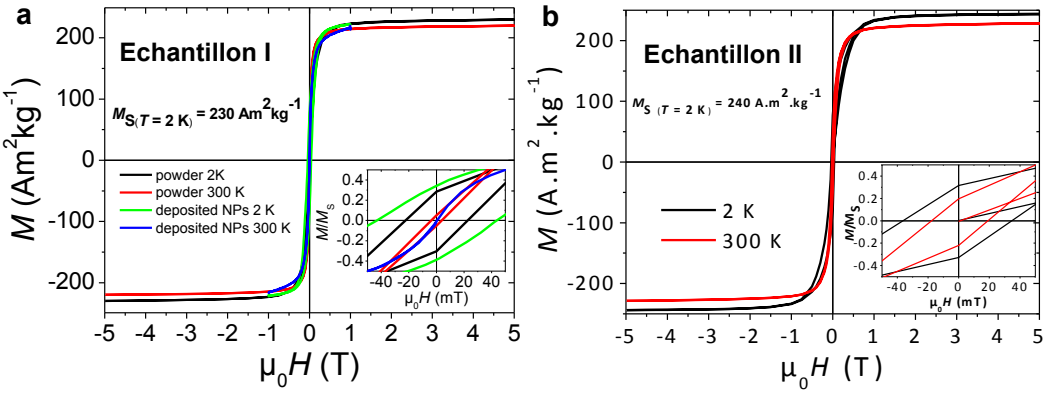


FIGURE 7.3 – *Propriétés magnétiques des dispositifs à base de nano-objets de* ***Fe****.*
a) *Aimantation de l'échantillon I (nano-cubes de* ***Fe****). Les données obtenues à la fois sur poudre et sur des assemblées de nano-objets déposés par DEP sont superposées.* ***b)*** *Mesures d'aimantation effectuées sur une poudre de nano-objets de l'échantillon II.*

7.4 Mesures de magnéto-transport de nanoparticules de Fe métallique

7.4.1 Préparation des dispositifs de mesure de transport

Après plusieurs procédures de lavage afin d'éliminer autant que possibles les espèces moléculaires, les nano-objets ont été piégés entre des électrodes en forme de peignes interdigités espacées de 4 μm (voir figure 7.4) par la technique de diélectrophorèse (voir partie précédente 4.3). Pour éviter l'oxydation de ces derniers, les dépôts ont été effectués en boîte à gants sous atmosphère inerte. Les dispositifs ont été ensuite transférés dans le bâti couplé directement à la boîte à gants, afin de les protéger grâce à une couche d'alumine (100 ou 200 nm) déposée par pulvérisation cathodique RF. Cela permet d'éviter toute oxydation ultérieure, notamment lors du transfert des échantillons sur la canne de mesure de magnéto-transport. La figure 7.4 montre des clichés de **MET** des échantillons I et II en coupe, préparés pour la microscopie par faisceau d'ions focalisé (**FIB**). On notera que ces clichés ont été pris à la toute fin des études de magnéto-transport présentées dans la suite. Les clichés de **MET** mettent en évidence des dépôts multi-couches de nano-objets de **Fe**, auto-assemblés de manière désordonnée et séparés par la présence des ligands organiques. On notera que la forme cubique ainsi que la structure cristalline des nano-objets ont été endommagées pendant le processus d'amincissement par **FIB**, en raison de l'énergie élevée des ions gallium. Une cartographie chimique par (**EDX**) confirme la nature et la localisation de chaque couche ainsi que l'absence de diffusion d'alumine à l'intérieur de l'assemblée de nano-objets.

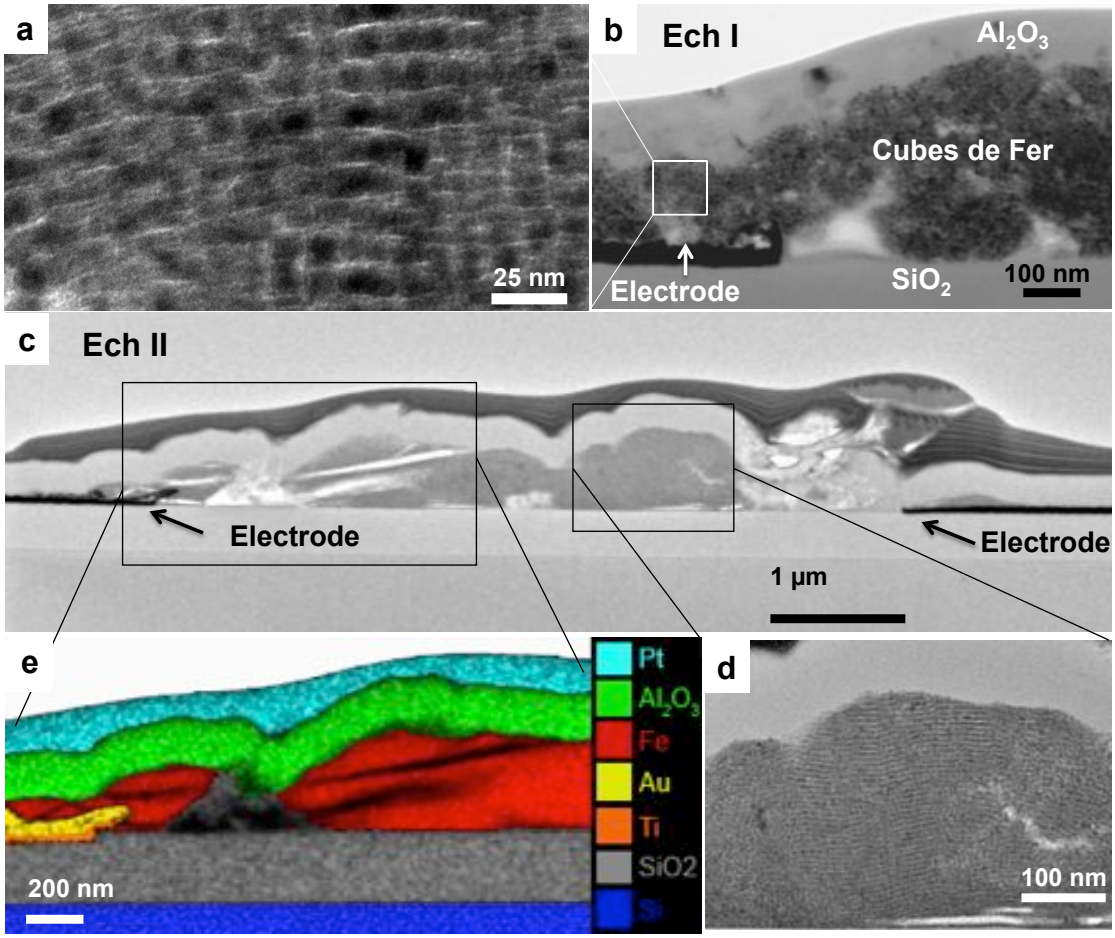


FIGURE 7.4 – *Vues en coupe observées par **MET** des dispositifs à base de nano-objets de **Fe**. **a)** Vue en coupe à fort grandissement de l'échantillon I (nano-cubes de **Fe**). **b)** Cliché de **MET** du même échantillon à faible grandissement pris sur une zone représentative du dépôt. Une couche de 100 nm d'alumine est pulvérisée pour empêcher l'oxydation sur le dessus des assemblées. On notera que la forme des nano-cubes de **Fe** a été endommagée à la suite de la préparation de l'échantillon par amincissement **FIB**. **c)**, **d)** Vues en coupe de l'échantillon II à faible et fort grandissement respectivement. **e)** Cartographie chimique des couches de l'échantillon obtenue par une mesure d'**EDX** sur l'échantillon II. La couche supérieure de platine a été ajoutée pour protéger l'échantillon lors de la découpe de la zone d'intérêt.*

Les mesures de magnéto-transport ont été effectuées sur 40 dispositifs (comprenant les systèmes I, II, III) élaborés via le même protocole d'élaboration décrit précédemment (dépôts par DEP suivi d'un capping d'alumine). Parmi eux, 26 ont présenté des résistances mesurables (R) allant de 5 MΩ à 2 GΩ à température ambiante, tandis que 14 de ces 22 dispositifs présentaient des propriétés de magnétorésistance (MR) avec un comportement similaire. Les 18 dispositifs où nous n'avons pas réussi à détecter de courant avaient probablement une résistance supérieure à notre gamme de mesure, ou de manière moins probable ne possédaient aucun chemin de percolation électrique entre chaque paire

d'électrodes en parallèle. Nous décrivons ci après les propriétés de transport électronique sans ou avec champ magnétique appliqué.

7.4.2 Transport électronique dans les réseaux de nanoparticules de Fe métalliques

Les mesures de transport électronique sont présentées sur la figure 7.5. La résistivité augmente fortement pour les trois échantillons à basse température, et à faible tension de polarisation, indiquant une suppression de courant, typique du régime de blocage de Coulomb dans des assemblées de nano-objets (voir figure 7.5 **b)**, **d)**, **f)**). Ce régime est également mis en évidence sur les caractéristiques I(V) en fonction de la température représentée sur la figure 7.5 **a)**, **c)**, **e)**. Leur comportement varie d'un régime ohmique à température ambiante à un régime fortement non linéaire à basse température avec une ouverture progressive d'un gap de Coulomb. Des études numériques prédisent que caractéristiques I (V) suivent à T = 0 K la relation de Middleton et Wingreen :

$$I \propto \left(\frac{V - V_T}{V_T}\right)^{\zeta}$$

où V_T est la tension seuil à dépasser pour qu'un courant s'établisse [398]. Cette loi de puissance est liée à l'ouverture progressive des chemins de conduction alors que l'exposant ζ est relié à la dimensionnalité des chemins de conduction à travers l'assemblée. $\zeta = 1$ et $\zeta = 5/3$ ont été calculés et confirmés expérimentalement pour des assemblées de nano-objets désordonnées, respectivement en une ou deux dimensions (1D et 2D) [399]. Dans le cas d'assemblées en 3D, seules des estimations expérimentales ont été rapportées avec des valeurs plus grandes que pour le cas 2D [37]. Ici, nous avons trouvé $\zeta = 3.5 \pm 0.2$ (2 ± 0.2) (3.93 ± 0.3) et $V_T = 1.5$ (4.4) (7.5) V pour les échantillons I, II et III respectivement. A noter, ces valeurs de ζ sont dans la même gamme que celles reportées dans des assemblées 2D/3D de nano-objets dans la littérature [36, 530, 531, 532, 397, 517].

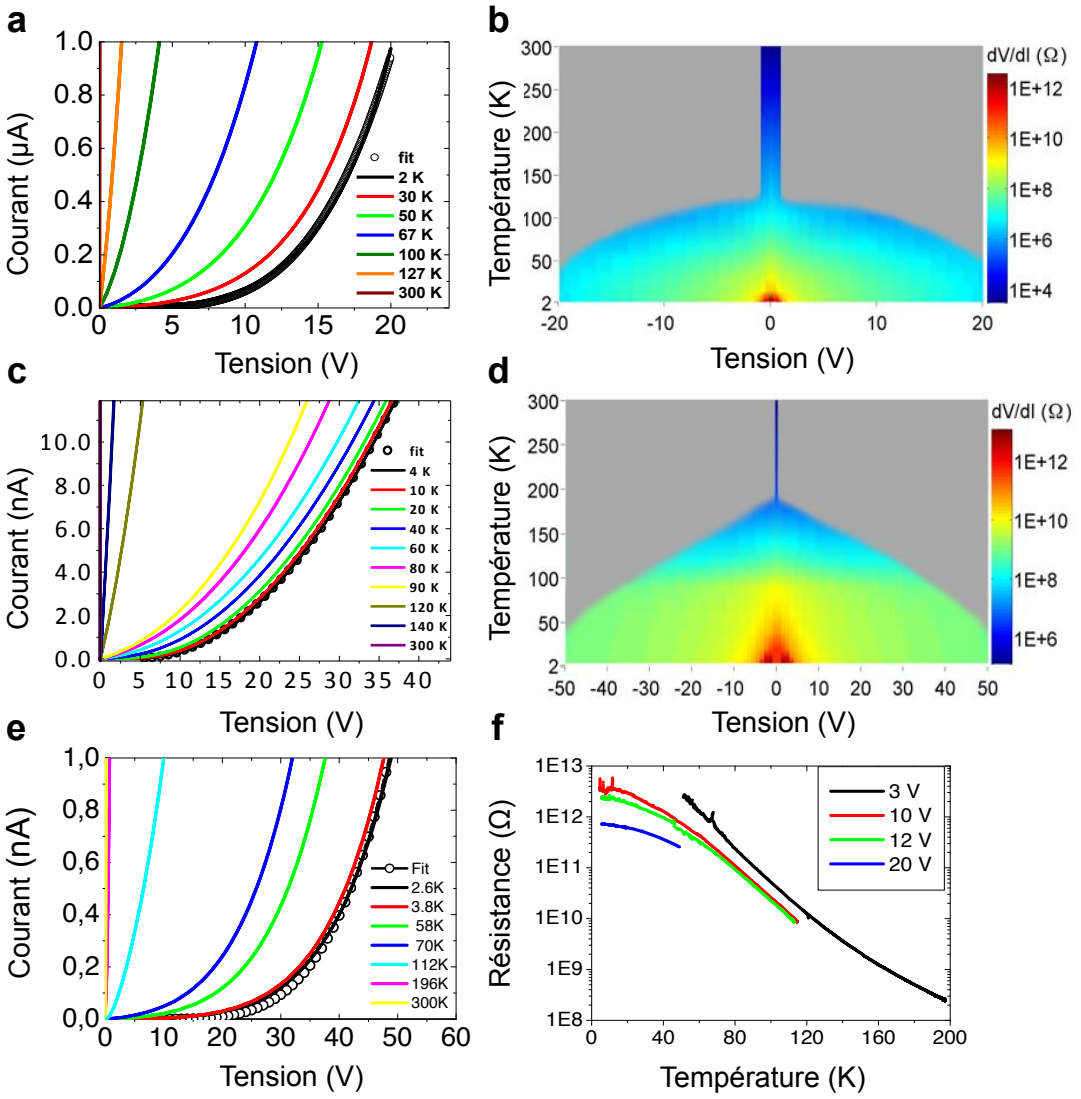


FIGURE 7.5 – *Caractéristiques I (V) mesurées en fonction de la température pour les échantillons I* ***a)****, II* ***c)*** *et III* ***e)****.*
Un ajustement de la caractéristique I (V) à basse température (○) a été obtenu grâce à la relation de Middleton et Wingreen pour $\zeta = 3.5\ (2.0)(3.93)$ *et* $V_t = 1.5\ (4.4)(7.5\ V)$ *respectivement pour les échantillons I (II)(III).* ***b)****,* ***d)*** *Résistances différentielles extraites des caractéristiques I (V) pour* ***b)*** *l'échantillon I* ***d)*** *et l'échantillon II.* ***f)*** *R (T) pour différentes tensions appliquées à l'échantillon III.*

7.4.3 Effet de magnétorésistance dans les réseaux de nanoparticules de Fe métallique

La dépendance de la résistivité des échantillons en fonction du champ magnétique appliqué R (H) est présentée sur les figures 7.6, 7.7 et 7.9. On notera que le champ magnétique externe est appliqué dans le plan des couches de nanoparticules, pour tous les

échantillons. Pour les trois systèmes, nous pouvons noter la présence de deux contributions, en champ faible et champ fort, soit respectivement en dessous et au dessus du champ de saturation magnétique.

Effets de MR à fort champ

Considérons d'abord la contribution à fort champ magnétique. Celle-ci est caractérisée par une diminution linéaire de la résistance ($\sim$ 0.5 %/T), quasiment indépendante de la température, comme en témoigne la quasi superposition de la résistance normalisée au delà du champ de saturation ($\pm$ 10 T) pour différentes températures (T= 1.7 K, 5.1 K, 113.2 K) (Cf figure 7.6 **e)**). On notera que ces dernières mesures ont été obtenues à travers des nano-cubes de **Fe** issus de la même synthèse mais déposés sur un dispositif différent (peignes inter-digités espacés de 150 nm). L'échantillon III présente un comportement très similaire. En effet, les MR à fort champ se superposent jusqu'à 56.5 K. La caractéristique mesurée à 112 K montre une réduction de l'effet de MR fort champ. Enfin, la contribution à fort champ est quasiment indépendante de la tension appliquée ($\sim$ 0.7 %/T quelque soit la tension appliquée), comme cela est présenté sur la figure 7.9 **f)** pour une température fixe (T = 2 K). Ces comportements sont très différents de ceux observés jusqu'alors, notamment pour les réseaux de nanoparticules de **FeCo**. L'échantillon II présente un tout autre comportement. La résistance normalisée présente les mêmes comportements en fonction de la température et de la tension similaire aux systèmes de nanoparticules de **FeCo** et de **Co** décrits dans les chapitres précédents. En effet, comme on peut le voir sur la figure 7.8 **a)**, l'échantillon II a présenté pour une tension fixe de 10 V, de la MR à fort champ avec un comportement non monotone : cette dernière augmente fortement dès 50 K, puis chute brutalement aux alentours d'une température de transition (entre 1.75 et 2.2 K). La dépendance en tension de la MR à fort champ de l'échantillon II, représentée sur la figure 6.6, et **d)**, diminue exponentiellement quand la tension augmente en **b)** pour T = 2.16 K ou reste constante et faible en **c)** pour T = 1.75 K. On obtient pour T = 2.16 K une amplitude de MR à fort champ maximisée égale à 0.65 %/T. Cependant, contrairement aux résultats obtenus pour les nanoparticules de **FeCo** et de **Co**, l'amplitude de la MR ne dépend pas directement du ratio H/T comme on peut le voir sur la figure 7.8 pour **d)** qui correspond au tracé des données brutes et **e)** en H/T. Seule une superposition selon la loi $H/(T+T_{prime})$ est possible, en introduisant une température $T_{prime} = 150$.

Effets de MR à bas champ

La deuxième contribution apparaît à bas champ magnétique ($<$ 0,5 T) en dessous du champ de saturation magnétique. Elle persiste jusqu'à une température élevée (voir

7.6 **b)**, **c)**, 7.7 **b)**, **c)** et 7.9 **b)**, **c)**). A basse température et quelque soit le système considéré, la résistance montre un comportement hystérétique avec l'apparition de deux pics symétriques à $\mu_0 H_P = 150$ (210) mT pour l'échantillon I (II) à T = 1.7 K, et $\mu_0 H_P =$ 175 mT pour l'échantillon III à T = 4 K. Les figures 7.6 et 7.9 **d)** montrent la dépendance en fonction de la température de $\mu_0 H_P$ et $\mu_0 H_C$ respectivement de l'échantillon I et III. Pour les échantillons I et II, cette MR persiste jusqu'à la température ambiante. Diverses origines sont possibles. Afin d'étudier l'hypothèse d'une MR anisotrope, nous avons effectué des mesures de R(H) avec l'échantillon orienté perpendiculairement au champ magnétique. Étant donné qu'aucun changement significatif n'a été constaté (voir figure 7.6 **c)**), cette hypothèse a été exclue. De plus, nous avons estimé la résistivité (à 300 K) de l'assemblée des échantillons au minimum à sept décades au dessus de la résistivité du **Fe** massif. C'est pourquoi, nous pouvons raisonnablement conclure que le MR provient d'un transport tunnel dépendant en spin entre les nano-objets magnétiques.
Dans le régime à faible champ, nous définissons l'amplitude de la TMR comme :

$$TMR = \frac{(R_{max} - R_{min})}{R_{max}}$$

où R_{min} est la résistance mesurée à $\mu_0 H = 0{,}5$ T et R_{max} est la résistance au niveau des pics hystérétiques. Les figures 7.6 **d)**, 7.7 **d)** et 7.9 **d)** présentent l'évolution de l'amplitude de la TMR en fonction de la température pour une tension appliquée de 10 V dans le cas des échantillons I et II, et de 30 V pour l'échantillon III. On notera qu'une tension réduite à 1 (0,1) V pour l'échantillon I (II) a dûe être appliquée au-dessus 130 K pour limiter la densité de courant et éviter d'endommager les ligands. L'amplitude de la TMR pour l'échantillon I(II) est de 0.9(0.6) % et de 0.3(0.1) % à T = 2 K et T = 300 K respectivement, et de 2.4 % et de 0.65 % à T = 4 K et T = 112 K. Parmi tous les dispositifs mesurés (échantillons I,II et III), l'amplitude de la TMR à 4.5 K variait entre 0.6 et 2.4 %.

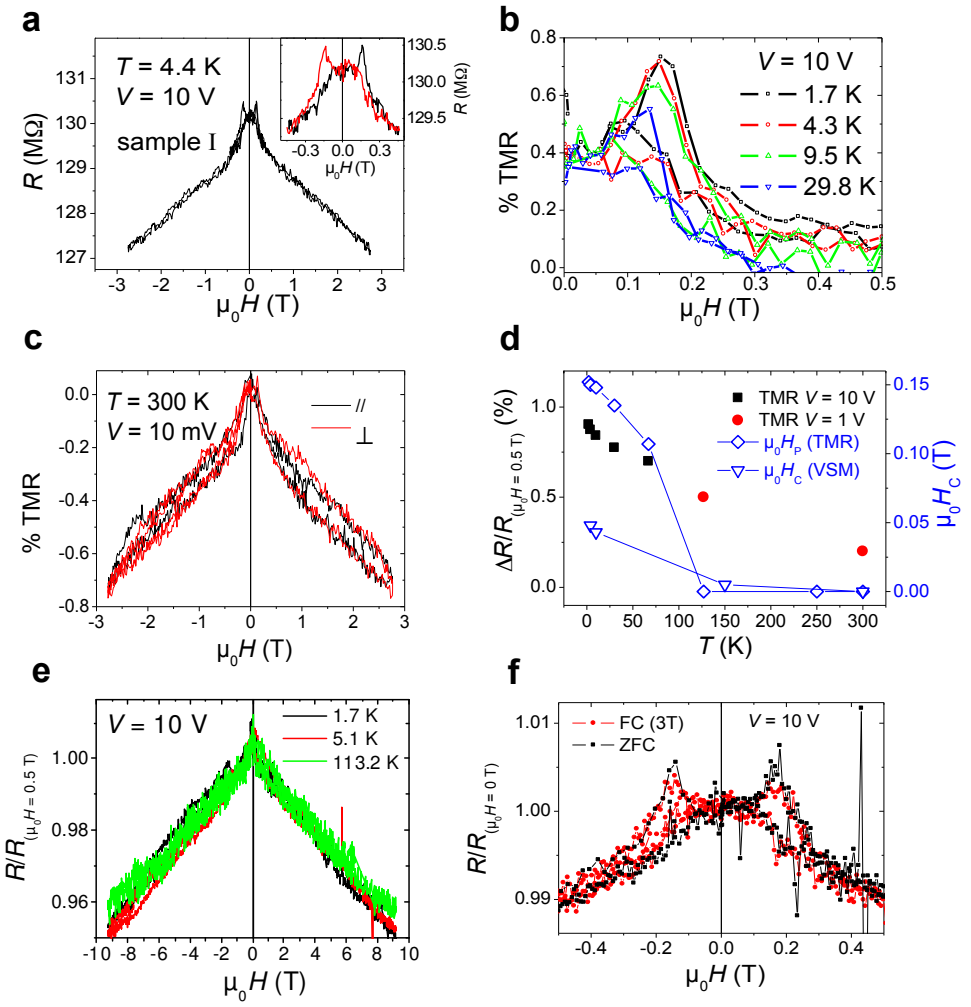


FIGURE 7.6 – *Propriétés de magnéto-transport de l'échantillon I (nanocubes de **Fe** stabilisés par HDA/HDAHCl).*
***a)** Magnétorésistance des nanocubes de **Fe** à T = 4.4 K. En insert : région à champ faible. Les courbes noire et rouge indiquent respectivement l'aller et le retour du champ magnétique appliqué.* ***b)** Dépendance en température des caractéristiques R(H) pour V = 10 V.* ***c)** Magnétorésistance des nanocubes de **Fe** à température ambiante avec le champ magnétique appliqué dans et hors du plan de l'échantillon (courbes noire et rouge respectivement).* ***d)** Dépendance en température de la magnétorésistance tunnel des nanocubes de **Fe** (■ et ●), les champs coercitifs déduits des courbes de magnétorésistance (◇) et des mesures d'aimantation (▽).* ***e)**, **f)** Magnétorésistances à fort et bas champ mesurées sur la même synthèse mais sur des dispositifs différents :* ***e)** Magnétorésistance à fort champ des nanocubes de **Fe** (± 10 T) mesurée à tension fixe V = 10 V pour différentes températures.* ***f)** Magnétorésistance pour V =10 V à T = 4.7 K après refroidissement sans champ (■) et sous 3 T (●).*

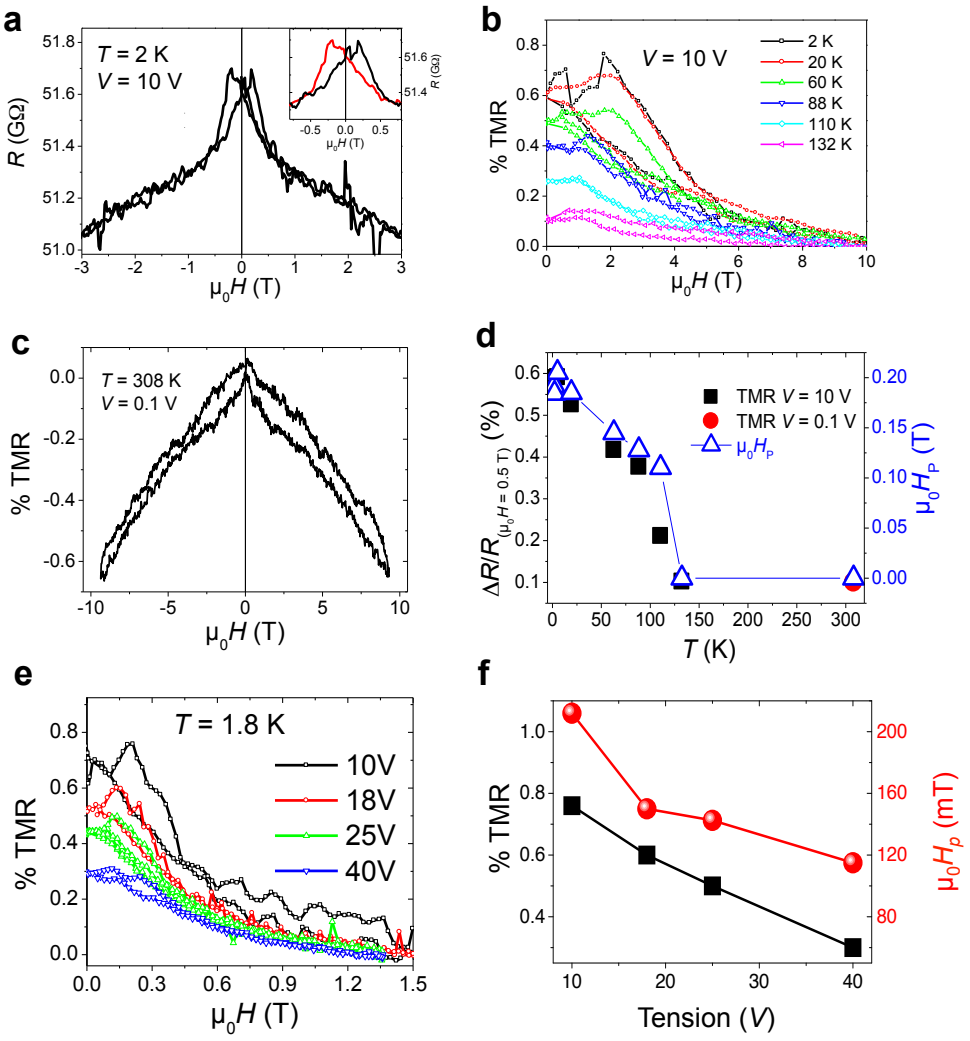


FIGURE 7.7 – *Propriétés de magnéto-transport de l'échantillon II (nanoparticules de **Fe** stabilisées par HDA/AP).*
a) *Magnétorésistance des nanoparticules de **Fe** à $T = 2$ K. En insert : région à champ faible.* ***b)*** *Dépendance en température des caractéristiques $R(H)$ pour $V = 10$ V.* ***c)*** *Magnétorésistance des nanoparticules de **Fe** à température $T = 308$ K.* ***d)*** *Dépendance en température de la magnétorésistance tunnel des nanocubes de **Fe** (■ et ●), les champs coercitifs déduits des courbes de magnétorésistance (◇) et des mesures d'aimantation (▽).* ***e)*** *Dépendance en tension des caractéristiques $R(H)$ pour $T = 1.8$ K.* ***f)*** *Résumé de la dépendance de l'amplitude de la TMR (■) et du champ coercitif (●) en fonction de la tension à $T = 1.8$ K.*

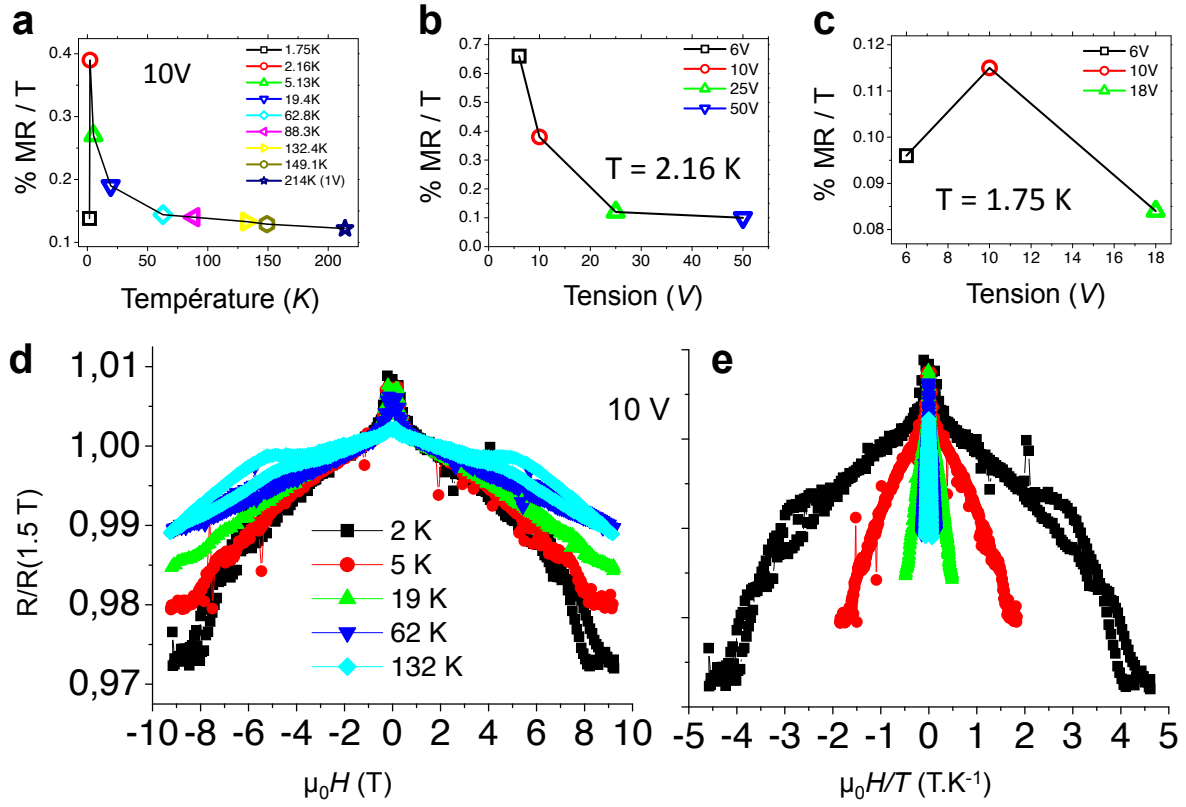


FIGURE 7.8 – *Propriétés de magnéto-transport de l'échantillon II à fort champ (nanoparticules de **Fe** stabilisées par **AP/HDA**).*
***a)** Magnétorésistance à fort champ des nanoparticules de **Fe** (± 10 T) mesurée à une tension fixe de 10 V en fonction de la température. **b)** Magnétorésistance à fort champ (± 10 T) à température fixe au dessus de la transition (T > 1.8 K) pour différentes tensions appliquées. **c)** Magnétorésistance à fort champ (± 10 T) à température fixe en dessous de la transition (T < 1.8 K) pour différentes tensions appliquées. **d)** Evolution de la MR à fort champ en fonction de la température.**e)** Superposition en H/T des courbes de MR à fort champ (10 T) normalisées par rapport à R(1.5 T) pour une tension de 10 V*

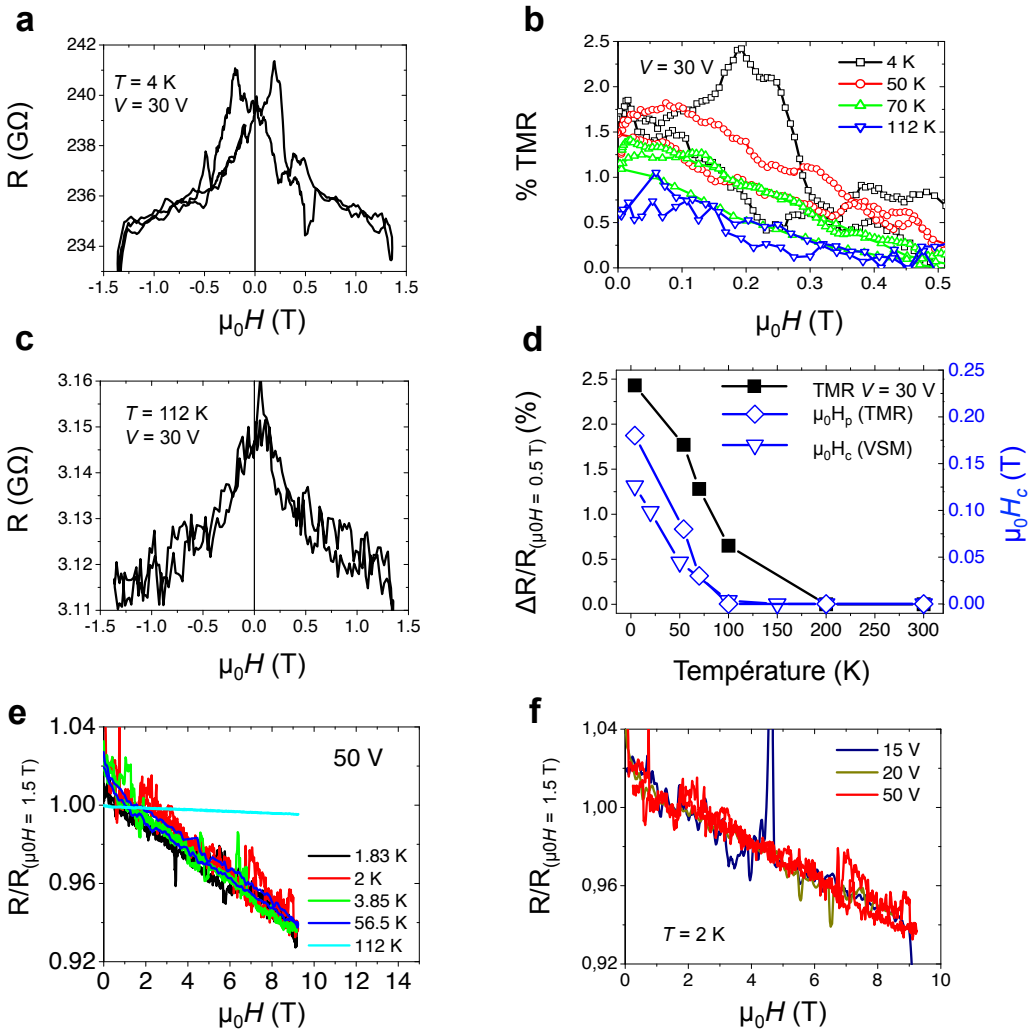


FIGURE 7.9 – *Propriétés de magnéto-transport de l'échantillon III (nanoparticules de **Fe** stabilisées par **HDA**).*
***a)** Magnétorésistance des nanoparticules de **Fe** à $T = 4$ K. **b)** Dépendance en température des caractéristiques R(H) pour $V = 30$ V. **c)** Magnétorésistance des nanoparticules de **Fe** à haute température ($T = 112$ K). **d)** Dépendance en température de la magnétorésistance tunnel des nanoparticules de **Fe** (■), les champs coercitifs déduits des courbes de magnétorésistance (◇) et des mesures d'aimantation (▽). **e)** Magnétorésistance à fort champ des nanoparticules de **Fe** (± 10 T) mesurée à tension fixe $T = 2$ K pour différentes tensions appliquées. **f)** Magnétorésistance à fort champ (± 10 T) à température fixe pour $V = 50$ V*

A basse température, le champ de retournement déduit des mesures de magnétorésistance $\mu_0 H_P$ est plus élevé que celui déduit des mesures d'aimantation quasi-statique $\mu_0 H_C$. Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans les assemblées granulaires de nanoparticules de **Co** [472]. Une explication probable est que, dans le régime de blocage de Coulomb, les électrons se déplacent préférentiellement à travers les nano-objets de plus grands volumes (et donc avec un champ de retournement plus grand), car ces derniers

présentent une énergie de charge plus faible. Cette hypothèse est confirmée par la dépendance de la tension de $\mu_0 H_P$ mesurée sur l'échantillon II, où une augmentation de $\mu_0 H_P$ est observée à basse tension (voir figure 7.7, **f)**. Cette tendance est extraite des caractéristiques R (H) en **e)**. A T = 300 K, $\mu_0 H_P$ et $\mu_0 H_C$ tendent vers une valeur nulle, en raison du comportement superparamagnétique des nano-objets. La MR à faible champ est encore visible à température ambiante pour les échantillons I et II alors que celle-ci disparaît pour une température supérieure à 112 K pour l'échantillon III. Il est également intéressant de noter que la mesure de R(H) après un refroidissement de 300 K à 4.7 K sous un champ magnétique de 3 T se superpose à celle réalisée après un refroidissement à champ nul (voir figure 7.6 **f)**). Cette mesure est une preuve de l'absence d'un couplage d'échange magnétique avec un oxyde présent à la surface des nano-objets. Cela confirme à nouveau l'efficacité du protocole utilisé pour l'élaboration des dispositifs de mesure à base de nano-objets magnétiques sensibles à l'oxydation.

Discussion et interprétation des mesures de MR sur les nanoparticules de Fe :

Pour la première fois, les études sur les nanoparticules de **Fe** ont permis de mettre en évidence des comportements très proches de ceux que l'on peut observer sur des systèmes élaborés par voie physique. En particulier, nous avons pu observer de la TMR, persistante jusqu'à température ambiante, avec des effets à fort champ relativement limités. Les amplitudes de TMR mesurées à basse température sont faibles par rapport aux valeurs théoriques attendues. Dans le cadre du modèle de Jullière [414], Maekawa et coll. ont dérivé une expression théorique de la TMR pour une assemblée de nano-objets sans interaction [453] :

$$\frac{P^2(1- < cos\theta >)}{(1+P^2)}$$

où P est la polarisation de spin du matériau magnétique, et θ est l'angle entre les moments magnétiques de deux nano-objets voisins. Il est généralement admis que les moments magnétiques des nano-objets sont orientés de façon aléatoire au champ coercitif de l'assemblée. Par conséquent, $< cos\ \theta >= 0$ et l'amplitude de la TMR se réduit à $P^2/(1+P^2)$. Compte tenu de cette dernière expression, nous estimons que la polarisation en spin des nano-objets de **Fe** est comprise entre ≈ 8-16 %, respectivement pour des amplitudes comprises entre 0.6 et 2.4 %. Ces valeurs sont plus faibles que la polarisation en spin du **Fe** dans les jonctions tunnel munies d'une barrière amorphe d'alumine où $P = 38$ % [430]. Cependant, la faible amplitude de la TMR n'implique par nécessairement une faible valeur

de P, mais peut être liée à l'orientation relative des moments magnétiques voisins. En effet, des études numériques sur des assemblées en 2D de nano-objets ont montré qu'en raison des interactions dipolaires, la configuration magnétique des nano-objets au champ coercitif favorise la formation de chaînes de nano-objets avec un couplage ferromagnétique des moments magnétiques. Cela conduit à une valeur non nulle de $< \theta >$ au champ coercitif. Par conséquent, l'amplitude de la TMR est réduite [457]. Ce comportement est particulièrement marqué pour les matériaux magnétiques doux avec une anisotropie magnétique faible comme dans les systèmes étudiés. Quantitativement, l'estimation des interactions dipolaires magnétiques h_D est donnée par $h_D = a^3/d^3$, où a est le rayon des nano-objets et $d_{c-c} \approx 11$ nm est la moyenne de la distance centre-centre entre deux nano-objets voisins. Ici, $h_D = 0.55$ qui est révélateur d'un fort couplage magnétique [529, 444]. Cela signifie que la polarisation estimée est probablement sous-estimée. Par ailleurs, cela indique que la configuration magnétique et le retournement coopératif des moments magnétiques de l'assemblée sont principalement dominés par les interactions dipolaires, et non par la morphologie des nano-objets (cubique ou sphérique). Ceci est en accord avec la similitude des mesures de TMR pour les deux échantillons, qui sous entend un même mécanisme de renversement de l'aimantation dans les deux cas. Fait intéressant, lorsqu'on augmente la température de 2 K jusqu'à température ambiante, l'amplitude de la TMR de l'échantillon I ne diminue seulement que d'un facteur ~ 3. Cette dépendance en température de l'amplitude de la TMR est très proche de celle mesurée pour des matériaux granulaires de Co-Al-O [458] et les jonctions tunnel magnétiques [533], où le rapport de la TMR ne varie que d'un facteur ~ 2 entre 2 et 300 K. Cela confirme que le mécanisme de transport de conduction électronique se fait par effet tunnel sur toute la gamme de températures accessibles, et plus important encore, il indique pour la première fois que l'efficacité des barrières organiques est maintenue jusqu'à température ambiante. Une optimisation plus poussée des caractéristiques de la TMR implique l'optimisation du mécanisme de retournement des moments magnétiques de l'assemblée de nano-objets, grâce à l'optimisation de leur anisotropie et organisation [457] ainsi que l'étude sur d'autres types de ligands. Des assemblées de plus petites tailles et/ou l'utilisation de matériaux à plus forte anisotropie permettrait de limiter les interactions dipolaires et d'éviter ainsi la formation de chaînes de nano-objets avec un couplage ferromagnétique des moments magnétiques qui est probablement la cause de l'absence de TMR détectables sur les 8 des 22 échantillons mesurés. Récemment, nous avons réalisé des mesures préliminaires sur des réseaux de plus petites dimensions localisés entre des électrodes présentant des gaps plus faibles. Ces mesures ont montré une augmentation significative de l'amplitude de la TMR à basse température (4 K), qui passe de 2.4 % à plus de 6.5 % lorsque l'espacement est réduit de 4 μm à 200 nm respectivement (voir figure 7.10). Ce premier résultat confirme ainsi nos hypothèses sur

les effets des interactions dipolaires, et doit être validé prochainement par des mesures sur des gaps en regard espacés d'environ 50 nm. Nous espérons encore augmenter les amplitudes de TMR et pourquoi pas atteindre plusieurs pour-cents à température ambiante grâce aux systèmes de nano-objets de type I ou II.

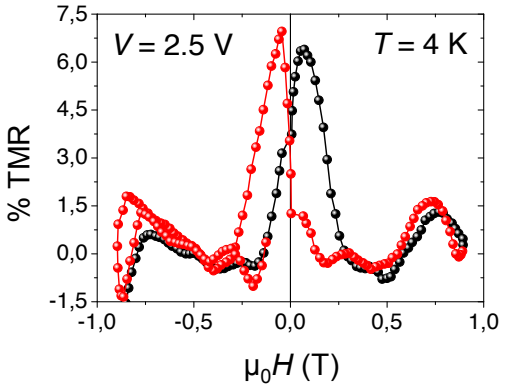


FIGURE 7.10 – *Courbe de MR de nanoparticules de* ***Fe*** *entourées uniquement d'****HDA*** *et mesurées sur des peignes inter-digités espacés de 200 nm. La mesure a été faîte à basse température (T = 4 K) pour une tension appliquée de 2.5 V.*

Les effets forts champs, sont eux aussi différents de ceux observés jusqu'alors. Sur les deux systèmes **HDA**/HDAHCl et **HDA**, les courbes se superposent sur une large plage de température, et la transition autour de 2 K a disparue. Seules les particules stabilisées par le mélange **AP**/**HDA** présentent un comportement proche de celui observé jusqu'alors. Pour cette dernière, la dépendance en tension est toujours exponentielle, et celle-ci apparait dans une gamme de température restreinte en dessous de 20 K, puis disparait en dessous de 2 K. La superposition des courbes de MR est obtenue en $H/(T + T_{prime})$ au lieu de H/T, en introduisant une température $T_{prime} = 150$. Dans ce dernier cas, la MR semble aussi liée à un effet d'impureté de surface, non plus isolée comme dans les cas précédents, mais couplée avec le coeur de la particule, mis en évidence par la température T_{prime}.

Les résultats les plus propres ont été obtenus sur les nanocubes de **Fe** métalliques stabilisés par l'**HDA**/HDACl (échantillon I). Ils se caractérisent par une contribution à bas champ dûe à de la TMR jusqu'à température ambiante, et des effets relativement limités à fort champ magnétique au delà de la saturation magnétique . La même tendance est observée sur les particules de **Fe** stabilisées par l'amine **HDA** seule. Les nanoparticules stabilisées par le mélange de ligands **AP**/**HDA** présentent également de l'effet TMR jusqu'à température ambiante, mais aussi des effets forts champs. Toutefois, ceux-ci diffèrent légèrement des systèmes précédents. Cela démontre que les molécules utilisées ici et les liaisons chimiques sur la surface (amine, carboxylate de **Fe**) préservent la polarisation de spin jusqu'à température ambiante. L'autre point important concerne la synthèse chimique, le choix des précurseurs, et de l'agent réducteur. L'utilisation du précurseur

$[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ combiné à une réduction sous hydrogène garantit un état de surface aussi propre que possible avec des spectres Mössbauer et une aimantation caractéristiques du **Fe** métallique. Pour tous les systèmes précédents **FeCo** ou **Co**, tous présentaient une faible aimantation, et des phases carburées ont été identifiées sur le **FeCo**. Jusqu'à présent, nous suspectons que la carburation des nanoparticules et la présence de molécules de CO coordonnées sur la surface étaient préjudiciables au transport polarisé en spin. Nous montrons dans la partie suivante que la carburation des particules de **Fe** stabilisées par l'**HDA**/HDAHCl conduit à la disparition de la TMR à basse température et à un comportement à fort champ similaire à celui observé pour le **FeCo** et le **Co**.

7.5 Synthèse et propriétés magnétiques de nanoparticules de carbure de Fe

De manière générale, la synthèse de particules de carbure de Fer est réalisée en deux étapes. La première étape consiste à fabriquer des particules de Fer métallique stabilisées par $C_{16}H_{33}NH_2$ (**HDA**), $C_{16}H_{33}NH_3Cl$ (HDAHCl), via la décomposition du précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ dans le mésitylène. Contrairement au système précédent, la réaction est réalisée sous Ar, et l'amine des ligands **HDA** joue ici le rôle de réducteur. Les observations par microscopie électronique en transmission mettent en évidence des nanoparticules de Fer métallique de structure cubique centrée (b_{cc}), avec une distribution de taille très étroite. La spectroscopie Mössbauer confirme la réduction complète du précurseur et l'absence de toute trace d'oxyde ou de résidu de précurseurs. La deuxième étape consiste à rajouter à la solution colloïdale de nanoparticules un second précurseur le $Fe(CO)_5$. La réaction est réalisée sous dihydrogène à 150 °C. Après un jour de réaction, et lavage magnétique, les nanoparticules observées par **MET** présentent une taille plus importante (voir figure 7.11). Les études structurales par rayons X et spectroscopie Mössbauer montrent une carburation à coeur des particules. La décomposition du $Fe(CO)_5$ conduit à une augmentation de la taille des particules. La carburation est liée à la dissociation du CO sur la surface des particules, qui se traduit par un enrichissement des particules en carbone pour former des mélanges de phase $Fe_{2.2}C$ et Fe_5C_2. Ces deux phases sont métalliques et ferromagnétiques. Concernant la surface des particules, il est très probable que celle-ci soit couverte de CO. Les détails de ces synthèses et les propriétés associées sont présentés dans la référence [534].

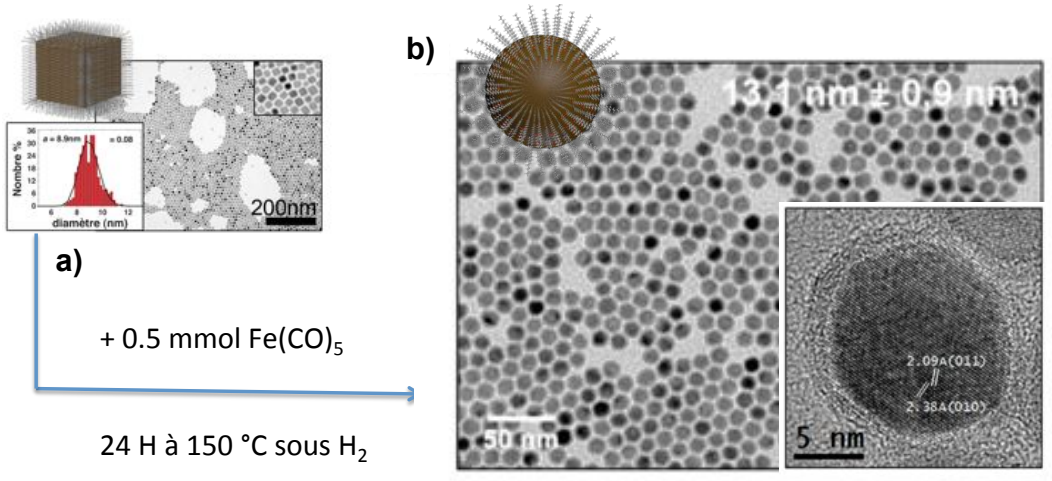


FIGURE 7.11 – *Schéma récapitulatif de la synthèse et des conditions expérimentales permettant d'obtenir des nanoparticules de carbure de Fer.*
Des nanoparticules de carbure de Fer sont synthétisées en deux étapes : ***a)*** *la première consiste à synthétiser des nano-cubes (système I) présentés précedemment.* ***b)*** *La deuxième étape consiste à rajouter à la solution colloïdale de nano-cubes un second précurseur le* $Fe(CO)_5$*. La réaction est réalisée sous dihydrogène à 150 °C pendant 24 H. Les nanoparticules observées par* ***MET*** *présentent une taille plus importante. La distribution de taille est monodisperse est centrée sur 13.1 nm* $\pm$ *0.9.*

Les études de magnétotransport présentées ci-après proviennent d'un échantillon issu de ces synthèses que l'on nomme "échantillon IV". La première étape a consisté en la décomposition d'un équivalent de $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ en présence d'1.5 équivalent de HDAHCl, et de 2 équivalent de **HDA**, durant 2 jours sous Ar, à 150 °C. Ensuite le réacteur est rechargé avec 0.5 équivalent de $Fe(CO)_5$, mis sous pression d'H_2 et placé à 150 °C durant 1 jour. L'échantillon est ensuite lavé et trié magnétiquement afin de supprimer autant que possible les petites particules et les espèces moléculaires. Les étapes sont enchaînées et l'ensemble des manipulations est réalisés en boîte à gants. Au final, les observations par **MET** basse résolution montrent une population de nanoparticules plutôt sphériques, homogènes en taille, centrée sur un diamètre de 13.1 $\pm$ 0.9 nm voir 7.12 **a)**. La spectroscopie Mössbauer met en évidence l'absence totale de Fer métallique, et montre la présence de carbures de Fer, $Fe_{2.2}C$ et Fe_5C_2 en quantités relatives de 46 % et 43 % (voir figure 7.12 **b)**. Une contribution de 11 % est liée à une composante paramagnétique, qui peut être mise en relation avec l'aimantation mesurée à 5 T et à 2 K égale à 146 $A.m^2.Kg^{-1}$, très réduite par rapport au **Fe** massif. En revanche, si on tient compte la présence de CO à la surface (et donc d'une couche de surface peu magnétique), l'aimantation correspond bien à celle de carbures.

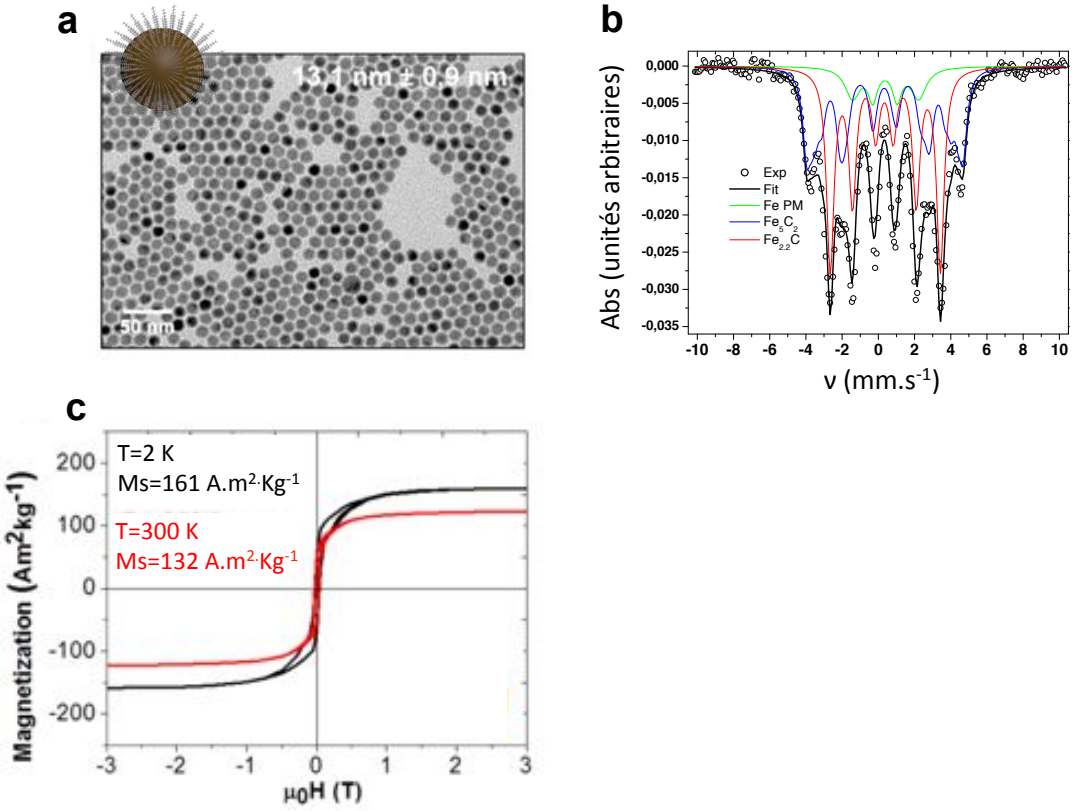


FIGURE 7.12 – *Propriétés structurales et magnétiques de Nps de carbure de Fer.* ***a)*** *Les nanoparticules observées par* ***MET*** *présentent une taille plus importante que le système de Nps I. La distribution de taille est centrée sur 13.1 nm ± 0.9.* ***b)*** *Spectre Mössbauer d'un échantillon représentatif mettant en évidence l'absence totale de Fer métallique, et montre la présence de carbures de Fer, $Fe_{2.2}C$ et Fe_5C_2 en quantités relatives de 46 % et 43 %. Une contribution de 11 % est liée à une composante paramagnétique.* ***c)*** *Mesures par* ***SQuID*** *de l'aimantation (146 $A.m^2.Kg^{-1}$) des NPs à 2 K et 300 K.*

7.6 Préparation des dispositifs de mesure de transport

Après plusieurs procédures de lavage afin d'éliminer autant que possible les espèces moléculaires, et les petites nanoparticules dûes à une deuxième nucléation, les nano-objets ont été piégés entre des électrodes en forme de peignes inter-digités espacées de 4 μm par la technique de diélectrophorèse (voir partie précédente 4.3). Pour éviter l'oxydation de ces derniers, les dépôts ont été effectués en boîte à gants sous atmosphère inerte. Les dispositifs ont été ensuite transférés dans le bâti couplé directement à la boîte à gants, afin de les protéger grâce à une couche d'alumine (100 ou 200 nm) déposée par pulvérisation cathodique RF. Le processus est identique à celui utilisé précédemment pour les nanoparticules de Fer métallique.

Les caractérisations en microscopie des échantillons élaborés sont présentées sur la figure 7.13. Même si le remplissage n'est pas optimal (voir clichés de microscopie optique sur la figure 7.13 **a)**, **b)**), des clichés de **MET** en coupe (voir figure 7.13 **c)-f)**) mettent en évidence des dépôts multi-couches, auto-assemblés de manière désordonnée mais permettant d'induire de nombreux chemins de conductions. En effet, les huit paires d'électrodes possèdent des résistances mesurables à température ambiante (voir figure 7.13 **f)**). Des clichés de **MET** sur la figure 7.13 permettent d'apprécier la morphologie d'un chemin de conduction électrique probable.

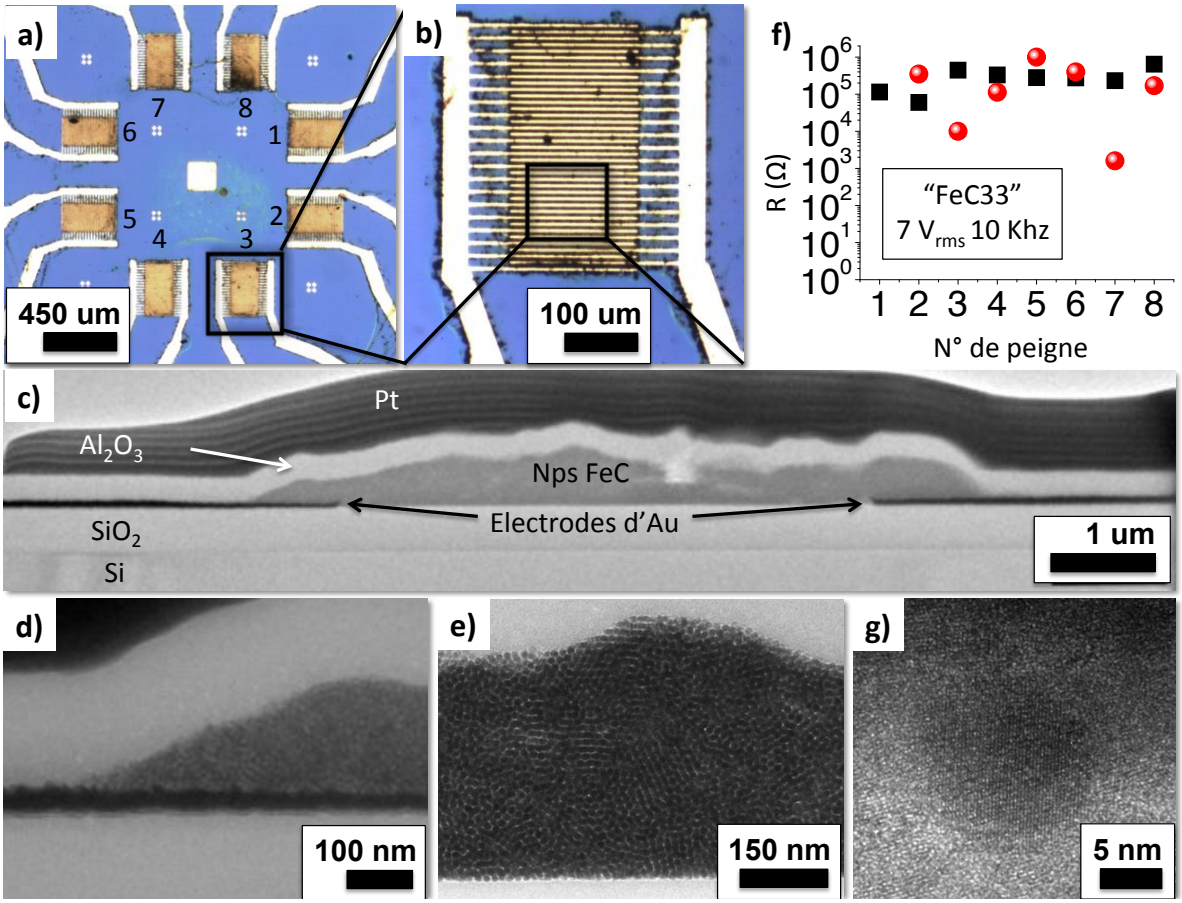


FIGURE 7.13 – *Dépôt par DEP de nanoparticules de **FeC** de 12.6 nm de diamètre. La tension et la fréquence du champ électrique appliquées sont respectivement égales à 7 V_{rms} et 10 KHz. En **a)** et **b)** des clichés de microscopie optique respectivement à faible et fort grandissement. **c)** Cliché de **MET** de la zone découpée par **FIB** pour une observation en cross-section. On notera qu'une couche de platine est déposée en haut de l'échantillon pour le protéger pendant la découpe. **d)**, **e)** Cliché de **MET** à plus forts grandissements de différentes zones du cliché **c)**. On notera que l'assemblée de nanoparticules de **FeC** a été préalablement protégée de l'oxydation grâce à une couche d'alumine (Al_2O_3) d'environ 200 nm. **f)** Un cliché à fort grandissement sur une nanoparticule proche de l'interface assemblée-alumine. **g)** Résumé des résistances électriques : après le dépôt par DEP (■) puis mesurées à nouveau juste après le dépôt d'Al_2O_3 de 200 nm d'épaisseur (●).*

7.7 Propriétés de magnétotransport de nanoparticules de carbure de Fe

Les mesures de transport électronique sont présentées sur la figure 7.14. La résistivité augmente fortement à basse température et à faible tension de polarisation, indiquant une suppression de courant, typique du régime de blocage de Coulomb, également mis en évidence sur les caractéristiques I(V) en fonction de la température (voir figure 7.14 **a)**, **b)**). Leur comportement varie d'un régime ohmique à température ambiante à un régime fortement non linéaire à basse température avec une ouverture progressive d'un gap de Coulomb. On remarque que le régime de blocage de Coulomb est décalé vers les basses températures par rapport aux échantillons I, II, II, car les nanoparticules IV possèdent un diamètre plus important. L'ajustement de la caractéristique I (V) à basse température permet d'extraire des valeurs de $\zeta = 2.8 \pm 0.04$ et $V_T = 0.54 \pm 0.05$ V. Cette valeur de ζ est dans la même gamme que celles reportées dans les assemblées de nano-objets de Fe précédents (échantillons I, II, III) et en accord avec les clichés de microscopie mettant en évidence des chemins de conductions probablement quasi 2D ou 3D.

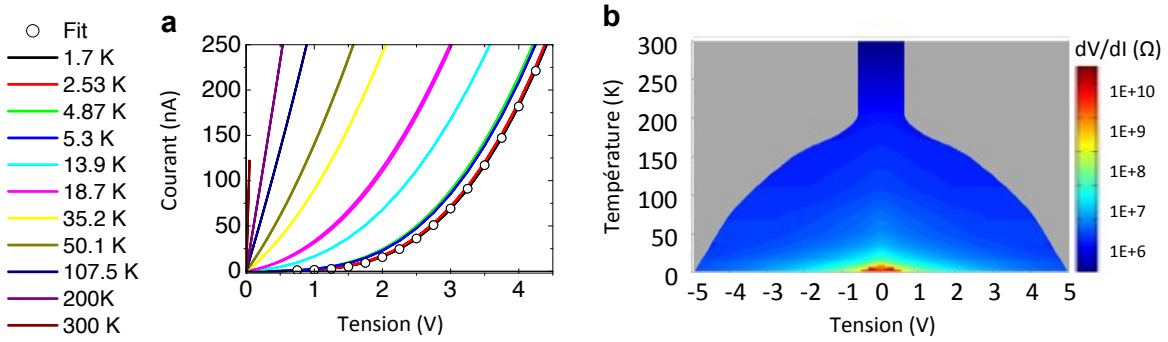


FIGURE 7.14 – *Caractéristiques I (V) mesurées en fonction de la température de l' échantillon VI* ***a)****. Un ajustement de la caractéristique I (V) à basse température (○) a été obtenu grâce à la relation de Middleton et Wingreen pour* $\zeta = 2.8 \pm 0.04$ *et* $V_t = 0.54 \pm 0.05$. ***b)*** *Résistances différentielles extraites des caractéristiques I (V).*

La dépendance de la résistivité en fonction du champ magnétique appliqué R (H) est présentée sur la figure 7.15. On notera que le champ magnétique externe est appliqué dans le plan des couches de nanoparticules. A l'instar des résultats précédents, nous pouvons noter la présence de deux contributions, en champ faible et champ fort, soit respectivement en dessous et au dessus du champ de saturation magnétique.

Commençons par les effets à fort champ : nous observons que la résistance normalisée présente les mêmes comportements en fonction de la température que les systèmes de na-

noparticules de **FeCo**, de **Co** et de **Fe** (système II uniquement) décrits dans les chapitres précédents. En effet, comme on peut le voir sur la figure 7.15 **a)** et **c)**, l'échantillon IV a présenté pour une tension fixe de 1 V, de la MR à fort champ avec un comportement non monotone : cette dernière augmente fortement dès 50 K, puis chute brutalement aux alentours d'une température de transition (entre 1.75 et 2.2 K). On obtient pour T $\sim$ 2 K une amplitude de MR à fort champ maximisée égale à 0.85 %/T pour une tension appliquée de 1 V, dans la même gamme de valeur que celles observées pour les systèmes I, II ,III (entre 0.4 et 0.7 %/T). De plus, comme pour les nanoparticules de **FeCo** et de **Co**, l'amplitude des différentes MR se superposent directement avec le ratio H/T (voir figure 7.15 **b)**.

La deuxième contribution apparaît à bas champ magnétique ($<$ 0,5 T), en dessous du champ de saturation magnétique. A l'instar des trois échantillons précédents, le système IV a présenté de la TMR, avec des pics symétriques hystérétiques dont les fortes valeurs sont comprises entre $\mu_0 H_P \sim 500(375)$ mT. Néanmoins, son amplitude est comprise entre 0.1 et 0.15 % (respectivement pour T = 35 et 110 K), qui est significativement plus faible que dans les cas précédents (comprises entre 1.4-2.4 %). De plus, elle n'a été observée que dans une fenêtre de température précise (entre 35 et 110 K).

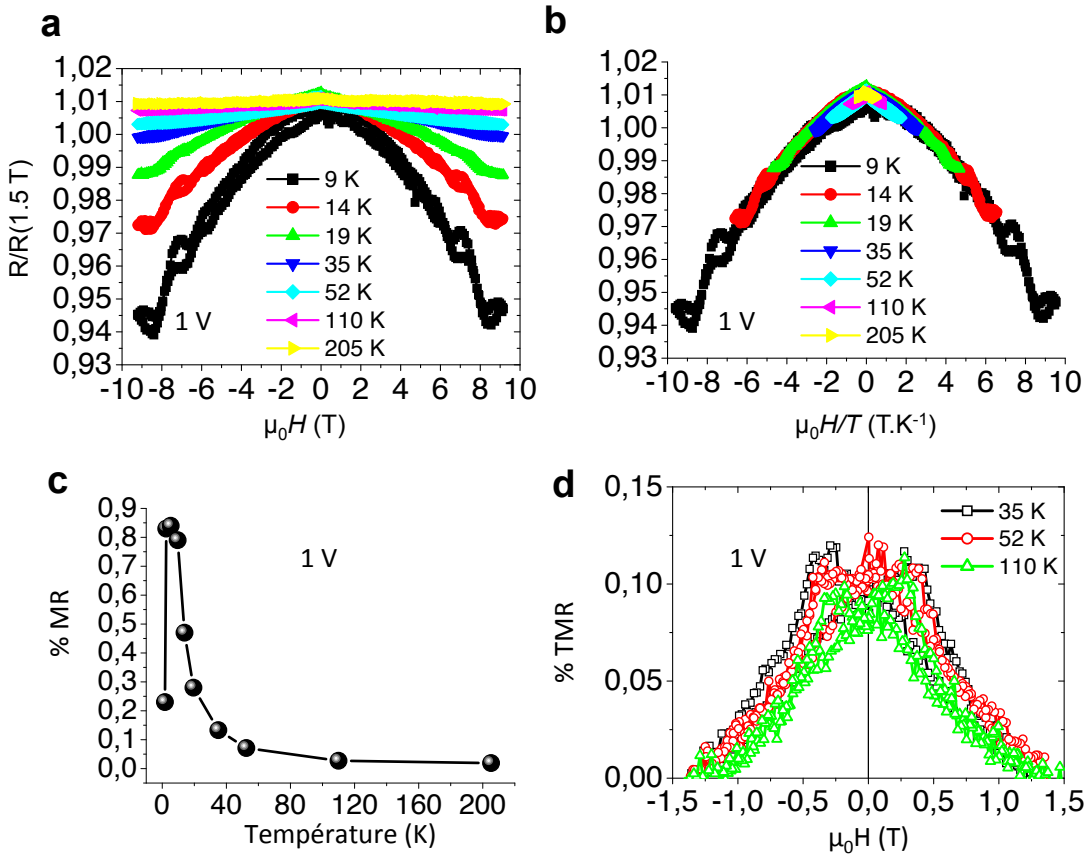


FIGURE 7.15 – *Propriétés de magnéto-transport de l'échantillon IV pour une tension de 1 V.* ***a)*** *Evolution de la MR à fort champ en fonction de la température.* ***b)*** *Superposition en H/T des courbes de MR à fort champ (10 T) normalisées par rapport à R(1.5 T).* ***c)*** *Evolution de la MR à fort champ en fonction de la température mettant en évidence de la chute brutale de l'amplitde de la MR à très basse température ($T \sim 1.8$ K).* ***d)*** *Dépendance en température de la magnétorésistance tunnel des nanoparticules de carbure de* ***Fe****.*

Discussion et interprétation des mesures de MR sur les nanoparticules de carbure de Fe

A ce jour, même si il est difficile de conclure quant à la coexistence à basse température de la MR tunnel et à fort champ, nous pensons que de part sa très faible amplitude par rapport à celle du fort champ, nous n'ayons pu la détecter à basse température ($T < 30$ K). Néanmoins, le point important concerne l'influence de la carburation et de la présence de molécules de CO coordonnées sur la surface. En effet, cela conduit à une forte réduction de l'aimantation mais aussi à l'apparition d'un régime à fort champ magnétique, qui n'a pas été vu sur le système I synthétisé avec le précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]_2$ seul. Nous pouvons de plus écarter l'influence des carbures sur les effets à fort champ, car ces

derniers sont métalliques. Une hypothèse quant à leur origine serait la pollution de la surface par le CO, responsable de l'apparition des effets forts champs comme ceux décrits par R.P. Tan sur le **FeCo** [63]. Par ailleurs, des calculs de structure électronique ainsi que des mesures expérimentales sur de petites particules, montrent que la coordination du CO sur la surface conduit à une perte de magnétisme, et donc a une perte probable de la polarisation électronique. Par conséquent, la présence de CO est probablement responsable de la forte réduction de l'amplitude de la TMR.
Ces dernières mesures démontrent le rôle prépondérant joué par la qualité de la surface, et l'obligation d'utiliser des voies de synthèse les plus propres possibles afin d'obtenir des effets de TMR tels ceux décrits et observés sur les couches minces élaborées par voie physique.

7.8 Conclusion

Au cours des mesures de magnéto-transport présentées précédemment, nous avons démontré la possibilité d'utiliser différents jeux de ligands comme l'**HDA/HCL** / **HDA** (échantillon I) et l'**AP**/**HDA** (échantillon II) ou encore de l'**HDA** seule (échantillon III). Ces ligands, largement utilisés dans le domaine de la synthèse organométallique, permettent de mesurer du transport polarisé en spin jusqu'à température ambiante pour les échantillons I et II, et jusqu'à ≈ 110 K pour les échantillons III et IV. Il existe également d'autres molécules, telles que des thiols ou des trioctylphosphines qui sont actuellement utilisées pour stabiliser des nano-objets avec différentes interactions électroniques entre les centres métalliques et les groupements fonctionnels des molécules. De plus, la conduction à travers leurs chaînes aliphatiques peut être modulée en fonction de la densité des liaisons π. Par ailleurs, des calculs théoriques ont récemment montré que le bon choix des molécules pour du transport électronique polarisé en spin, pourrait renforcer l'asymétrie entre les coefficients de transmission des spins minoritaires et majoritaires, conduisant à une augmentation de l'amplitude de la MR [38]. Bien que de grandes amplitudes de TMR ont été reportées à faible température pour ce genre de molécules dans le cas des jonctions tunnel [446, 444, 535], l'amplitude de la TMR reportée à haute température dans ces travaux, lorsqu'elle est maintenue à température ambiante, possède une amplitude ne dépassant jamais quelques pour-cents. Nos résultats démontrent que les nano-objets synthétisés par voie chimique pourraient être des candidats alternatifs idéaux pour étudier le transport dépendant en spin dans les nano-structures hybrides moléculaires, notamment en raison de barrières tunnel organiques naturelles qui les entourent, par rapport aux jonctions tunnel magnétiques qui nécessitent une attention particulière lors de l'élaboration physique des barrières [446, 444, 535].

Chapitre 8

Résumé : de la chimie des nanoparticules aux propriétés de magnétotransport

8.1 Introduction

Les études de magnétotransport que nous avons réalisées sur les différents systèmes de nano-objets magnétiques et métalliques nous ont permis de mettre en évidence différents régimes de magnétorésistance, fort champ, et bas champ. Pour le régime bas champ, qui fut notre principal objectif, nous avons mis en évidence des effets de magnétorésistance tunnel persistants jusqu'à température ambiante. Nos études montrent le rôle prépondérant joué par la méthode de l'élaboration chimique sur les propriétés de magnétotransport. L'objet de ce chapitre est de faire le bilan de ces études et de proposer un cahier des charges pour la synthèse des nanoparticules, ce en vue d'optimiser les propriétés de transport électronique.

8.2 Récapitulatif

Nous avons résumé toutes les informations précédentes, relatives aux conditions de synthèse, de caractérisations et des propriétés de magnétorésistance des différents systèmes, dans les tableaux 8.1) **pour les systèmes I, II, III** et 8.2 **pour les systèmes IV, V, VI**.

Nous rappelons brièvement que **les systèmes I, II, III** possèdent des conditions de synthèses assez proches. En effet, ces nano-objets sont tous obtenus par décomposition organométallique d'un seul précurseur de $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$ sous une pression de 3 bars de H_2, à une température de 150 °C maintenue pendant 48 H. Dans le cas **des systèmes de nano-objets I et II**, ces derniers ont été stabilisés au cours de la réaction par un couple acide/amine, alors que seule l'amine était présente **pour le système III**. On notera cependant que l'**HDA** (amine à longue chaîne) est commune aux trois systèmes. Bien

qu'aucune trace de précurseurs paramagnétiques ni d'oxydes de **Fe** n'est été décelée par les analyses Mössbauer pour les trois systèmes dans la limite de la sensibilité de mesure (voir chapitre 7), nous pouvons néanmoins suspecter la présence de traces d'ions chlorure ou de chlorure de **Fe** dans **le système I** et la présence de traces de carboxylates **dans le système II**.
Le système IV est composé de nanoparticules de **FeC**, synthétisées en deux étapes, après la décomposition d'un second précurseur de **Fe** (le $FeCO_5$ en présence d'**HDA**) sur des nanoparticules métalliques stabilisées par le système de ligands **HDA**/HDAHCl. Des mesures de spectroscopie infra-rouges (IR) ont révélé des traces de monoxyde de carbone (CO) à la surface de ces nano-objets.
Le système V correspond aux nanoparticules (**FeCo**) synthétisées en décomposant simultanément sous 3 bars de pression de dihydrogène et une température de 150 °C, le précurseur de **Fe** (le Fer pentacarbonyle $Fe(CO)_5$) et le précurseur de **Co** (le cyclooctadiène-cyclooctényle $Co(\eta^3{-}C_8H_{13})(\eta^4{-}C_8H_{12})$) en présence d'une même chaîne aminée (l'**HDA**) et de deux acides carboxyliques (**OA**/**SA**). La signature des carboxylates a été mise en évidence par des mesures d'**XPS** à la surface des nanoparticules voir (8). Comme pour l'échantillon précédent, la coordination de molécules de CO à la surface des nanoparticules et/ou au sein des barrières venant de la décomposition du précurseur $FeCO_5$ est très probable.
Enfin, **le système VI** est composé de nanoparticules de **Co** synthétisées via la réduction dans l' **OY** du précurseur $Co(acac)_2$ (probablement par l'action du tetradecanethiol) à une température de 250 °C pendant 30 min sous une atmosphère d'Ar. On notera que les molécules d'**OY** endossent également le rôle de ligands pour la stabilisation des nanoparticules durant la synthèse. Bien que les ligands d'**OY** soient majoritaires à la surface des nanoparticules, des traces de CO ainsi que des carboxylates (libérés lors de la décomposition du précurseur de **Co**) sont probablement présents au sein du réseau de nanoparticules. Cependant, elles n'ont pas été détectées par des mesures en IR.

La spectroscopie Mössbauer a mis en évidence la qualité métallique du Fer des systèmes élaborés à partir du précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$, ainsi que des carbures de **Fe** ou d'alliages **FeCo** dès lors que le le $FeCO_5$ était introduit dans le processus de synthèse. A noter que l'aimantation spontanée est identique au massif seulement **sur les systèmes I et II**, et est très fortement réduite pour les particules de carbure ou bien potentiellement couvertes partiellement de CO.

Concernant les effets de magnétorésistance, plusieurs comportements caractéristiques ont été observés Deux types de comportement à fort champ magnétique. Un premier si-

milaire à celui observé par R.P. Tan et coll. qui présente une dépendance non monotone de l'amplitude, avec notamment une transition abrupte aux alentours de 1.8 K, a été observée **sur les systèmes II, IV, V et VI**. On notera que même si le comportement est similaire pour les systèmes de nano-objets cités, les valeurs des amplitudes maximales atteintes à basse température restent faibles ($<$ à 1 % /T), sauf dans le cas du système de nanoparticules de **FeCo** (V) qui possède une amplitude supérieure de plus de deux ordres de grandeurs ($\sim$ 130 % /T). De même, tous ces systèmes voient leurs amplitudes à fort champ se superposer en fonction du ratio H/T à l'exception **du système II** qui lui se superpose en fonction du ratio $H/(T + T_{prime})$. **Les systèmes I et III** présentent un comportement différent, d'amplitude réduite, et indépendant de la température sur une grande plage de température

Nous avons identifié de la TMR que nous attribuons raisonnablement au retournement des moments magnétiques des nano-objets en présence d'un champ magnétique sur les trois systèmes à base de **Fe** (I, II, III) pour trois jeux de ligands différents. L'amplitude maximale des TMR mesurées à basse température oscille sur ces systèmes entre 2.4 % et 0.8 %. Alors que **les systèmes I et II** ont présenté de la TMR jusqu'à température ambiante avec des amplitudes maximales comprises entre 0.3 % et 0.1 %, aucune TMR n'a pu être détectée au dessus de 110 K **pour le système III**. **Le système IV** présente aussi un petit effet de TMR, de faible amplitude. Au final, ce sont les systèmes dont l'aimantation est la plus proche du massif qui présentent les plus forts effets de TMR.

Echantillon		I	II	III
Atome(s)		Fe		
Réactifs	Précurseurs de Fe	$[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$		
		-	-	-
	Précurseurs de Co	-	-	-
	Amine	HDA		
	Acide	HDA/HCL	AP	-
Conditions de synthèse		H_2, 3 bars, 150 ° C, 48 H		
Co-produits possibles sur la surface		Cl^-	Carboxylates	
Co-produits détectés sur la surface				
Structure cristalline		bcc monocristallin	bcc polycristallin	bcc monocristallin
M_s ($A.m^2.Kg^{-1}$) 2-330 K		220-210	220-210	?
MR	*Transition?*	non	oui	non
	Fort champ $_{max-min}$	0.7-0.2 %/ T	0.4-0.1 %/ T	0.7-0.1 %/ T
	Comportement	Quasi indépendant de T	*Superposition en* $\frac{H}{T+T_{prime}}$	Quasi indépendant de T
TMR	$\%\ TMR$ $_{max-min}$	$\sim$ 1.4-0.3 (300 K)	$\sim$ 0.8-0.1 (300)	$\sim$ 2.4-0.6 (110 K)

TABLE 8.1 – *Tableau récapitulatif des conditions de synthèses et des effets mis en évidence par les mesures de magnéto-transport pour les échantillons I, II, III (voir chapitre 7). De haut en bas sont décrits d'une part : le type de métal étudié, les conditions expérimentales utilisées au cours de la synthèse (espèce réductrice, pression, température, durée), les réactifs (précurseurs de* ***Fe****, les ligands (acide et/ou amine), co-produits possibles à la surface des nano-objets ou dans la barrière organique, ceux qui ont été décelés, la structure cristalline et l'aimantation à saturation (M_s). D'autre part, l'observation de la transition à fort champ ou non, et enfin les amplitudes maximales et minimales à la fois de la MR et de la TMR, et la présence ou non de la transition et de la superposition en H/T).*

Echantillon		IV	V	VI
Atome(s)		**FeC**	**FeCo**	**Co**
Réactifs	**Précurseurs de Fe**	$1[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$	-	-
		$1Fe(CO)_5$ (24 H, H_2, 3 bars)	$2Fe(CO)_5$	-
	Précurseurs de Co	-	$1[Co(\eta^3 - C_8H_{13})(\eta^4 - C_8H_{12})]$	$Co(acac)_2$
	Amine	3**HDA**	1**HDA**	**OY** (aussi le solvant)
	Acide	3**HDA/HCL**	1**OA**/1**SA**	-
Conditions de synthèse		syst I + (Ar, 3 bars, 150 °C, 48 H) + 0.5 eq $Fe(CO_5)$ (24 H, H_2, 3 bars)	H_2, 3 bars, 150 °C, 48 H	Ar, tetradecanediol, 250 °C, 30 min
Co-produits possibles		CO	CO, Carboxylates	CO, OH, Acétates
Co-produits détectés			Carboxylates	
Structure cristalline		$Fe_{2.2} + Fe_5C_2$	ε-**Co**	h_{cp}/fcc polycristallin
M_s ($A.m^2.Kg^{-1}$) 2-330 K		161-130	130-120	110
MR	*Transition ?*	oui	oui	oui
	Fort champ $_{max-min}$	0.8-0.02 %/ T	130-0.1 %/ T	1.2-0 %/ T
	Comportement	*Superposition en H/T*	*Superposition en H/T*	*Superposition en H/T*
TMR	% TMR $_{max-min}$	0.15 (30 K)-0.1 (110 K)	-	-

TABLE 8.2 – *Tableau récapitulatif des conditions de synthèses et des effets mis en évidence par les mesures de magnéto-transport pour les échantillons IV, V, VI (voir chapitre 7). De haut en bas sont décrits d'une part : le type de métal à transition ou d'alliage étudié, les conditions expérimentales utilisées au cours de la synthèse (espèce réductrice, pression, température, durée), les réactifs (précurseurs de **Fe** et de **Co**, les ligands (acide et/ou amine), co-produits possibles à la surface des nano-objets ou dans la barrière organique, ceux qui ont été décelés, la structure cristalline et l'aimantation à saturation (M_s). D'autre part, l'observation de la transition à fort champ ou non, et enfin les amplitudes maximales et minimales à la fois de la MR et de la TMR, et la présence ou non de la transition et de la superposition en H/T).*

Analyse et interprétation des résultats :

De manière générale, malgré la diversité des systèmes et des voies de synthèse, ces études permettent d'extraire une vision générale entre les propriétés de magnétorésistance et les propriétés chimiques des nano-objets. Ces derniers doivent être parfaitement maîtrisés afin d'obtenir de la magnétorésistance tunnel (TMR), persistante jusqu'à température ambiante, de manière similaire aux systèmes élaborés par voie physique. De ce point de vue, l'aimantation spontanée, et l'aimantation à saturation constituent un premier indicateur. En effet, la réduction de l'aimantation est généralement induite par une pollution chimique du coeur ou/et de la surface, par des résidus de décomposition de précurseurs ou de ligands. Il est donc nécessaire d'avoir des propriétés d'aimantation aussi propres que possible. Les nano-objets de Fer élaborés à partir du précurseur $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$ et stabilisés par le couple acide/amine (HDAHCl/**HDA**), sont de ce point de vue idéaux, et présentent de la TMR à jusqu'à température ambiante. De plus, la MR demeure limitée au delà du champ de retournement des nanoparticules, mais nous ne connaissons pas à l'heure actuelle l'état de surface réel de ces nano-objets. Cependant, leurs surfaces sont couvertes d'amine et probablement d'ions Cl^- qui ne devraient néanmoins pas conduire à de fortes perturbations des moments magnétiques de surface, comme en témoignent l'aimantation et les spectres Mössbauer quasiment identiques au massif. Nous avons montré qu'en dégradant les propriétés chimiques de ces nano-objets, par la décomposition du précurseur de $FeCO_5$, conduisait à la formation de carbures de fer, ainsi qu'à des molécules de CO coordonnées à la surface. Leur présence entraîne la quasi disparition de l'effet TMR observé précédemment, alors que l'effet de MR à fort champ et basse température est maintenant présent. Les caractéristiques principales de la MR à fort champ sont la superposition en H/T avec une dépendance de type fonction de Langevin (dont le spin S = 1/2), et la manifestation de cet effet sur une plage restreinte de température : typiquement en dessous de quelques dizaines de Kelvin alors que l'amplitude est quasi nulle en dessous de 2 K environ.

Cet effet de MR à fort champ est en tout point identique à ceux observés sur le **FeCo**, et sur le **Co**, où de part l'utilisation du précurseur $FeCO_5$ pour le premier, ou la possibilité de libération de molécules de CO à partir de l'acac du précurseur de **Co** pour le second, il est très probable que ces trois systèmes aient des molécules de CO sur leur surface. La présence de ces dernières durant la synthèse, coordonnées sur la surface des particules, est le point commun entre les différentes synthèses. C'est pourquoi la présence de molécules de CO pourrait expliquer la forte réduction du magnétisme et du comportement de MR à fort champ sur ces trois systèmes.

Le système II présente aussi des effets de MR fort champ mais avec plusieurs différences

notables. La première concerne la superposition des caractéristiques en $H/(T + T_{prime})$ au lieu de H/T, ainsi qu'une aimantation similaire au massif. Du point de vue de la chimie, l'état de surface est différent puisque cette fois ce sont des carboxylates qui sont coordonnés localement sur la surface. Or, cette molécule est beaucoup moins agressive du point de vue de la structure électronique et du magnétisme, que la molécule de CO, qui peut conduire à la disparition de la polarisation électronique, non seulement sur l'atome lié, mais aussi sur les premiers voisins. Des mesures magnétiques sur des nanoparticules de **Co** couvertes de CO ont montré la disparition du magnétisme sur les deux premières couches atomiques de surface [485]. Des calculs de structure électronique montrent que la modification du magnétisme local et de la polarisation induite sur l'atome d'oxygène dépend du type de liaison ponté ou terminal sur la surface métallique. Le pontage par un carboxylate semble créer un état de surface dont le moment de surface est en interaction avec le coeur de la nanoparticule. Toutefois cette molécule permet de préserver l'effet de TMR, y compris jusqu'à température ambiante.
Il est difficile d'aller au delà dans l'interprétation de nos données et il est nécessaire de poursuivre les investigations. Une des expériences que nous avions prévu de réaliser, était de mesurer les propriétés de MR des particules de Fer stabilisées dans l'HDAHCl/**HDA** avec une pollution progressive par des molécules de CO. Pour cela il suffit de coordonner ces dernières en phase liquide ou gazeuse mais n'a pu malheureusement être réalisée faute de temps et d'He liquide.

8.3 Conclusion

A travers ce travail nous avons démontré la faisabilité d'une approche toute chimie pour la réalisation de dispositifs de spintronique à base de réseaux de nano-objets stabilisés par des molécules. Un soin particulier doit être accordé au contrôle de la chimie de surface.
Ce travail d'analyse des comportements de la magnétorésistance en relation avec la chimie permet aujourd'hui de dresser un cahier des charges par rapport aux méthodes de synthèse chimique. Les précurseurs à base de métal-carbonyle, ou de précurseurs libérant du monoxyde de carbone doivent être écartés. Comme pour l'élaboration de nano-objets aux propriétés magnétiques optimisées, il est nécessaire d'utiliser des précurseurs organométalliques qui lors de leur décomposition, ne libèrent que des molécules "inertes" et des ligands peu agressifs vis à vis de l'état de surface. Nous avons démontré que différents types de molécule peuvent être utilisées pour observer de la TMR jusqu'à haute température avec parmi elles : les amines, les amines "chlorées", les acides carboxyliques, dont les groupement fonctionnel sont utilisés en routine dans de nombreuses synthèses.

Les nombreuses difficultés expérimentales, tant du point de vue de la synthèse, que des problèmes d'intégration pour la réalisation des dispositifs qui doivent préserver les propriétés des nano-objets et l'intégrité des ligands de surface, explique pourquoi à ce jour, nos résultats sont singuliers dans la littérature.
De nombreuses questions restent posées, notamment sur les propriétés électroniques de surface induites par le CO où les acides carboxyliques, sur la nature du site paramagnétique et le transport électronique via cette impureté responsable de la MR fort champ. Le point le plus surprenant concerne la température de disparition qui se situe autour de 2 K, quelque soit la molécule, et la nature du métal (**Fe** ou de **Co**), alors que l'on pourrait attendre des propriétés différentes selon le métal ou la molécule. Cependant, il peut y avoir des différences autour de 2 K et des mesures plus précises sont nécessaires.
Concernant les effets de TMR, nous avons obtenu un premier résultat très prometteur. Il s'agit maintenant de poursuivre en optimisant la nature du métal, la taille des nano-objets, et la nature des ligands.

Chapitre 9

Résultats de transport sur des dispositifs dédiés aux mesures de nanoparticule individuelle

9.1 Introduction

Un des objectifs de ce travail de thèse était la mise au point de l'élaboration et de la réalisation de mesures sur des dispositifs à nanoparticule unique. Comme l'avaient montré R.P. Tan et nous venons de le confirmer précédemment, les nanoparticules élaborées par voie chimique constituent des candidats idéaux pour la réalisation d'effet de transport dépendant du spin. Cependant, à ce jour, il est nécessaire de développer tout un procédé afin de réaliser des dispositifs permettant de préserver la qualité des objets de départ. A ce jour, s'il existe des approches pour insérer des particules métalliques de métaux nobles selon des approches planaires (nano-électrodes avec faible gap), aucun travail n'a été publié démontrant la faisabilité pour des particules métalliques oxydables. Notre premier défi était donc de lever ce verrou technologique avec la mise au point du procédé d'élaboration des dispositifs puis la réalisation de mesures électriques. Nous avons opté pour une approche verticale basée sur l'utilisation de la nano-indentation en collaboration avec l'UMP Thales CNRS.

Nous présentons des mesures de transport électronique en configuration perpendiculaire, sur des dispositifs dédiés aux mesures de nanoparticule métallique et ferromagnétique unique. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de l'ANR "CHEMISPIN" coordonné au sein du laboratoire par J. Carrey, en collaboration avec l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thales (Palaiseau). Deux voies d'élaboration dénommées A et B (voir figure 9.1) décrites dans la partie précédente de ce manuscrit ont été identifiées (voir chapitre 3.3).

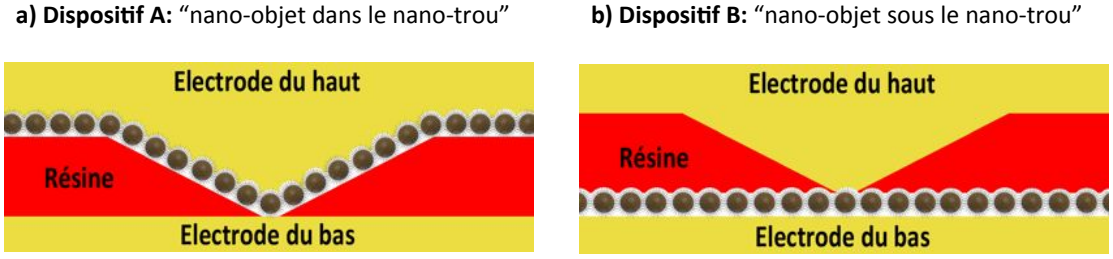


FIGURE 9.1 – *Dispositifs dédiés à la mesure de nano-objets uniques grâce à deux dispositif différents de mesure perpendiculaire.*
Les électrodes du haut et du bas peuvent être constituées de matériaux ferromagnétiques ou non magnétiques. L'épaisseur de la résine fine (en rouge) est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres contre quelques micromètres pour la résine épaisse utilisée pour la photo-lithographie (non montré)

Brièvement, nous rappelons que l'élaboration d'un dispositif A, utilisé dans la suite, se résume aux étapes suivantes :

i/ nano-indentation d'une résine fine d'environ quelques dizaines de nanomètres déposée sur l'électrode d'Au inférieure [490]
ii/ « nettoyage » et contrôle de la taille du trou par un plasma O_2 (pression 5.2 mTorr, ratio $Ar/O_2 = 4/20$ sccm, 10 W pendant 60 s)
iii/ dépôt des nano-objets par dip-coating (voir chapitre 4.2.4). Le choix du système de nano-objet s'est porté à ce moment là sur les nanoparticules de **Co** élaboré selon une "méthode polyol modifiée". En effet, le protocole de dépôt venait d'être optimisé et générait une monocouche avec un taux de couverture de 85 % sur l'Au, et de 98 % directement sur de la résine fine, ce qui à priori permettait de maximiser la connexion d'une nanoparticule. De plus, l'absence de TMR mise en évidence précédemment n'est pas un pré-requis pour observer de la TAMR qui constituait notre objectif premier.
iv/ dépôt de l'électrode supérieure par évaporation ou par sputtering
v/ reprise de contact par connexion à la laque d'argent et fils d'or sur le porte-échantillon TO8.

On notera que les étapes **i/** et **v/** (nano-indentation et reprise de contact) ont été effectuées par l'UMP CNRS-Thales. Le reste du processus d'élaboration et les mesures présentées dans cette partie ont été réalisés au LPCNO. De manière générale, l'ensemble des étapes sont réalisés en boîte à gants au LPCNO. Les échantillons sont renvoyés sous atmosphère inerte vers l'UMP Thales CNRS.

9.2 Etudes expérimentales

Nous présentons ici les résultats de transport électronique obtenus sur des dispositifs de type A uniquement (voir le protocole détaillé d'élaboration : 3.3.2). Pour nos premiers essais nous avons varié la méthode d"élaboration de l'électrode supérieure correspondant à l'étape **iv** du procédé l'élaboration présenté ci-avant comme suit : **i/** Echantillon CS1 : dépôt de l'électrode supérieure d'or par sputtering (pression de 5 mTorr, courant de 20 mA pendant 5 min => $\sim$ 40 nm d'épaisseur) **ii/** Echantillon CS2 : dépôt de l'électrode supérieure d'or par évaporation ($\sim$ 50 nm d'épaisseur) **iii/** Echantillon CS3 : dépôts successifs par sputtering d'une barrière d'alumine ultrafine (pression de 8 mTorr, 50 W, sous 36 sccm pendant 20 s => 1-2 nm d'épaisseur) puis d'une couche d'or toujours par sputtering (pression de 5 mTorr, courant de 20 mA pendant 5 min => $\sim$ 40 nm d'épaisseur) dans le cas où même l'évaporation endommagerait les barrières organiques et/ou que les atomes métalliques diffusent au sein de la barrière.

Echantillon "CS1"

Sur les dix dispositifs que comporte cet échantillon, les mesures des caractéristiques I(V) à température ambiante en ont révélé six en court-circuit (R $\approx$ 100 Ω) alors que tous les autres possèdent des résistances non quantifiables car elles sont trop élevées (R $>$ 100 GΩ). Compte tenu des valeurs des résistances à 300 K, cet échantillon n'a pas été mesuré à basse température.

Echantillon "CS2"

L'électrode supérieure de l'échantillon CS2, présentée sur la figure 9.2 **a)**, a été déposée par évaporation, de manière similaire aux jonctions tunnel à base de barrières organiques. Sur les 13 dispositifs que comporte cet échantillon, 6 (soit 46 %) d'entre eux ont présenté des résistances à température ambiante allant de quelques $M\Omega$ à plusieurs dizaines de $G\Omega$. Les 7 dispositifs restants ont des résistances typiques d'un court circuit établi entre les électrodes d'or supérieure et inférieure.
Une mesure de la résistance de l'électrode n°10 en fonction de la température est présentée sur la figure 9.2 **b)**. On observe que la résistance mesurée pour une tension fixe de 50 mV augmente d'environ trois ordres de grandeur entre 300 et 20 K. La caractéristique I(V) mesurée sur cette même électrode à basse température (1.7 K) pour une plage de tension de $\pm$ 100 mV et un pas de mesure de 3 mV est présentée sur la figure 9.2 **c)**. Cette première mesure met en évidence une asymétrie des niveaux de courant qui pourrait être attribuée au transport électronique à travers seulement quelques nanoparticules voire une seule. La mesure I(V) sur une plage tension réduite (entre $\pm$ 60 mV) et un pas plus précis

(1 mV) (voir figure 9.2 **d)**), montre désormais au centre, une zone de courant nul correspondant au gap de Coulomb ($\approx$ 60 meV). Au delà du gap, deux marches de Coulomb dissymétriques dans leur position et leur hauteur respective sont visibles. Une première marche en tension positive présente un saut de courant abrupt, alors que la marche à tension négative présente un courant linéaire en fonction de la tension. Ces deux marches sont visibles sous forme de pics dans la conductance différentielle (dI(V)/dV) présentée en insert de la figure 9.2 **d)** portant respectivement les numéros 1 et 2. Afin de quantifier les différents paramètres du système (résistances et capacités des deux barrières tunnel ainsi que la charge d'environnement) nous avons procédé à des simulations numériques grâce à la théorie orthodoxe du blocage de Coulomb, initialement décrite par K. K. Likharev [372] couplée à la méthode de l'équation maîtresse [373]. Les résultats de la simulation de la caractéristique I(V) et dI(V)/dV sont reportés sur la figure 9.2 **d)** (courbes rouges). Les valeurs des capacités des jonctions de gauche et de droite C_g et C_d ainsi que la charge d'environnement Q_0, sont extraites de la position des marches de Coulomb [536], alors que les résistances des jonctions de gauche et de droite R_g et R_d sont estimées à partir de leur hauteur. Les simulations ont été réalisées avec les paramètres optimisés suivants : $C_g = 1.5\ aF$, $C_d = 1.6\ aF$, $R_g = 2.8\ G\Omega$, $R_d = 60\ G\Omega$, $Q_0 = -0.15\ e$. Comme la barrière tunnel se déforme rapidement avec la tension, la variation quadratique de la conductance tunnel en fonction de la tension est prise en compte grâce au terme en V^2 ajouté en pré-facteur au coefficient de transmission tunnel [395].

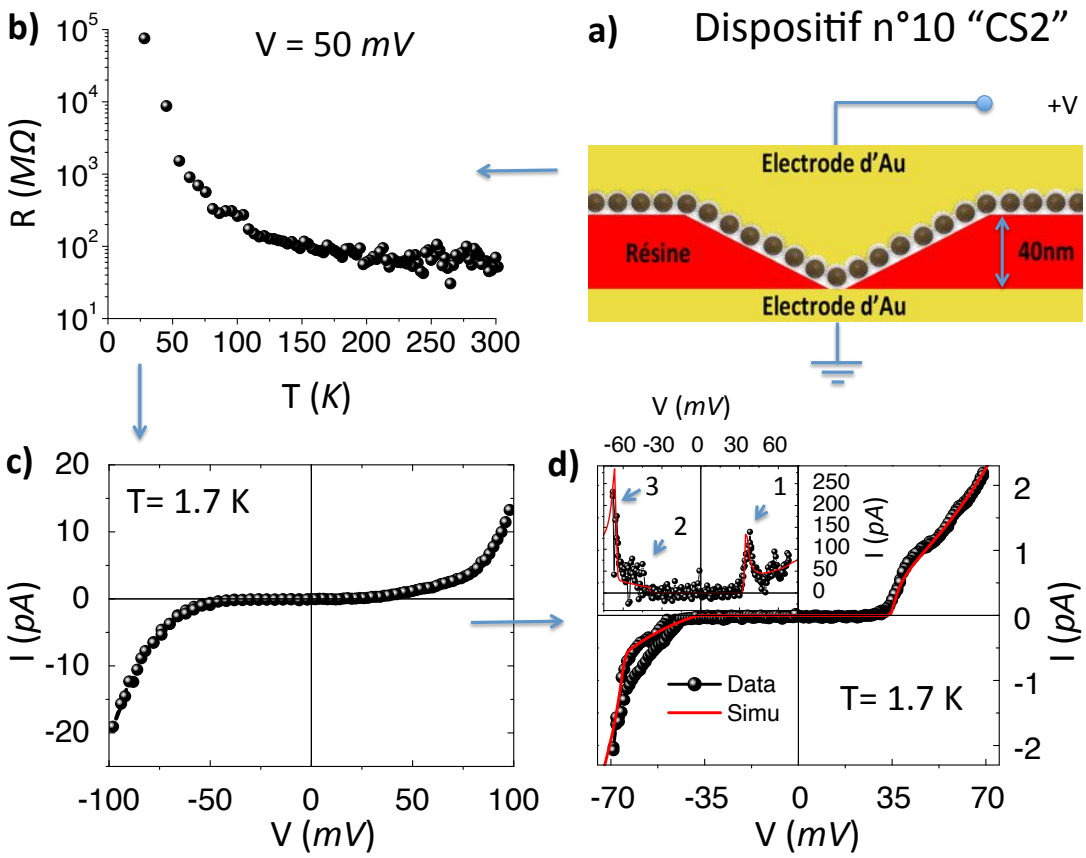


FIGURE 9.2 – *Propriétés de transport électronique de l'échantillon CS2.*
a) *Schéma d'un des dispositifs de l'échantillon "CS2".* ***b)*** *Mesure de la résistance en fonction de la température pour une tension appliquée constante égale à 50 mV entre l'électrode n°10 et la masse. Mesures des caractéristiques I(V) entre ± 100 mV avec un pas de tension de 2 mV en* ***c)*** *et entre ± 60 mV avec un pas de tension de 1 mV en* ***d)*** *à une température de 1.7 K. Une simulation de la caractéristique I(V) où les paramètres suivants ont été utilisés : $C_g = 1.5$ aF, $C_d = 1.6$ aF, $R_g = 2.8$ GΩ, $R_d = 60$ GΩ, $Q_0 = -0.15$ e. En insert une simulation de la courbe expérimentale dI(V)/dV en fonction de la tension appliquée.*

Echantillon "CS3"

Sur les huit dispositifs que comporte cet échantillon, les mesures des caractéristiques I(V) à température ambiante n'ont révélé qu'un dispositif en court-circuit (R ≈ 100 Ω), et deux dont les résistances sont non quantifiables car trop élevées (R > 10 GΩ). Une mesure de la résistance du dispositif n°6 en fonction de la température est présentée sur la figure 9.3 **a)**. On observe que pour une tension fixe de 50 mV, la résistance mesurée augmente d'environ deux ordres de grandeur entre 300 et 20 K. Des caractéristiques I(V,T) mesurées sur ce même dispositif sont présentées sur la figure 9.3 **b)**. On constate que l'I(V) est linéaire à température ambiante, et devient non linéaire à basse température avec l'apparition progressive du blocage de Coulomb. On notera qu'aucune marche n'est cependant discernable, et que les I(V) ne sont pas fortement dissymétriques laissant sup-

poser un transport électronique à travers un groupe de nanoparticules en parallèles et/ou série.

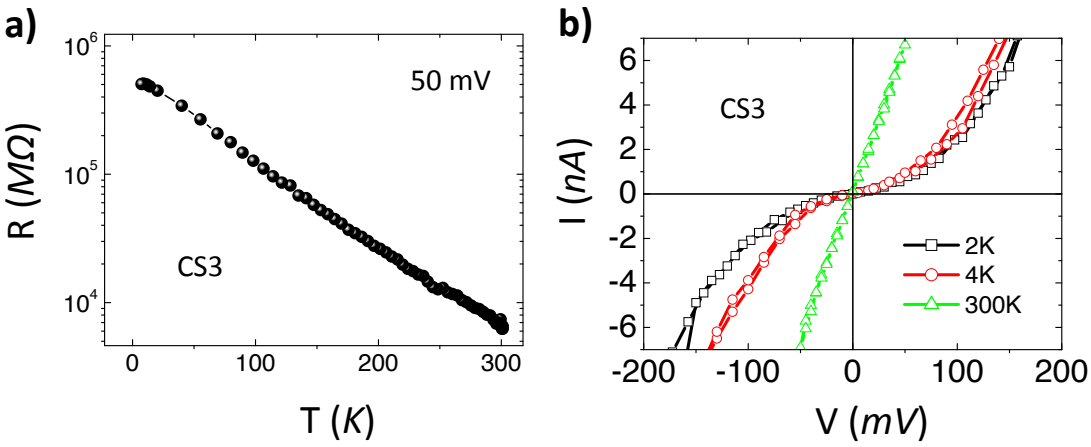


FIGURE 9.3 – *Propriétés de transport électronique de l'échantillon CS3.*
a) *Mesure de la résistance en fonction de la température pour une tension appliquée constante égale à 50 mV entre l'électrode n°6 et la masse.* ***b)*** *Mesures de l'évolution des caractéristiques I(V,T).*

Le tableau ci-dessous 9.1 résume les mesures effectuées sur les trois échantillons.

	Dépôt électrode	**Couche d'Al_2O_3**	**Nbr dispositifs**	**Nbr court circuit(s)**	**Nbr dispositifs non mesurables**	**$R_{min-max}$**
CS1	Sputtering	-	10	6	4	-
CS2	Evaporation	-	13	7	1	1 $M\Omega$ – 1 $G\Omega$
CS3	Sputtering	1-2 nm	8	1	2	8 $M\Omega$ – 1 $G\Omega$

TABLE 9.1 – *Tableau récapitulatif des mesures de transport électronique des échantillons CS1, CS2, CS3.*

Discussion et interprétation des résultats :

Le tableau 9.1 met en évidence un nombre similaire de dispositifs en court circuit dans le cas où l'électrode du haut est déposée par sputtering et par évaporation, alors qu'on en

compte qu'une seule dans le cas où barrière fine d'alumine (1-2 nm) est intercalée. Or, un court-circuit peut s'expliquer soit par l'absence de nano-objets à l'intérieur du nano-trou, soit par un choc électrostatique ou/et l'étape d'élaboration de l'électrode supérieure qui aurait détérioré la couche de ligands organiques qui enrobe les nano-objets. C'est pourquoi, il n'est pas étonnant que nous n'ayons mesuré qu'un seul court-circuit dans le cas de CS3. Dans le cas de CS1 et de CS2, il sera nécessaire de réaliser une étude statistique sur un échantillon plus conséquent de mesures avant de pourvoir conclure de la meilleure méthode d'élaboration de l'électrode supérieure à adopter. Cependant, aucun dispositif où l'électrode supérieure a été réalisée par sputtering n'a permis la mesure de transport électronique. Par contre, cinq dispositifs ont présenté des résistances mesurables dans une gamme comprise entre 1 MΩ et 1 GΩ lorsque l'électrode supérieure était élaborée par évaporation (CS2), avec des comportements compatibles avec la mesure d'une nanoparticule unique en configuration perpendiculaire où les barrières tunnel du système sont les ligands qui entourent naturellement les nanoparticules.

Un moyen de s'assurer de la présence des nano-objets entre les électrodes, sans pour autant connaître leur nombre, demeure la mesure de leurs résistances en fonction de la température (caractéristique R(T)). En effet, dans le cas de jonctions tunnel, la résistance augmente seulement d'un facteur ≈ 2 par rapport à la résistance à température ambiante lorsque la température décroît [537]. Dans le cas où un nano-objet unique ou plusieurs nano-objets sont piégés dans cette jonction, le blocage de Coulomb conduit à une résistance supérieure de plusieurs ordres de grandeur à basse température, comme c'est le cas du dispositif n°10 de l'échantillon CS2 (voir figure 9.2 **b)**) ou du dispositif n°6 de l'échantillon CS3 (voir figure 9.3 **a)**). Nous nous sommes donc assurés que le transport électronique s'effectue bien à travers une ou plusieurs nanoparticules et qu'il n'y a pas de courant de fuite par effet tunnel direct entre les deux électrodes. Il faut cependant rester prudent car ce courant de fuite peut être présent en parallèle au transport à travers les nanoparticules [20]. Une seconde mesure complémentaire reste l'observation directe des caractéristiques I(V) à des températures bien inférieures à l'énergie de charge de la nanoparticule, dans le régime de blocage de Coulomb. Comme la capacité d'une sphère isolée peut être estimée à $C = 2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 d$ où d est le diamètre de la nanoparticule de **Co** égal à 10.3 ± 2.9 et $\varepsilon_r = 2.2$ [538], on peut estimer la valeur de l'énergie de charge E_c égale à $\frac{e^2}{2C}$ comprise entre 88 et 50 meV. Lorsque la température est égale à 1.7 K, l'énergie de charge est donc nettement supérieure à l'énergie thermique, expliquant l'apparition des pics de conductance à cette température dans le cas de l'échantillon CS2 (voir 9.2 **d)**) :

$$E_c \gg K_B T_{1.7\ K} \approx 0.14\ meV$$

Les pics, visibles en insert de la figure 9.2 **d)**, possèdent des conductances dissymétriques

qui ont pour origine la dissymétrie des résistances R_g et R_d. On notera qu'expérimentalement, les systèmes présentant un effet de blocage de Coulomb, possèdent souvent des résistances dissymétriques car la résistance des jonctions tunnel varie exponentiellement avec l'épaisseur. Par conséquent, une faible variation d'épaisseur engendre une forte variation de résistance. Pour chaque jonction, polarisée à une tension V après la tension seuil V_t, la tension totale appliquée est $V_t + V$, où on obtient pour [20] :

$$V > 0 \qquad I_g \propto \frac{V_t + V_g}{R_g}, \quad I_d \propto \frac{V_d}{R_d}, \quad I_{tot} \propto I_g + I_d \approx \frac{(V_t + V_g)}{R_g} \quad pour \ \frac{R_g}{R_d} \ll 1$$

$$V < 0 \qquad I_g \propto \frac{V_g}{R_g}, \quad I_d \propto \frac{V_t + V_d}{R_d}, \quad I_{tot} \propto I_g + I_d \approx \frac{V_g}{R_g} \quad pour \ \frac{R_g}{R_d} \ll 1$$

Comme le courant total est limité par la plus forte résistance en série (ici R_d), il atteindra la même limite en tension positive que négative mais avec une dynamique différente : en effet, pour V<0 le courant est proportionnel à V_g et augmente linéairement avec la tension, c'est pourquoi on observe une pente dans la caractéristique I(V). Au contraire, pour V>0 le terme additionnel V_t provoque un saut dans le courant, c'est pourquoi on observe une marche abrupte dans la caractéristique I(V).
Les paramètres extraits des ajustements permettent également d'estimer l'ordre de grandeur de la taille de la nanoparticule, en considérant un modèle simple de la sphère isolée

$$d = \frac{(C_g + C_d)}{2\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \approx \ 25 \ nm$$

Cette valeur correspond à deux ou trois fois la taille de nos nanoparticules, cependant cette valeur est surestimée car le calcul ne prend pas en compte la présence des électrodes autour de la nanoparticule.

9.2.1 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté une technique d'élaboration et des mesures de transport électronique de dispositifs dédiés aux mesures de nano-objets uniques. Un soin particulier a été porté au contrôle de l'atmosphère tout le long des différentes étapes technologiques afin de préserver le caractère métallique des nanoparticules. Ces mesures de transport électronique ont été réalisées grâce à une approche originale, combinant technique de nano-indentation et dépôt par dip-coating d'une monocouche de nanoparticules de **Co**. La mise en évidence du blocage de Coulomb grâce aux caractéristiques R(T) et I(V) permet de confirmer la présence de quelques nanoparticules voire d'une nanoparticule unique dans le cas de "CS2". Cependant, bien que la caractéristique I(V) présente un gap de

Coulomb, il est difficile d'être certain de n'en mesurer qu'une seule. En effet, ce dispositif a cassé après seulement quelques mesures. Or, des mesures à plus fortes tensions, afin de voir la périodicité des marches de Coulomb, nous auraient permis de confirmer ou non la mesure du transport via une nanoparticule unique. Une autre preuve aurait été une modélisation de caractéristiques I(V) mesurées à des moments différents uniquement par l'ajustement du paramètre de la charge d'environnement puis d'obtenir un bon accord entre courbes expérimentales et théoriques.

Perspectives :

En parallèle de ces mesures nous avons également mis en place les procédés d'élaboration des dispositifs de type B (voir le protocole détaillé d'élaboration : 3.3.3). Celui-ci consiste à déposer par spin coating une fine couche de résine (40 nm), sur une monocouche de nano-objets préalablement déposée par dip-coating sur une électrode d'Au. Ce type d'échantillon muni de nanoparticules de **FeCo** de 13.3 nm de diamètre déposées dans les conditions optimisées précédentes (voir 4.2.4), a été envoyé à nos collaborateurs pour des premières mesures en boîte à gants de **MFA** en mode contact. Les courbes de force montrent des paliers de conduction qui pourraient correspondre à la conduction à travers une nanoparticule unique. Auquel cas, les prochaines expériences laissent espérer pouvoir faire de la nanoindentation contrôlée en courant, en visant ces paliers. De plus, la zone « résine fine » ne montre pas de fuite de courant. Tous les voyants sont donc au vert pour l'élaboration de dispositif de type B visant l'étude de nano-objets uniques. Dans le futur, il s'agira donc de poursuivre ce travail en intégrant des nanoparticules métalliques ferromagnétiques aux propriétés de surface telle que des particules de **Fe** stabilisées par la **HDA**/HDAHCl, en particulier si on cherche à observer des effets dépendant du spin.

Chapitre 10

Détection électrique de l'état de spin dans des Nano-objets de composés moléculaires à transition de spin

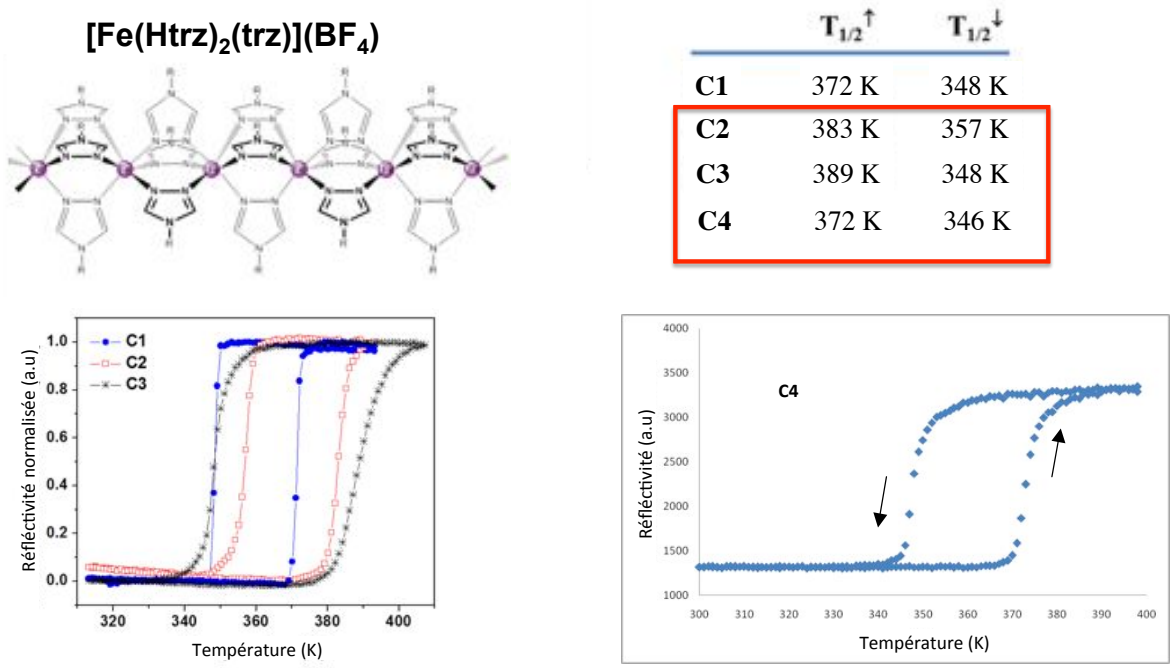
10.1 Introduction

La méthode que nous avons développée pour l'adressage par diélectrophorèse et la réalisation de mesures électriques sur des réseaux de nano-objets peut être généralisée à divers types de composés. En particulier, nous avons eu l'occasion de la mettre en oeuvre sur des nano-objets de complexe à transition de spin. Les mesures électriques que nous présentons ici ont été obtenu sur les dispositifs présentés dans le chapitre précédent (voir 4.3.3), sur des objets élaborés par le groupe Matériaux Moléculaires Commutables dirigé par A. Bousseksou. Il s'agissait d'étudier les propriétés de transport de charge en fonction de l'état de spin de composés à base de Fe(II) ($[Fe(H-trz)_2(trz)](BF_4)$) synthétisés sous forme de nano-bâtonnets (nommés C2 et C3) dont le facteur de forme est variable (respectivement 12 et 3). Les dispositifs de mesure ont été élaboré par DEP sur des électrodes en forme de peignes interdigités séparées de 4 μm (Cf 4.3.3). Pour compléter cette étude en fonction de la taille des nano-objets, nous avons également mesuré les propriétés de transport de nanoparticules (nommées C4) dont le diamètre est de $15 \pm 7\ nm$, élaborées grâce au système ternaire eau-octane-**AOT** par une technique de micelles inverses. Ces nanoparticules ont été déposées dans les mêmes conditions que C2 et C3 sur des électrodes en forme de peignes interdigités séparées de 150 nm (mais avec le même rapport d'aspect). Nous n'avons pas présenté ces résultats dans la partie précédente de ce manuscrit, car la très forte concentration de la suspension a engendré un dépôt épais sur la totalité du substrat masquant ainsi l'effet de la DEP. Comme les mesures de conduction sur les composés massifs ont montré des transitions de spin à des températures comprises entre 300 et 450 K [51], la mesure de ces échantillons a été effectuée à température ambiante, à l'aide d'une station de mesures sous pointes et d'un fento-ampèremètre (Keithley 6430) que nous avons couplé à un module Peltier (Linkam PE120) pour les rampes en température entre 280 et 400 K. On notera que la limite basse de température, lors des mesures de la

conductance est imposée par la condensation de l'humidité de l'air sur l'échantillon. En effet, ce dernier devient brutalement très conducteur c'est pourquoi nous nous limitons aux basses températures à 280 K. Dans le cas des hautes températures, la limitation est imposée par le matériel à 393 K.

10.2 Mesures de transport électronique

La transition de spin induite par la température avait été mise en évidence par des mesures de réflectivité pour les trois échantillons C2, C3, et C4 (voir figure 10.1). Les hystérésis sont égales à 26, 41 et 26 K respectivement pour C2, C3 et C4. La différence dans le cas de C3 peut avoir plusieurs origines, comme la différence de morphologie, la différence au niveau des défauts structuraux ou encore le degré d'hydratation [54].



	$T_{1/2}^{\uparrow}$	$T_{1/2}^{\downarrow}$
C1	372 K	348 K
C2	383 K	357 K
C3	389 K	348 K
C4	372 K	346 K

FIGURE 10.1 – *Structure schématique des chaînes Fe^{II}-triazole et les courbes de transition de spin induites par la température pour les échantillons C2, C3, C4.*
La table résume les valeurs des températures de transition obtenues durant les cycles de chauffe et de refroidissement. Schéma issu en partie de [54]

La figure 10.2 regroupe sur la colonne de gauche, les mesures de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température (ou I(T)). On notera que ces mesures ont été obtenues pour une tension appliquée constante de 10 V et une rampe en

température égale à 3 $K.min^{-1}$. On retrouve en insert des mesures de I(T), des clichés de **MEB** localisés sur des zones représentatives des échantillons mesurés : C2 et C3 respectivement en **a)** et **b)** et C4 en **c)**. Les mesures I(T) tracées en bleues et en rouges, permettent de suivre respectivement le cycle de montée et de descente en température. On remarque que les échantillons sont tous caractérisés par une hystérésis, dont l'origine est une transition de spin induite par la température, qui est de l'ordre de 50 K pour C2 et C3 et de 35 K pour C4.

Pour chaque échantillon, nous avons suivi un protocole commun de mesure des caractéristiques I(V) : la première étape consiste à augmenter la température jusqu'à atteindre une valeur située à l'intérieur des hystérésis (T= 373, 363 et 373 K respectivement pour C2, C3 et C4). Une première mesure des caractéristiques I(V) est faite à température fixe (courbe rouge correspondant à l'état BS). Une deuxième mesure est réalisée dans la zone histérétique de l'état HS : pour passer de l'état BS à HS, la température est augmentée jusqu'à la limite imposée par le module Peltier. On amorce alors le cycle de descente en température jusqu'à atteindre la même valeur que lors du cycle de chauffe précédent. Enfin, une seconde mesure des caractéristiques I(V) est faite à température fixe (courbe bleue correspondant à l'état HS). On retrouve sur la colonne de droite les caractéristiques courant-tension (ou I(V)) pour une tension symétrique appliquée de $\pm$ 20 V pour C2 et $\pm$ 30 V pour C3 et C4.

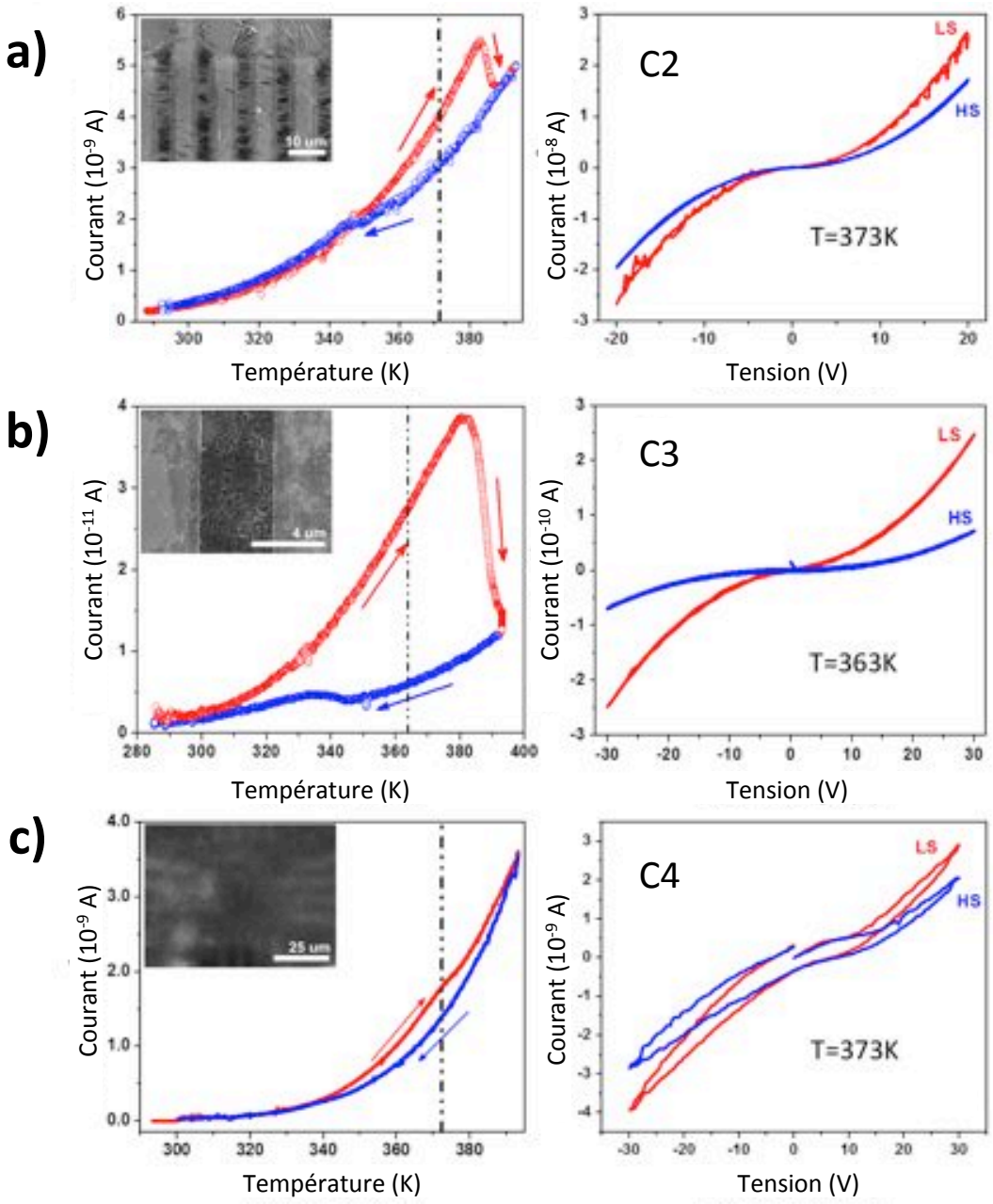


FIGURE 10.2 – *Propriétés de transport de charge au sein des échantillons : **a)** C2, **b)** C3 et **c)** C4.*
*Sur la colonne de gauche on peut suivre la valeur du courant enregistrée sous une tension de polarisation de 10 V en fonction de la température lors des cycles de chauffage et de refroidissement. En insert, des clichés de **MEB** des trois échantillons. Sur la colonne de droite : les caractéristiques I(V) enregistrées à l'intérieur de l'hystérésis induites par la température dans les états de bas spin (BS) et haut spin HS respectivement lors des cycles de chauffage et de refroidissement.*

Après l'observation des échantillons en **MEB**, nous avons mesuré à nouveau les nanobâtonnets C2 afin de suivre leurs évolutions dans le temps. Quatre cycles de I(T) sont superposés sur la figure 10.3 en **b)** montrent que la conductance de l'état BS a très peu

évolué lorsqu'on compare au niveau de courant de ce même état avant la séance de **MEB** (voir I(T) en **a)**). Concernant l'état HS (toujours sur les cycles en **b)**), bien qu'il soit toujours plus résistif que l'état BS, la dynamique de la transition induite pendant le cycle de chauffe présente un tout autre comportement. En effet, la conductance chute de manière très abrupte lors de la transition de l'état BS vers HS jusqu'à la limite de détection du femto-ampèremètre. L'état HS reste ensuite figé dans cette configuration pendant le refroidissement, jusqu'à ce que la température atteigne la valeur de la transition de l'état HS vers BS. La dynamique est également très abrupte pour la deuxième transition, puis la conductance retrouve la même dynamique qu'avant la séance de **MEB**. En représentant les cycles sur un même graphe, on observe que les températures des transitions (BS vers HS et HS vers BS) semblent se décaler progressivement vers les basses températures. Nous avons alors continué à enchaîner des cycles tout en les superposant aux précédents pour confirmer cette tendance. Finalement, comme on peut le voir sur le septième cycle en **c)**, seule la seconde transition continue de se décaler vers les basses températures jusqu'à disparaître, alors que la première transition oscille entre 370 et 380 K. Grâce à des mesures similaires reproduites à postériori dans un cryostat, nous avons confirmé que la seconde transition est bien présente mais se décale très fortement vers les basses températures. Si on continue les cycles en température, comme peut le voir en **d)**, alors que la seconde transition n'a pas été induite au cycle précédent, l'état de spin reste dans l'état HS avec une conductance toujours très faible. Puis, de manière surprenante on induit la seconde transition pour retrouver la même dynamique de conductance BS habituelle, non pas comme précedemment pendant une rampe de refroidissement, mais au contraire pendant la rampe de chauffe. On notera que la transition aux alentour de 370 à 380 K (état BS vers HS) reste quant à elle stable.

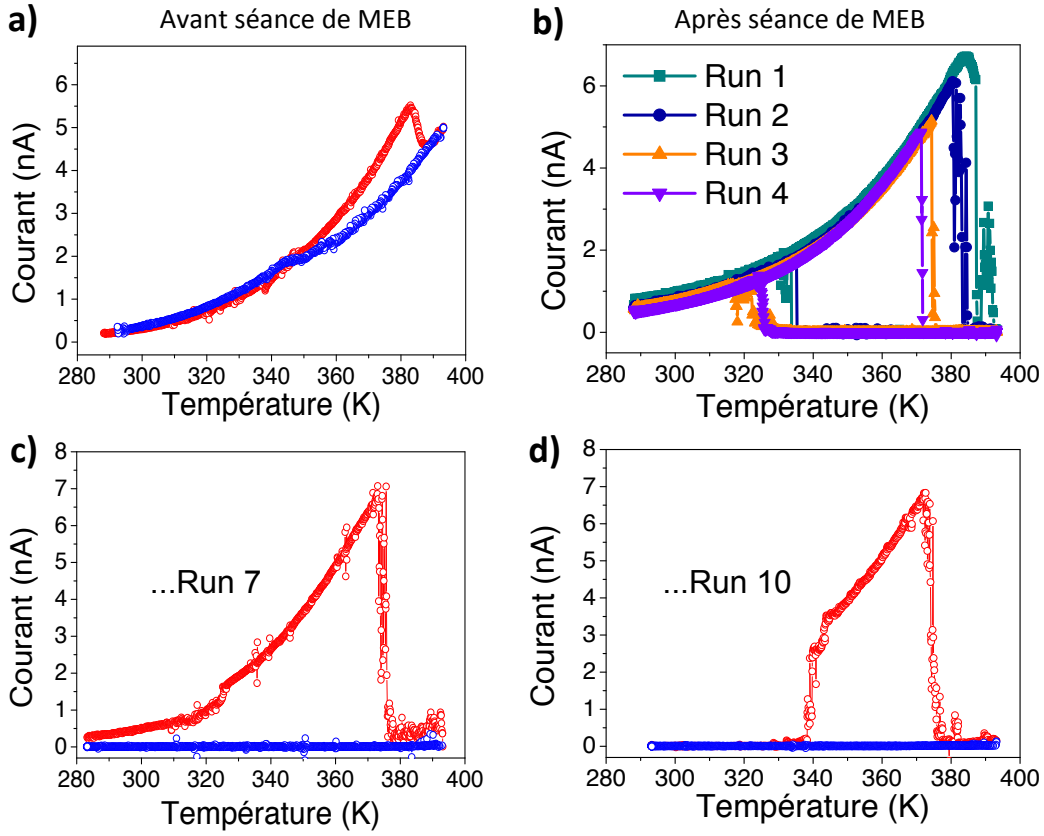


FIGURE 10.3 – *Propriétés de transport de charges de l'échantillon C2 avant (**a**)) et après **b**), **c**), **d**)) une séance de **MEB**.*
*Sur les graphiques on peut suivre la valeur du courant enregistrée sous une tension de polarisation de 10 V en fonction de la température lors des cycles de chauffage et de refroidissement. **b**) Quatre cycles en température mesurés à la suite sont superposés sur ce graphique. **c**) Septième et **d**) dixième cycle en température.*

10.3 Analyse des résultats

Comme en témoigne la forte dépendance de la conductivité en fonction de la température, le transport électronique au sein des trois échantillons est thermiquement activé. L'hystérésis thermique observée pour chaque échantillon est une propriété bien connue de beaucoup de composés à transition de spin, qui trouve son origine dans le fort couplage électron-phonon et les propriétés élastiques du réseaux cristallin [539, 408]. Fondamentalement, il s'agit de l'expansion et de la déformation du complexe moléculaire, associées au changement d'état de spin, qui donne lieu à divers phénomènes coopératifs dans ces composés, ce qui est le cas de la transition du premier ordre observée dans nos échantillons (Voir figure 10.1). Les caractéristiques I(V) sont non-linéaires, ce qui résulte probablement d'une activation du transport de charge par la tension. Bien que dans ces mesures le courant passe seulement via quelques nano-objets en série, les propriétés de transport sont similaires à celles observées précédemment par le groupe de A.Bousseksou sur des échan-

tillons de poudre compactée [54]. En effet, dans chaque cas, l'état BS est plus conducteur que l'état HS. Ces résultats soulignent le fait que la diffusion de charge à l'interface entre les nano-objets n'a pas de contribution significative sur la conductivité électrique globale. La dépendance en température de la conductivité électrique, enregistrée sur l'échantillon C4, met en évidence une transition de spin moins marquée que pour les échantillons C2 et C3. De plus, les caractéristiques I(V) montrent pour chaque état de spin un comportement hystérétique, et ce même pour des rampes faibles de tension. Nous expliquons cette différence par la présence de surfactants autour des nanoparticules dans le cas de C4, où des ions et contre ions issus de la synthèse pourraient y être piégés et altéreraient les propriétés électriques de l'échantillon. On peut noter qu'ici la dépendance de la conductivité en fonction de l'état de spin de l'échantillon C4 est en désaccord avec les résultats rapportés récemment le groupe de H.Van der Zant [56]. En effet, ce groupe a observé un état HS plus conducteur que l'état BS jusqu'à température ambiante, sur un système de nanoparticules de même nature, mais dont le diamètre est légèrement inférieur aux nôtres (11 $\pm$ 5 nm [410, 411]). Dans leur cas, le mécanisme de transport de charges se fait par effet tunnel de manière séquentielle à travers une nanoparticule unique, comme le montre la périodicité des pics de conductance des caractéristiques I(V) mesurées à basse température pour des tensions de l'ordre de 0.4 V. Les tensions que nous appliquons aux bornes de chaque nanoparticule (V_{np}) sont du même ordre. En effet, $V_{np} = V_{peigne}/N_{nps}$ avec V_{peigne} qui vaut 10 V et $N_{nps} = L/d$. L est l'espacement entre chaque paire d'électrodes égale à 150 nm et d le diamètre des nanoparticules (15 $\pm$ 7). On obtient une tension aux bornes de chaque nanoparticule comprise entre $0.5 < V_{np} < 1.5$.

L'hypothèse la plus probable que le groupe de H.Van der Zant propose pour expliquer un état HS plus conducteur, tient au fait que le mécanisme de transport reste dominé par les barrières tunnel jusqu'à température ambiante (ce point est discuté dans la suite). Ainsi, comme la longueur de liaison Fe-N augmente de 0.2 Å au moment de la transition vers l'état HS, le volume du composé dans l'état HS est plus important que dans l'état BS [412]. En considérant le mécanisme de transport tunnel évoqué précédemment, l'augmentation de la taille de la nanoparticule pourrait donc réduire la taille des barrières [56], et par conséquent conduire à une augmentation de la conductance dans l'état HS. Dans notre cas, comme les nano-bâtonnets C2 et C3 possèdent à la fois un grand volume et n'ont pas de surfactants à leur surface, le mécanisme de transport se fait donc probablement par un saut de charge intra-particule activé par la température [54]. Par conséquent, comme la distance de saut est agrandie dans l'état HS à cause de l'augmentation de volume de la nanoparticule, il semble naturel que la conductance chute fortement pour les échantillons C2 et C3. Dans le cas de C4, le fait que les nanoparticules soient entourées de ligands organiques isolants, n'implique pas forcement que le mécanisme de transport soit

gouverné par l'effet tunnel jusqu'à température ambiante. En effet, notre expérience dans la mesures d'assemblées de nano-objets métalliques stabilisés par des ligands organiques, nous permet de quantifier l'ordre de grandeur de la résistance de ces systèmes à température ambiante. Or, pour des tensions plus faibles (1 V) appliquées sur des électrodes avec le même rapport d'aspect, nous avons mesurés des résistances relativement faibles (de l'ordre de la dizaine de $K\Omega$) pour les trois systèmes de nano-objets à base de **Fe** à température ambiante présentés dans le chapitre 7. De plus, compte tenu du nombre de carbone des ligands entourant les nanoparticules C4, ainsi que les clichés de **MET** (voir en annexe B.8), nous pouvons exclure la possibilité que les barrières tunnel soient très épaisses et régissent le transport de charge à température ambiante. C'est pourquoi, comme la résistance équivalente mesuré pour une tension de 10 V sur l'échantillon C4 est très élevée ($\approx$ 100 GΩ à 300 K), nous pensons que le mécanisme de transport est gouverné par du hopping intra-particule, contrairement à ce que propose le groupe de H.Van der Zant.

L'évolution spectaculaire de la valeur de la conductance de l'état HS (voir figure 10.3), avant et après observation de l'échantillon C2, met en évidence la complexité des mécanismes coopératifs lors de la transition de spin. Une explication de la sensibilité de la conductance dans l'état HS pourrait être la présence de molécules d'eau piégées à l'intérieur des composés moléculaires lors de la synthèse. Or, il a été montré qu'un recuit à 420 K était nécessaire pour éliminer les traces d'eau dans ces réseaux [540]. C'est pourquoi, la présence de telles molécules (en fait les composés ioniques associés) au sein de chaque nano-objets formerait des chemins de moindre résistance lors de la transition vers l'état HS qui masquerait la résistance réelle du composé dans l'état HS. Comme nos cycles en température sont limités à 393 K, l'ultra-vide lors de la séance de **MEB** pourrait principalement diminuer les traces d'impuretés ioniques, ce qui expliquerait la forte diminution du courant dans l'état HS.
Concernant le décalage de la transition HS-BS vers les basses températures observé dès la mesure d'un nouveau cycle en température, des mesures récentes effectuées à l'intérieur d'un cryostat sous atmosphère d'azote ont mis en évidence que la transition reste bien présente et que seul la température de transition se décale. Cependant, son origine reste pour l'instant incomprise et fait l'objet d'investigations.

10.4 Conclusion et perspectives

Tout d'abord, nous avons réussi à mettre en évidence une dépendance de la conductance en fonction de l'état de spin de nano-objets à base de complexe moléculaire à tran-

sition de spin dont les tailles et les formes sont variables. Pour chaque échantillon, l'état BS a présenté une plus grande conductance que l'état HS, en accord avec les résultats précédents obtenus par l'équipe de A.Bousseksou sur des échantillons macroscopiques de poudre compactée. Ces résultats montrent que les nano-structures de complexes à transition de spin sont de bons candidats notamment pour des applications en nano-électronique comme des mémoires. Le positionnement de tels nano-objets grâce à leur fort facteur de forme devrait naturellement encourager les chimistes vers un développement des méthodes de croissance, pour l'obtention de nano-bâtonnets de plus faibles dimensions ainsi que des nano-fils, non disponibles à ce jour.

Perspectives :

Dans le futur il sera intéressant de poursuivre ces travaux en allant vers l'adressage de nano-objet unique ou de quelques petits nano-objets de complexe à transition de spin. Pour ce faire, il sera possible de combiner des nanoélectrodes de petite dimension et d'y positionner par DEP seulement quelques nano-objets de complexe à transition de spin d'environ (15 nm de diamètre) (type C4), à l'intérieur d'électrodes en regard élaborées par lithographie électronique (électrodes séparées d'une distance allant de 40 nm à 100 nm).
Dans le but d'identifier l'origine de la variation de la conductance de l'état HS avant et après une séance de **MEB**, une première expérience peut être envisagée : après avoir mesuré les propriétés électriques de référence et les transitions associées électriques et de spin d'un échantillon brut de synthèse, il sera possible de modifier les propriétés chimiques par un traitement thermique au delà de 420 K, puis de déterminer l'évolution des propriétés. Le suivi des espèces désorbées lors du recuit peut être réalisé grâce à un spectromètre de masse logé à l'intérieur d'une balance thermogravimétrique sous atmosphère contrôlée. Ainsi on pourra déterminer la température de recuit optimale, qui se situe entre la dégradation du composé et la désorption totale des impuretés. Cette poudre devra être transférée en boîte à gants afin de redisperser les nano-objets dans un solvant déshydraté (en ajoutant un tamis moléculaire) sous atmosphère contrôlée. Enfin, après avoir déposé les nano-objets sur des électrodes de mesures, une couche d'alumine protectrice devra être déposée pour stabiliser le dépôt lors des mesures dans des conditions ambiantes qui permettront ou non de confirmer la contribution des traces d'eau dans les propriétés de transport de charges de ces composés.

Bibliographie : 3ème Partie

[20] Anne Bernand Mantel. « Transport à un électron et effets magnéto-Coulomb dans une nanoparticule unique ». Thèse de doct. Docteur de l'université Pierre et Marie Curie, 2009 (cf. p. XV, 103, 106, 336, 337).

[25] I. S. Beloborodov et al. « Granular electronic systems ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 79 (2 2007), page(s): 469–518. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.79.469 (cf. p. XV, 110, 289, 290).

[26] T. B. Tran et al. « Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays ». Dans : *Phys. Rev. B* 78.7 (2008), page(s): 075437 (cf. p. XV, 108–111, 279, 289–291).

[27] Dong Yu et al. « Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92 (21 2004), page(s): 216802. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.216802 (cf. p. XV, 110, 111, 289, 291).

[28] H. Moreira et al. « Electron Cotunneling Transport in Gold Nanocrystal Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 107 (17 2011), page(s): 176803. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.176803 (cf. p. XV, 108, 110–112, 291).

[29] Moon Sung Kang et al. « Size- and Temperature-Dependent Charge Transport in PbSe Nanocrystal Thin Films ». Dans : *Nano Letters* 11.9 (2011), page(s): 3887–3892. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl2020153 (cf. p. XV, 108, 110–112, 289–291).

[30] B. Abeles et al. « Structural and electrical properties of granular metal films ». Dans : *Advances in Physics* 24.3 (1975), page(s): 407–461. URL : http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018737500101431 (cf. p. XV, 291).

[36] C. T. Black et al. « Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices ». Dans : *Science* 290.5494 (2000), page(s): 1131–1134. URL : http://www.sciencemag.org/content/290/5494/1131.abstract (cf. p. XVI, 108, 110, 136–138, 279, 289, 302).

[37] R. P. Tan et al. « Magnetoresistance and collective Coulomb blockade in superlattices of ferromagnetic CoFe nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. B* 79 (17 2009), page(s): 174428. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.174428 (cf. p. XVI, XVII, 109, 144, 150, 302).

[38] Alexandre R. Rocha et al. « Towards molecular spintronics ». Dans : *Nat Mater* 4.4 (avr. 2005), page(s): 335–339. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nmat1349 (cf. p. XVI, XVIII, 3, 28, 320, 363).

[51] Tarik Mahfoud et al. « Electrical properties and non-volatile memory effect of the $[Fe(HB(pz)_3)_2]$ spin crossover complex integrated in a microelectrode device ». Dans : *Applied Physics Letters* 99.5, 053307 (2011), page(s): 053307. URL : http://link.aip.org/link/?APL/99/053307/1 (cf. p. XVII, 113, 339).

[54] Aurelian Rotaru et al. « Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials ». Dans : *Chem. Commun.* 48 (35 2012), page(s): 4163–4165. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30528C (cf. p. XVII, 113, 114, 248, 340, 345, 410).

[56] Ferry Prins et al. « Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System ». Dans : *Advanced Materials* 23.13 (2011), page(s): 1545–1549. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821 (cf. p. XVII, 113–116, 345, 362, 409).

[60] Reasmey P. Tan et al. « Transport in Superlattices of Magnetic Nanoparticles : Coulomb Blockade, Hysteresis, and Switching Induced by a Magnetic Field ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 99 (17 2007), page(s): 176805. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.176805 (cf. p. XVII, 280).

[61] Reasmey P. Tan et al. « 3000% high-field magnetoresistance in super-lattices of CoFe nanoparticles ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320.6 (2008), page(s): L55 –L59. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009626 (cf. p. XVII, 280).

[63] R.P.TAN. « propriétés magnétiques et de transport de nanoparticules magnétiques auto-organisées ». Thèse de doct. L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE, 2008 (cf. p. XIX, 117, 144–146, 148, 170, 275, 279, 320).

[103] Frederic Dumestre et al. « Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ ». Dans : *Science* 303.5659 (2004), page(s): 821–823. URL : http://www.sciencemag.org/content/303/5659/821.abstract (cf. p. 11, 296).

[199] Fengqiu Fan et Kathleen J. Stebe. « Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity ». Dans : *Langmuir* 20.8 (2004), page(s): 3062–3067. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la030380c (cf. p. 33–35, 279).

[372] K. K. Likharev. « Correlated discrete transfer of single electrons in ultrasmall tunnel junctions ». Dans : *IBM Journal of Research and Development* 32.1 (1988), page(s): 144 –158 (cf. p. 103, 333).

[373] Johann Sée. « Théorie du blocage de coulomb appliquée aux structures semiconductrices : modélisation des dispositifs à nanocristaux de silicium ». Thèse de doct. Thèse de doctorat de l'université d'Orsay, Paris XI, 2003 (cf. p. 103, 333).

[395] Anne Bernand-Mantel et al. « Anisotropic magneto-Coulomb effects and magnetic single-electron-transistor action in a single nanoparticle ». Dans : *Nat Phys* 5.12 (déc. 2009), page(s): 920–924. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nphys1423 (cf. p. 106, 107, 175–177, 333).

[396] K.-H. Müller et al. « Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules ». Dans : *Phys. Rev. B* 66.7 (2002), page(s): 075417 (cf. p. 108, 274, 289).

[397] Paul Beecher et al. « Insulator-to-Metal Transition in Nanocrystal Assemblies Driven by in Situ Mild Thermal Annealing ». Dans : *Nano Letters* 4.7 (2004), page(s): 1289–1293. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl049358%2B (cf. p. 108, 111, 289, 302).

[398] A. Alan Middleton et Ned S. Wingreen. « Collective transport in arrays of small metallic dots ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 71 (19 1993), page(s): 3198–3201. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.3198 (cf. p. 108, 273, 279, 302).

[399] A. J. Rimberg, T. R. Ho et John Clarke. « Scaling Behavior in the Current-Voltage Characteristic of One- and Two-Dimensional Arrays of Small Metallic Islands ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 74 (23 1995), page(s): 4714–4717. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.74.4714 (cf. p. 109, 302).

[403] Yuki Noda et al. « Electron transport in a gold nanoparticle assembly structure stabilized by a physisorbed porphyrin derivative ». Dans : *Phys. Rev. B* 82 (20 2010), page(s): 205420. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.205420 (cf. p. 110, 290).

[404] T. B. Tran et al. « Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 95.7 (2005), page(s): 076806 (cf. p. 110, 290, 291).

[406] Amir Zabet-Khosousi et al. « Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 96 (15 2006), page(s): 156403. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.156403 (cf. p. 110, 111, 279, 291).

[407] Arjan J. Houtepen, Daan Kockmann et Daniël Vanmaekelbergh. « Reappraisal of Variable-Range Hopping in Quantum-Dot Solids ». Dans : *Nano Letters* 8.10 (2008), page(s): 3516–3520. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl8020347 (cf. p. 111, 279).

[408] Azzedine Bousseksou et al. « Molecular spin crossover phenomenon : recent achievements and prospects ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 40 (6 2011). URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15042A (cf. p. 113, 344, 363).

[410] E. Coronado et al. « Bistable Spin-Crossover Nanoparticles Showing Magnetic Thermal Hysteresis near Room Temperature ». Dans : *Advanced Materials* 19.10 (2007), page(s): 1359–1361. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700559 (cf. p. 114, 115, 345).

[411] José Ramón Galán-Mascarós et al. « Tuning Size and Thermal Hysteresis in Bistable Spin Crossover Nanoparticles ». Dans : *Inorganic Chemistry* 49.12 (2010), page(s): 5706–5714. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic100751a (cf. p. 114, 345).

[412] Masamichi Nishino et al. « Simple Two-Dimensional Model for the Elastic Origin of Cooperativity among Spin States of Spin-Crossover Complexes ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 98 (24 2007), page(s): 247203. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.247203 (cf. p. 115, 345).

[414] M. Julliere. « Tunneling between ferromagnetic films ». Dans : *Physics Letters A* 54.3 (1975), page(s): 225 –226. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960175901747 (cf. p. 118, 130, 310).

[430] T. Miyazaki et N. Tezuka. « Giant magnetic tunneling effect in $Fe/Al_2O_3/Fe$ junction ». Dans : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 139.3 (1995), page(s): L231 –L234. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395900012 (cf. p. 123, 124, 310).

[444] J. R. Petta, S. K. Slater et D. C. Ralph. « Spin-Dependent Transport in Molecular Tunnel Junctions ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 93 (13 2004), page(s): 136601. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.136601 (cf. p. 126, 127, 311, 320).

[446] Clement Barraud et al. « Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors ». Dans : *Nat Phys* 6.8 (août 2010), page(s): 615–620. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nphys1688 (cf. p. 127, 128, 136, 320).

[453] J. Inoue et S. Maekawa. « Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films ». Dans : *Phys. Rev. B* 53 (18 1996), page(s): R11927–R11929. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R11927 (cf. p. 130, 132, 138, 280, 310).

[457] R P Tan et al. « Numerical simulations of collective magnetic properties and magnetoresistance in 2D ferromagnetic nanoparticle arrays ». Dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* 43.16 (2010), page(s): 165002. URL : http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=16/a=165002 (cf. p. 132, 224, 311).

[458] S. Mitani et al. « Enhanced Magnetoresistance in Insulating Granular Systems : Evidence for Higher-Order Tunneling ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 81.13 (1998), page(s): 2799–2802 (cf. p. 133, 134, 136, 139, 311).

[472] J. Varalda et al. « Tunnel magnetoresistance and Coulomb blockade in a planar assembly of cobalt nanoclusters embedded in TiO_2 ». Dans : *Journal of Applied Physics* 101.1, 014318 (2007), page(s): 014318. URL : http://link.aip.org/link/?JAP/101/014318/1 (cf. p. 136, 309).

[475] P. Chen et al. « Giant Room-Temperature Magnetoresistance in Polycrystalline $Zn_{0.41}Fe_{2.59}O_4$ with $\alpha - Fe_2O_3$ Grain Boundaries ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 87 (10 2001), page(s): 107202. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.107202 (cf. p. 136, 141, 281).

[485] Julio Osuna et al. « Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.35 (1996), page(s): 14571–14574. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp961086e (cf. p. 148, 328).

[490] K. Bouzehouane et al. « Nanolithography Based on Real-Time Electrically Controlled Indentation with an Atomic Force Microscope for Nanocontact Elaboration ». Dans : *Nano Letters* 3.11 (2003), page(s): 1599–1602. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl034610j (cf. p. 176, 331).

[517] M. G. Ancona et al. « Coulomb blockade in single-layer Au nanocluster films ». Dans : *Phys. Rev. B* 64 (3 2001), page(s): 033408. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.033408 (cf. p. 279, 302).

[518] Simon O. Lumsdon, Eric W. Kaler et Orlin D. Velev. « Two-Dimensional Crystallization of Microspheres by a Coplanar AC Electric Field ». Dans : *Langmuir* 20.6 (2004). PMID : 15835659, page(s): 2108–2116. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la035812y (cf. p. 280, 362).

[519] Jairus Kleinert, Sejong Kim et Orlin D. Velev. « Electric-Field-Assisted Convective Assembly of Colloidal Crystal Coatings ». Dans : *Langmuir* 26.12 (2010). PMID : 20465234, page(s): 10380–10385. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100119m (cf. p. 280, 362).

[520] Aayush A. Shah et al. « Liquid Crystal Order in Colloidal Suspensions of Spheroidal Particles by Direct Current Electric Field Assembly ». Dans : *Small* 8.10 (2012), page(s): 1551–1562. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.201102265 (cf. p. 280, 362).

[521] N. Garcia, M. Munoz et Y.-W. Zhao. « Magnetoresistance in excess of 200 % in Ballistic Ni Nanocontacts at Room Temperature and 100 Oe ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 82 (14 1999), page(s): 2923–2926. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.2923 (cf. p. 281).

[522] J.-E. Wegrowe et al. « Magnetoresistance of nanocontacts with constrained magnetic domain walls ». Dans : *Phys. Rev. B* 67 (10 2003), page(s): 104418. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.104418 (cf. p. 281, 282).

[523] B Doudin et M Viret. « Ballistic magnetoresistance ? » Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 20.8 (2008), page(s): 083201. URL : http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=8/a=083201 (cf. p. 282).

[524] J. J. Versluijs, M. A. Bari et J. M. D. Coey. « Magnetoresistance of Half-Metallic Oxide Nanocontacts ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 87 (2 2001), page(s): 026601. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.026601 (cf. p. 282).

[525] W. Peter Wuelfing et al. « Electronic Conductivity of Solid-State, Mixed-Valent, Monolayer-Protected Au Clusters ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 122.46 (2000), page(s): 11465–11472. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja002367%2B (cf. p. 291).

[526] Z. Chen et al. « AFM and electrochemical study of the effect of dodecylamine on carbon steel corrosion ». Dans : *Journal of Materials Science* 41 (15 2006). 10.1007/s10853-006-0104-x, page(s): 5033–5035. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0104-x (cf. p. 292).

[527] Meng Chen et al. « Silver Nanoparticles Capped by Oleylamine : Formation, Growth, and Self-Organization ». Dans : *Langmuir* 23.10 (2007), page(s): 5296–5304. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la700553d (cf. p. 292).

[528] Lise-Marie Lacroix et al. « Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 131.2 (2009), page(s): 549–557. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja805719c (cf. p. 296).

[529] D. Kechrakos et K. N. Trohidou. « Magnetic properties of dipolar interacting single-domain particles ». Dans : *Phys. Rev. B* 58 (18 1998), page(s): 12169–12177. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.12169 (cf. p. 299, 311).

[530] Raghuveer Parthasarathy et al. « Percolating through Networks of Random Thresholds : Finite Temperature Electron Tunneling in Metal Nanocrystal Arrays ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 92 (7 2004), page(s): 076801. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.076801 (cf. p. 302).

[531] Raghuveer Parthasarathy, Xiao-Min Lin et Heinrich M. Jaeger. « Electronic Transport in Metal Nanocrystal Arrays : The Effect of Structural Disorder on Scaling Behavior ». Dans : *Phys. Rev. Lett.* 87 (18 2001), page(s): 186807. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.186807 (cf. p. 302).

[532] Paul Beecher et al. « Insulator-to-Metal Transition in Nanocrystal Assemblies Driven by in Situ Mild Thermal Annealing ». Dans : *Nano Letters* 4.7 (2004), page(s): 1289–1293. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl049358%2B (cf. p. 302).

[533] X. Kou et al. « Temperature dependence of the resistance of magnetic tunnel junctions with MgO barrier ». Dans : *Applied Physics Letters* 88.21, 212115 (2006), page(s): 212115. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aip.org/link/?APL/88/212115/1 (cf. p. 311).

[534] Anca Meffre et al. « A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties ». Dans : *Nano Letters* 12.9 (2012), page(s): 4722–4728. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl302160d (cf. p. 313).

[535] V. Alek Dediu et al. « Spin routes in organic semiconductors ». Dans : *Nat Mater* 8.9 (sept. 2009), page(s): 707–716. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat2510 (cf. p. 320).

[536] A. E. Hanna et M. Tinkham. « Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge ». Dans : *Phys. Rev. B* 44 (11 1991), page(s): 5919–5922. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.5919 (cf. p. 333).

[537] L. Yuan, S. H. Liou et Dexin Wang. « Temperature dependence of magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with different free layer structures ». Dans : *Phys. Rev. B* 73 (13 2006), page(s): 134403. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.134403 (cf. p. 336).

[538] John D. Hoffman et Charles P. Smyth. « Molecular Freedom and Proton Transfer in Solid Long-Chain Amines ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 71.11 (1949), page(s): 3591–3595. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01179a003 (cf. p. 336).

[539] O. Kahn et C. Jay Martinez. « Spin-Transition Polymers : From Molecular Materials Toward Memory Devices ». Dans : *Science* 279.5347 (1998), page(s): 44–48. URL : http://www.sciencemag.org/content/279/5347/44.abstract (cf. p. 344).

[540] Saioa Cobo et al. « Multilayer Sequential Assembly of Thin Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 45.35 (2006), page(s): 5786–5789. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200601885 (cf. p. 346).

Conclusion générale et perspectives à long terme

Ce travail de thèse avait pour objectif principal l'étude des propriétés de transport électronique de réseaux de nano-objets métalliques magnétiques et, si possible, d'un nano-objet unique.
Ce travail s'est inscrit dans la continuité de la thèse de R.P. Tan, au cours de laquelle l'équipe "Nanomagnétisme" du LPCNO avait observé des effets de magnétorésistance (MR) sur des assemblées bi- et tri-dimensionnelles de nanoparticules (NPs) métalliques de **FeCo**. Ce travail pionnier a permis de mettre en évidence différents effets à basse température, mais surtout de valider l'approche de synthèse chimique de NPs séparées par des ligands. Une des grandes questions demeurait le rôle des impuretés (précurseurs organométalliques et/ou autres espèces intermédiaires de réaction) qui semblaient fortement influencer le transport de charges. Dans ce sens, la collaboration au sein du LPCNO avec le groupe "nano-structure et chimie organométallique" s'est renforcée afin de converger vers une compréhension toujours plus fine des mécanismes de synthèse, ce en vue de faire varier la nature du métal, des molécules et de la chimie de surface. En effet, une vision à long terme et globale vise une intégration de nano-objets issus de la chimie dans des dispositifs de spintronique, dans le but de cibler des effets précis (TMR, MR à fort champ, transfert de spin, TAMR, transition de spin...). Cela sous-entend en premier lieu, une connaissance parfaite des nano-objets : leur cristallinité, le type et le ratio de ligands en surface (acide/amine quand c'est le cas), et l'état chimique de la surface, qui constitue l'interface entre la barrière tunnel et l'électrode ferromagnétique. D'autre part, au regard de la variété des nano-objets synthétisés par nos collaborateurs ("nano-structure et chimie organométallique" ainsi que de l'équipe d'A. Bousseksou du LCC), il était nécessaire de développer un procédé commun d'intégration dans des dispositifs de mesures, adaptable à n'importe quel type de nano-objets, qu'ils soient sensibles ou non à l'oxydation. Pour se faire, l'équipe "nanomagnétisme" s'est dotée d'un équipement permettant de respecter la même qualité d'atmosphère que celle utilisée pour la synthèse chimique. Le système est constitué d'une boîte à gants à atmosphère contrôlée en oxygène et en eau, couplée via un sas de transfert à une enceinte ultravide qui permet le dépôt de métaux ou d'oxydes métalliques par pulvérisation cathodique ou évaporation. Ce système unique autorise l'élaboration de dispositifs à base de nano-objets magnétiques totalement à l'abri de l'air et de l'eau, et contourne ainsi les principales barrières expérimentales qu'impose habituellement l'intégration de tels nano-objets. Dès lors, il nous a été possible d'élaborer des dispositifs variés et de mesurer des systèmes allant de réseaux micrométriques au nano-objet unique. L'approche que nous avons développée peut être utilisée pour l'obtention de couches de nano-objets, dont la maîtrise de la géométrie peut est nécessaire afin de mettre en évidence les changements de propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques...) des nano-objets en fonction de la dimensionnalité (de 0 D à 3 D) de l'organisation.

En premier lieu, nous avons procédé à une étude systématique des paramètres clés régissant le dépôt convectif/capillaire, à partir d'un même système de nano-objets dont la synthèse est bien maîtrisée au laboratoire. Grâce aux différentes études effectuées sur des surfaces variées (métalliques, oxydes, polymères, ...), nous sommes passés d'un régime de dépôts de lignes d'accroches périodiques (en 3D avec un taux de couverture relativement faible), à un dépôt de monocouche quasi parfaite de nano-objets grâce à une surface d'accueil de silice fonctionnalisée patternée également d'or. En effet, les faibles interactions de Van der Waals entre la silice et les NPs ont pu être contournées grâce à des molécules d'**APTES** grffées sur la silice, dont le groupement amine possède une forte affinité chimique avec la surface des NPs. Ainsi le taux de couverture a pu être augmenté de 58 à 98 % avec une très bonne homogénéité de la monocouche sur des échelles millimétriques et la distance de l'ordre local de cristallisation a pu être doublée. Suite à ce résultat, nous avons validé notre protocole de dépôt sous atmosphère contrôlée de monocouches de NPs sensibles à l'oxydation grâce à des mesures magnétiques. Ces études de dépôts se sont poursuivies naturellement avec d'autres systèmes de NPs magnétiques à base de **Fe** et de **Co** disponibles au laboratoire. Les monocouches ainsi obtenues possèdent un taux de couverture au plus bas égal à 58 % sur des surfaces d'or et de résine fine ($\approx$ 40 nm), alors que le plus élevé correspond à une monocouche quasi parfaite. Ces résultats constituent donc, à notre connaissance, les premiers dépôts de monocouches de nano-objets magnétiques à base de **Fe** et de **Co** protégés de l'oxydation.
En parallèle, nous avons étudié une autre technique de dépôt, qualifiée de "dirigée", appelée technique de diélectrophorèse (DEP) qui utilise un champ électrique local appliqué aux bornes d'électrodes afin d'y positionner les nano-objets. Cette stratégie originale s'est avérée très efficace pour connecter électriquement des nano-objets à des électrodes de mesures, séparées de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Dans le cas d'assemblées, à l'instar de la technique de dip coating, l'aspect colloïdal de la suspension modifie grandement la morphologie du dépôt. En effet, une suspension constituée majoritairement de NPs stabilisées individuellement, conduit à un dépôt clairsemé de seulement quelques couches, exactement égal à la hauteur des électrodes. A l'inverse, une suspension constituée majoritairement d'amas conduit à un dépôt plus hétérogène et surtout beaucoup plus épais. A concentration, géométrie d'électrodes et tension fixée, la variation de la fréquence du champ électrique appliqué constitue un paramètre clé, permettant de moduler le nombre de nano-objets piégés entre une ou plusieurs paire(s) d'électrodes de mesures. Nous avons ainsi réussi à piéger seulement deux NPs magnétiques de taille nanométriques, dans un gap d'électrodes séparées d'environ 40 nm. De plus, la technique de DEP est aussi une bonne candidate lorsqu'il s'agit d'aligner le grand axe de nano-objets à forte anisotropie de forme, perpendiculairement aux électrodes de mesures. D'une part,

nous avons mis en évidence l'importance de la géométrie des électrodes, qui définissent à tension constante, à la fois le champ électrique et le rapport λ. D'autre part, ce rapport joue fortement, à la fois sur les forces de DEP ainsi que sur le couple d'orientation. La technique de DEP représente donc un moyen simple et efficace de positionner (localisation dans l'espace et orientation) des nano-objets à l'intérieur de dispositifs destinés aux mesures de magnéto-transport.

Concernant les mesures de magnéto-transport, nous avons poursuivi les études sur les réseaux de NPs de **FeCo** qui s'étaient révélées être un système riche et complexe d'un point de vue des effets liés au magnétisme lors de la thèse de R.P.Tan. L'objectif premier était dans un premier temps de reproduire les effets exotiques observés, ce que nous avons mis en évidence pour les deux régimes de MR à fort champ, à la fois sur des NPs organisées sous forme d'assemblée entre des peignes interdigités et de super-cristal millimétrique. En effet, de forts effets de MR à fort champ ont été observés entre 15 K et 1.8 K (1300 % au maximum). Enfin, sur un des systèmes, mais qui malheureusement dérivait du point de vue électrique, nous avons pu obtenir des effets hystérétiques à bas champ jusqu'à température ambiante avec de forte amplitude (jusqu'à $\sim$ 100 %). Même si ce n'est qu'une hypothèse à l'heure actuelle, nous pensons que cet effet à température ambiante n'est pas de la TMR, mais serait en rapport avec un déplacement mécanique (dû à la magnétostriction) qui piloterait l'ouverture et la fermeture de chemins de conduction.

Afin de mieux comprendre l'origine des effets à fort champ magnétique et basse température ainsi que pour observer des effets de TMR relatifs au retournement de l'aimantation des NPs, nous nous sommes dirigés vers des systèmes plus simples et mieux maîtrisés du point de vue de la chimie de surface. Dans ce but, nous avons étudié des NPs de **Co** obtenues par la méthode "polyol" stabilisées par des amines. L'étude en fonction de la distance séparant les NPs à travers un échange de ligands post-synthèse a permis de révéler un processus de cotunneling à basse température. Nous avons montré que pour ce régime, les caractéristiques R(T) et I(V) peuvent être ajustées simultanément en tenant compte *i/* de la capacité effective des NPs environnantes, et *ii/* des paramètres structurels (taille des NPs et leurs séparations) déduits directement de la microscopie électronique. Malheureusement, seuls des effets de MR à fort champ ont été observés dont les caractéristiques principales ressemblent (à l'amplitude près) aux effets déjà observés pour le système **FeCo**, et ce malgré des objets apparemment très différents. Aucun effet de TMR n'a été observé. Encore une fois, ces propriétés de MR doivent être mis en relation avec la méthode de synthèse et les propriétés magnétiques, très en deçà de celles du **Co** massif.

Afin de mieux cerner le rôle de la chimie de surface sur les propriétés de transport électronique dépendant du spin, nous nous sommes appuyés sur des nano-objets dont les synthèses et les propriétés magnétiques étaient bien maîtrisées et optimisées. Nous avons

ciblé un précurseur de Fer dont les résidus de décomposition sont à priori moins "agressifs" du point de vue chimique et vis à vis du magnétisme en vue de préserver à la fois le caractère métallique et le magnétisme de surface. Nous avons mis en évidence de la TMR sur trois systèmes de NPs de **Fe**, stabilisés par différents types de molécules organiques. De la TMR a été mesurée jusqu'à 110 K dans le cas où seul un ligand de type amine a été utilisé, alors que de la TMR a été mesurée jusqu'à 300 K pour les deux autres systèmes de NPs entourées à la fois d'acide et d'amine. Ces résultats démontrent la possibilité d'observer de la TMR dans des NPs métalliques élaborées par voie chimique et pour la première fois jusqu'à température ambiante. Ces mêmes NPs de **Fe** optimisées perdent leurs propriétés de TMR et voient apparaître le comportement de MR à fort champ, après décomposition d'un précurseur à base de **Fe** carbonyle qui conduit à la formation de carbure de **Fe** et une pollution de surface par du CO coordonné sur la surface. Le point commun entre les différentes NPs présentant un effet de MR fort champ et peu ou pas de TMR est la pollution de surface au CO. Cette pollution conduit à une perte du magnétisme de surface et de la polarisation électronique. Au final, cela nous permet d'établir un cahier des charges quant à la synthèse des NPs : les précurseurs, les ligands et autres composés utilisés pour la synthèse doivent dans la mesure du possible donner lieu à des composés moléculaires aussi inertes que possibles vis à vis de la structure électronique et du magnétisme. De ce point de vue tous les précurseurs à base de métal carbonyle doivent être éliminés. Du point de vue des ligands, les amines, les amines chlorées, et dans une moindre mesure les acides carboxyliques sont adaptés. Les contraintes que nous avons identifiées, tant sur la synthèse que sur le contrôle de la chimie de surface, et de la technologie d'intégration, expliquent pourquoi à ce jour, pour une large part, aucune équipe n'avait obtenu de la TMR à température ambiante.

Grâce aux développements réalisés pour le contrôle des dépôts de monocouches de NPs métalliques avec un taux de couverture élevé, nous avons réussi à élaborer des dispositifs dédiés à la mesure de NP unique. La technique que nous avons validée consiste à déposer une couche de NPs dans un nano-trou élaboré préalablement par nanoindentation d'une résine, puis à déposer l'électrode supérieure métallique, tout cela sans passage à l'air grâce au dispositif technique du LPCNO. L'intégration de NPs de **Co** préparées par la méthode "polyol" a permis de mesurer à basse température des caractéristiques courant tension typiques de transport électronique à travers quelques NPs, voire une seule. Couplés à la diversité des NPs que peut offrir la synthèse par voie chimique, ces résultats prometteurs ouvrent la voie à des études d'effet magnéto-Coulomb, qui permettrait d'étudier la dynamique de retournement de l'aimantation du nano-objet [541].

Enfin, nous avons étendu ce travail à l'étude des propriétés de transport électronique à d'autres nano-objets élaborés par voie chimique, tels que des nanobâtonnets ou des NPs de composés moléculaires à transition de spin. Les mesures sur des réseaux de ces nano-objets ont mis évidence une dépendance de la conductance en fonction de l'état de spin. Elles ont montré pour trois types de nano-objets de tailles et de morphologies différentes (allant du μm à la dizaine de nm) et de formes (nano-bâtonnet, NPs) que l'état bas-spin présentait une conductance plus élevée que dans l'état haut-spin, en accord avec les précédents résultats obtenus par l'équipe d'A.Bousseksou sur des échantillons macroscopiques similaires (poudres compactées). Compte tenu du faible nombre d'études expérimentales, et du grand nombre de questions ouvertes, nos résultats représentent une avancée vers une meilleure compréhension du mécanisme de charges dans de tels composés.

Perspectives à long terme :

Le principal résultat de ce travail est la démonstration de la faisabilité d'une spintronique à partir de nano-objets élaborés par voie chimique, que cela soit des NPs métalliques ou bien des nano-objets à base de complexes à transition de spin. Sur le premier point, nous avons considérablement avancé par rapport aux travaux précédents dans le cadre de la thèse de R.P. Tan, sur les techniques d'intégration, l'identification de routes de synthèses adaptées, et l'observation de différents effets, notamment de la TMR à température ambiante. Ce travail ouvre maintenant de nombreuses perspectives et un certain nombre de problématiques :

- Comment optimiser la réponse de la TMR dans les réseaux ?
- Peut on développer une spintronique sur des nano-objets uniques et remonter aux mécanismes de renversement de l'aimantation, observer de l'effet magnéto-Coulomb, faire du spin transfer... ?
- Est-il possible de créer des super-réseaux NPs / molécules, où les molécules moduleraient la conductivité, ou bien permettraient d'introduire un centre paramagnétique ou encore un composé avec une propriété de transition d'état électronique qui puisse être piloté par la lumière ou le champ magnétique ?

Un premier travail consiste donc à poursuivre les études vers des synthèses de nano-objets métalliques spécialement adaptés pour la spintronique. Une des conclusions de ce travail a été de fixer un cahier des charges et d'identifier quelques molécules qui y répondent. Ce travail doit être poursuivi afin de pouvoir accéder à différents matériaux, à forte ou faible anisotropie, et à des nano-objets de taille différentes pour moduler l'éner-

gie de charge. Cela doit être réalisé en étroite relation entre les équipes de chimie et de physique en s'appuyant sur des études structurales, magnétiques et spectroscopiques les plus précises possibles. Les objets doivent être aussi monodisperses que possible, et être manipulables sous forme de solution colloïdale. Ces critères sont primordiaux, à la fois pour les techniques de dépôts capillaire/convective, mais aussi pour la technique de DEP (voir plus haut). Sur ce point, un dispositif à ultrasons en boîtes à gants serait d'un point de vue pratique, un gain de temps et d'économie à long terme alors que d'un point de vue expérimental, cela permettrait à la fois d'éviter d'éventuels problèmes d'étanchéité (et donc d'oxydation partielle), mais aussi de réduire le temps entre la redispersion des nano-objets et le dépôt. A ce nouveau matériel pourrait se greffer l'utilisation en routine de seringues à membranes microniques afin de filtrer les amas récalcitrants aux ultrasons qui perturbent notamment le ménisque lors d'un dépôt capillaire/convectif. Enfin, le choix des ligands de surface doit permettre de réaliser facilement des échanges de molécules, afin notamment de changer la liaison sur le métal et le squelette de la molécule, et ainsi ouvrir la voie à la modulation des propriétés de conduction entre les nano-objets.

Un deuxième axe de travail concerne les aspects technologiques. Tout d'abord, l'intégration de nano-objets sensibles ou non à l'oxydation à l'intérieur de dispositifs de mesures grâce aux techniques de dip coating et de DEP, ouvre la voie vers l'obtention de dépôts s'approchant des systèmes modèles dont la géométrie (nano-objet unique, dimère de NPs, monocouches, ou en 3D) et l'auto-organisation (symétrie de cristallisation ou assemblées de nano-objets anisotropes alignés) seraient parfaitement contrôlées. Concernant la technique de dip coating, nous pensons qu'il serait adéquat de remplacer le moteur pas-à-pas par un moteur piézoélectrique possédant une résolution bien meilleure à faible vitesse (valeur minimale $\approx 10\ nm.s^{-1}$ pour le moteur piézoélectrique contre $10\ \mu m.s^{-1}$ pour le moteur pas-à-pas). On pourrait ainsi accroître l'adaptabilité de la vitesse de retrait de la surface d'accueil, par rapport aux forts taux d'évaporation des milieux de dispersion que nous utilisons. Un autre point crucial est le contrôle de la température de travail, en travaillant dans une enceinte thermo-statée dans la boîte à gants. L'élaboration d'un nouveau dispositif de retrait de la ligne triple en configuration horizontale aurait l'avantage de mieux contrôler à la fois le déplacement de la ligne triple et la température de la surface d'accueil. En boîte à gants, comme chaque cm^2 compte, le matériel devra être le plus compact possible. On peut donc imaginer une lame de verre fixée sur un statif micrométrique et une platine piézoélectrique à la fois compacte et programmable par port usb (utilisée habituellement pour aligner précisément des optiques). On pourrait dès lors déposer directement des nano-objets sur une surface d'accueil connectée électriquement au support TO8 solidaire de la platine, afin de caractériser électriquement la monocouche en boîte à

gants. De plus, une combinaison de la technique de dépôt capillaire/convective avec les forces de DEP, permettrait de réduire les défauts de cristallisation lors de la formation de la monocouche, grâce au champ électrique appliqué au niveau des gaps d'électrodes [518, 519, 520]. Dans le cas où les nano-objets utilisés présentent une forte anisotropie de forme, la combinaison des deux techniques permettrait d'obtenir un dépôt d'une monocouche, à la fois dense grâce au dépôt capillaire/convectif et orienté grâce au couple d'orientation fourni par la DEP.

Les résultats déjà obtenus avec nos collaborateurs de l'UMP CNRS THALES, visant l'étude de nano-objets uniques en configuration "perpendiculaire", sont très encourageants et laissent espérer la possibilité de connecter en routine différents types de nano-objets uniques magnétiques et métalliques. Cette technique présente notamment l'avantage de pouvoir ajouter, si nécessaire, une ou deux électrodes ferromagnétiques (indispensable en vue de piloter l'aimantation d'un nano-objet par spin transfert). Cependant, la technique de DEP associée à une technique d'élaboration de nano-électrodes par électromigration d'une constriction métallique, est une autre voie de connexion de nano-objet unique, qui est en cours de développement au laboratoire et à laquelle j'ai pu participer. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de définir une grille localement en dessous de la zone connectée, ce qui est fort utile lors des caractérisations dans le régime de blocage de Coulomb. Elle permettrait par exemple la connexion d'une NP unique afin de compléter les études récentes de la littérature concernant les composés à transition de spin sphérique d'environ 15 nm [56]. Dans cette continuité, il serait intéressant de développer une chaîne de mesure du courant en temps réel pendant le dépôt par DEP. En effet, cela permettrait de couper la source de tension très rapidement dès que l'on atteint une valeur consigne de résistance, correspondant à un certain nombre de nano-objets voire un nano-objet unique [292].

Grâce à ces développements, il sera possible d'étudier à un niveau fondamental un certain nombre d'effets. Dans le but d'amplifier, ou de moduler l'effet de TMR, une première étude serait d'étudier l'influence des interactions dipolaires sur les effets de la TMR. Cela peut se faire en jouant sur la nature des nano-objets, et de la longueur de chaînes des ligands. Une autre possibilité, serait de désorber localement (entre des paires d'électrodes grâce à la pointe conductrice d'un **MFA**) et avec une géométrie choisie (forme, surface), une **SAM** d'**OTS** préalablement greffée sur une surface de silice. On pourrait à posteriori remplacer les molécules désorbées par une **SAM** d'**APTES** dont la surface de désorption a été volontairement variée, afin de déposer par dépôt capillaire/convectif un nombre choisi de chaînes de nano-objets (de la chaîne unique jusqu'à une dizaine côte à

côte par exemple) [542]. Il serait intéressant de corroborer les études de transport et de magnéto-transport avec la géométrie variable du dépôt qui serait caractérisé par **MEB** à postériori à travers une couche d'alumine protectrice. Une autre stratégie est l'échange de ligands, dont le protocole a été validé durant cette thèse via les mesures de transport, des mesures infra-rouges ainsi que des clichés de **MET**. Il sera donc intéressant de réitérer le même type de mesures de magnéto-transport en fonction de la longueur des chaînes alkyles, mais sur des systèmes présentant de la TMR, comme c'est le cas des nano-objets à base de **Fe** précédemment présentés. L'étape suivante est l'échange des ligands par des molécules plus complexes, dont les études théoriques prédisent de fortes amplitudes de TMR, grâce à un meilleur filtrage de spins par rapport aux ligands utilisés en routine pendant les synthèses [38].

La réduction de taille des composés à transition de spin est un sujet également en plein essor. Les travaux décrits dans la littérature concernant de tels composés à l'échelle nanométrique, mettent en relief l'absence de règle générale concernant l'influence de la diminution de la taille sur les propriétés des transitions de spin. La taille critique de disparition de l'hystérésis semble dépendre du composé étudié, et à l'heure actuelle aucune tendance concernant le type de complexe, sa dimensionnalité ou sa structure ne permet de prédire l'influence de la miniaturisation sur leurs propriétés. L'étude d'un nano-objet unique avec des propriétés différentes en fonction de la taille, de la forme et de la phase cristalline est fortement souhaitée car certaines propriétés caractéristiques de la dimension nanométrique, peuvent être cachées par un effet de moyenne [408]. Il est donc nécessaire de poursuivre dans ce sens, en développant une lithographie dédiée à ce type de nano-objets : par exemple une seule paire d'électrodes inter-digitées espacées d'une longueur égale à la grande dimension du nano-objet, dont l'interdigitation est variable, semble intéressante. Cette géométrie permettrait d'aligner et de connecter par DEP un nombre choisi de nano-objets à fort facteur de forme (comme C2 voire C3). On peut également imaginer un dépôt de ces nano-objets, soit par goutte soit par dip coating, sur une surface d'accueil pré-patternée d'électrodes d'or. Il serait ensuite possible de connecter par **FIB** un nano-objet unique à fort facteur de forme qui serait à proximité des paires de macro-électrodes. En fonction du type de **FIB** utilisé on pourrait le protéger directement après la connexion des pistes d'or par une couche de silice afin de stabiliser les mesures dans le temps. En effet, même si ces composés sont peu réactifs avec l'oxygène et l'humidité de l'air, le dépôt d'une couche de protection d'alumine a permis d'augmenter la stabilité des mesures de transport (même caractéristique après un intervalle de plusieurs mois) contre quelques jours sans. De plus, des mesures sous atmosphère et pression contrôlées permettront sûrement de mieux comprendre à la fois le décalage de la température de

la transition de l'état HS vers l'état BS ainsi que la forte diminution de conductance de l'état HS.

A plus long terme, il serait intéressant de combiner les NPs magnétiques et les complexes à transition de spin et d'aborder ainsi par une approche originale la spintronique moléculaire. En effet, une fois les espèces moléculaires responsables du nouveau type de MR identifiées et isolées, il s'agira d'étudier leurs propriétés de transport en les incluant volontairement dans des réseaux de nano-objets non-magnétiques, puis magnétiques. L'étude pourra alors s'étendre à d'autres types de molécules, comme par exemple les molécules à transition de spin, qui comme nous l'avons vu sont particulièrement riches.

Bibliographie : Conclusion générale

[38] Alexandre R. Rocha et al. « Towards molecular spintronics ». Dans : *Nat Mater* 4.4 (avr. 2005), page(s): 335–339. URL : http://dx.doi.org/10.1038/nmat1349 (cf. p. XVI, XVIII, 3, 28, 320, 363).

[56] Ferry Prins et al. « Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System ». Dans : *Advanced Materials* 23.13 (2011), page(s): 1545–1549. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821 (cf. p. XVII, 113–116, 345, 362, 409).

[292] L Bernard et al. « Controlled formation of metallic nanowires via Au nanoparticle ac trapping ». Dans : *Nanotechnology* 18.23 (2007), page(s): 235202. URL : http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=23/a=235202 (cf. p. 54, 362).

[408] Azzedine Bousseksou et al. « Molecular spin crossover phenomenon : recent achievements and prospects ». Dans : *Chem. Soc. Rev.* 40 (6 2011). URL : http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15042A (cf. p. 113, 344, 363).

[518] Simon O. Lumsdon, Eric W. Kaler et Orlin D. Velev. « Two-Dimensional Crystallization of Microspheres by a Coplanar AC Electric Field ». Dans : *Langmuir* 20.6 (2004). PMID : 15835659, page(s): 2108–2116. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la035812y (cf. p. 280, 362).

[519] Jairus Kleinert, Sejong Kim et Orlin D. Velev. « Electric-Field-Assisted Convective Assembly of Colloidal Crystal Coatings ». Dans : *Langmuir* 26.12 (2010). PMID : 20465234, page(s): 10380–10385. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la100119m (cf. p. 280, 362).

[520] Aayush A. Shah et al. « Liquid Crystal Order in Colloidal Suspensions of Spheroidal Particles by Direct Current Electric Field Assembly ». Dans : *Small* 8.10 (2012), page(s): 1551–1562. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.201102265 (cf. p. 280, 362).

[541] Jan von Delft et D.C. Ralph. « Spectroscopy of discrete energy levels in ultrasmall metallic grains ». Dans : *Physics Reports* 345.2-3 (2001), page(s): 61 –173. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300000995 (cf. p. 359).

[542] Ramsés V. Martinez et al. « Large-scale Nanopatterning of Single Proteins used as Carriers of Magnetic Nanoparticles ». Dans : *Advanced Materials* 22.5 (2010), page(s): 588–591. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200902568 (cf. p. 363).

Annexe A

Annexe : partie physique

A.1 La physique des dispersions colloïdales de nano-objets

D'une manière générale, les dispersions colloïdales sont constituées d'au moins deux phases distinctes : une phase dispersée et une phase de dispersion. Habituellement on classifie les constituants de la phase dispersée comme des colloïdes, lorsque leur dimension est suffisamment petite pour que les effets de la gravité soient négligeables devant les autres forces. De ce fait, un colloïde est considéré comme tel lorsqu'au moins une de ses dimensions est comprise entre 1 nm et 1 μm. Cependant, cette gamme de taille peut varier en fonction de la masse volumique du matériau qui est dispersée, et peut être étendue jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Dans la classification des dispersions colloïdales on retrouve généralement :

- Les suspensions (lorsque des particules sont dispersées dans un liquide)
- Les émulsions (lorsque des gouttelettes liquides sont dispersées dans un autre liquide)
- Les mousses (lorsqu'un gaz est dispersé dans un liquide)

Les dispersions colloïdales sont omniprésentes dans la vie quotidienne : les ciments, le sang, les peintures, les gouttelettes d'huile en suspension dans l'eau ou des particules de poussière dans l'air sont des objets colloïdaux. Au cours de ce chapitre, nous nous limiterons cependant à la description de la physiques des forces qui régissent la stabilité des suspensions colloïdales, dans le cas où la phase dispersée est composée de nano-objets, dont la distribution de taille est comprise entre $\sim 1\ nm$ (pour des germes de **Fe**), et $\sim 3\ \mu m$ (pour la longueur de nanobâtonnets à transition de spin).

A.1.1 Le mouvement brownien

Bien que plusieurs auteurs aient suggéré l'existence d'un tel mouvement, cette découverte fut attribuée historiquement au biologiste anglais Robert Brown. En effet, il aperçut en 1827, grâce à son microscope, de très petites particules agitées de mouvements

chaotiques situées dans le fluide à l'intérieur de grains de pollen. Un premier modèle mathématique de ce phénomène fut appliqué à la finance dès 1901 par Louis Bachelier, mais ne fut totalement compris de manière quantitative qu'à partir de 1905, lors de la publication des travaux d'Einstein, qui révolutionnèrent la physique [543].

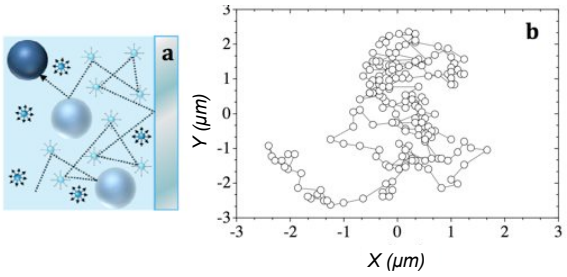


FIGURE A.1 – *Le mouvement Brownien.* ***a)*** *Schéma décrivant les collisions d'une particule avec les molécules du milieu de dispersion ou les parois du récipient.* ***b)*** *Mouvement brownien d'une particule d'or de 100 nm de diamètre en dispersion dans l'eau mesuré par un microscope optique en champ sombre relié à une caméra (issu de [80])*

En effet, à cause de l'agitation thermique, les particules en suspension subissent des chocs de la part des molécules du fluide qui les entourent, et sont animées d'un mouvement aléatoire appelé mouvement brownien (voir figure A.1). Dans notre cas les particules sont les nano-objets et le fluide et un solvant organique. On notera que la vitesse moyenne d'un nano-objet, ainsi que la force subie intégrées sur un temps infini sont nulles. Si la taille des nano-objets est suffisamment petite, le mouvement brownien peut suffire à les maintenir en suspension. Par conséquent, ce phénomène va jouer de manière intrinsèque un rôle majeur dans l'organisation des nano-objets lors de leur assemblage [66]. Le mouvement brownien peut être vu comme une force répulsive, car il permet aux nano-objets par maximisation de l'entropie de s'éloigner les uns des autres. Cependant il existe d' autres forces qui sont au contraire attractives (décrites dans la suite), qui peuvent soit entraîner leur coalescence (phénomène irréversible lorsque deux nano-objets fusionnent), soit leur floculation (phénomène réversible d'agglomération). Comme la taille des nano-objets augmente, ces forces attractives mènent irrémédiablement à une sédimentation gravitationnelle des nano-objets, puisque leur masse volumique est plus grande que celle des solvants organiques. Les interactions entre nano-objets ainsi que leur taille régissent leur tendance à s'agréger ou non, et sont donc déterminantes pour la stabilité des suspensions.

A.1.2 Les forces de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals font parties des forces attractives présentes au sein d'une suspension colloïdale. Elles ont été découvertes par le physicien hollandais Johannes Diderik Van der Waals en 1873, qui obtint pour ces travaux le prix Nobel de physique en 1910. De manière générale, ces forces se manifestent entre deux entités quelconques pouvant être chargées ou neutres, placées dans le vide comme dans les gaz ou les liquides [544]. Même si ces interactions sont généralement attractives (dans le cas où deux entités

proches sont de même nature), elles peuvent néanmoins devenir répulsives lorsque ces entités sont à la fois différentes et dispersées en phase liquide. Les interactions de Van der Waals, attractives dans nos suspensions colloïdales, dépendent à la fois de la nature des particules, de leur taille, de la distance entre elles, mais aussi de la nature du solvant organique. Ces interactions ont pour origines trois contributions physiques additives :

-**Les interactions de Keesom** (ou d'orientation) sont observées lorsque deux atomes ou molécules présentent des dipôles permanents et s'auto-orientent entre elles de manière à favoriser leur attraction.

-**Les interactions de Debye** (ou d'induction) ont lieu lorsqu'une molécule dipolaire induit un dipôle sur une seconde molécule apolaire, créant une force d'attraction entre elles.

-**Les interactions de London** (ou de dispersion) s'effectuent entre deux molécules non polaires. En effet, ce type de molécules possède par définition un moment dipolaire moyen qui est nul, cependant à chaque instant t, il existe un moment dipolaire non nul associé aux positions instantanées des électrons par rapport aux protons situés dans le noyau des atomes qui forment la molécule. Ce dipôle va générer un champ électrique, qui à son tour va polariser un atome d'une molécule voisine et ainsi induire un moment dipolaire. L'interaction résultante entre les dipôles donne naissance à une force d'attraction entre les deux molécules.
On peut noter que les interactions attractives pour des nano-objets dispersés dans un solvant apolaire résultent presque entièrement des interactions de London, alors que dans le cas de solvants très polaires comme l'eau ou l'éthanol, elles deviennent négligeables devant celles de Keesom et de Debye. Les forces de Van der Waals sont responsables d'effets indésirables en physique expérimentale, comme la physisorption d'espèces polluantes (molécules organiques en phase gazeuse ou liquide) sur des surfaces, ou d'effets désirables comme l'auto-assemblage. La façon la plus simple de modéliser les interactions de systèmes complexes comportant un grand nombre d'atomes ou de molécules, est une addition par paire (ou intégration) des interactions (Keesom, Debye et London) sur le volume des deux entités. On obtient alors cette expression dans le cas de deux sphères (notées sp) de rayon r séparées d'une distance centre à centre $d_{cc} = 2r + s$ dans un milieu de dispersion (m) [510] :

$$U_{sp-m-sp}\ (d_{cc}, r) = -\frac{A_{sp-m-sp}}{6} \times \left[\frac{2r^2}{(d_{cc}^2 - 4r^2)} + \frac{2r^2}{d_{cc}^2} + ln(1 - \frac{4r^2}{d_{cc}^2})\right]$$

Une autre expression permet de décrire les interactions entre une entité sphérique, dont le centre est éloigné d'une distance L d'un plan noté pl. Un exemple est le cas des

interactions responsables de l'adsorption de molécules ou de nano-objets sur une surface d'accueil solide [545] :

$$U_{sp-m-pl}\ (L,r) = -\frac{A_{sp-m-sp}}{6} \times \left[\frac{r}{L-r} + \frac{r}{L+r} + ln(\frac{L-r}{L+r})\right]$$

A est le coefficient d'Hamaker, qui peut être calculé par différentes approches. La forme la plus simple et la plus utilisée a pour expression :

$$A = C_{VdW} \times \pi^2/(\nu_1\nu_2)$$

où ν_i représente les volumes molaires des deux entités. Cependant, lorsque les nano-objets sont espacés d'une distance supérieure à 5 nm, le temps nécessaire à la polarisation d'une entité par une autre devient important, d'autant que la vitesse de la lumière dans le milieu environnant est plus faible que dans le vide (forces de Casimir-Polder). Ces retards empêchent de maintenir une bonne corrélation entre les fluctuations électromagnétiques, ce qui diminue considérablement les forces de Van der Waals à longue distance. On notera que cette modification est prise en compte par la méthode exacte dite DLP (Dzyaloshinskii–Lifshitz–Pitaevskii) grâce à une constante de Hamaker retardée [546] :

$$A_{1,\ 2,\ 3} = \frac{3}{4}K_BT\left(\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_3}{\varepsilon_1+\varepsilon_3}\right)\left(\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_3}{\varepsilon_2+\varepsilon_3}\right)+\frac{3h}{4\pi}\int_{\nu_1}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon_1(i\nu)-\varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_1(i\nu)+\varepsilon_3(i\nu)}\right)\left(\frac{\varepsilon_2(i\nu)-\varepsilon_3(i\nu)}{\varepsilon_2(i\nu)+\varepsilon_3(i\nu)}\right)\times d\nu$$

où ε_1, ε_2, ε_3 sont respectivement les constantes diélectriques de l'entité sphérique, de la surface d'accueil et du milieu de séparation (ligands ou solvants par exemple). $\varepsilon_{1,\ 2,\ 3}(i\nu)$ sont les permittivités précédentes à des fréquences imaginaires :

$$\varepsilon(i\nu) = 1 + \frac{(n^2-1)}{(1+(\nu/\nu_e)^2)}$$

avec ν_e la fréquence d'absorption électronique et n l'indice de réfraction du milieu de séparation dans l'UV-visible.

Cette théorie a permis de modéliser la mise en évidence expérimentale de la diminution des interactions de Van der Waals entre un nano-objet et une surface d'accueil, lorsqu'on remplace le solvant comme milieu de séparation par un tapis de ligands [161]. En effet, lorsque de l'octane (solvant apolaire organique) est remplacé par de l'**OA** qui possède une constante diélectrique plus élevée, les interactions de Van der Waals sont réduites de 0.115 eV à 0.075 eV. La physisorption de ligands sur une surface d'accueil n'est donc pas favorable pour obtenir un bon taux de couverture lors d'un dépôt de nano-objets.

Une troisième forme des interactions de Van der Waals peut être trouvée dans la

littérature dans le cas où $r \gg$ à s ou L. Les équations se simplifient sous la forme :

$$U_{sp-m-sp}\ (d_{cc}, r) \approx -\frac{A_{sp-m-sp}}{12}\left(\frac{r}{d_{cc}}\right)$$

et

$$U_{sp-m-pl}\ (L, r) \approx -\frac{A_{sp-m-pl}}{6}\left(\frac{r}{d_{cc}}\right)$$

Malgré tout, la méthode d'Hamaker reste la plus employée, d'une part pour sa simplicité mais aussi car elle constitue une bonne première approximation des interactions de Van der Waals, tant au niveau de l'amplitude que la dépendance en fonction de d_{cc} (voir sur la figure A.2). Ce modèle est comparé également avec l'approximation de Derjaguin qui a l'avantage de s'adapter à des géométries complexes mais qui est moins précise. Toutefois, ces trois modèles prédisent le même comportement pour les forces d'interactions de Van der waals, qui sont prépondérantes pour deux entités proches et/ou de grand rayon.

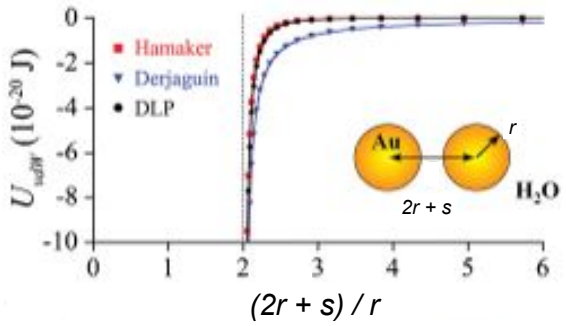


FIGURE A.2 – *Les forces de Van der Waals.* ***a)*** *Comparaison de trois approches théoriques pour le calcul des interactions de Van der Waals entre deux nano-objets d'or sphériques qui interagissent dans de l'eau : Approximation d'Hamaker (■), de Derjaguin (▼), et la solution non-retardée DLP de Langbein (●) [547]. (Schéma adapté de [510])*

Pour l'anecdote, un cas étonnant présent dans la nature, tire directement partie de ces forces et intéresse grandement la communauté. En effet, les geckos (sorte de lézards) sont en mesure d'assurer une bonne adhésion aux murs et aux plafonds, grâce à l'extrémité de leurs pattes qui sont couvertes de millions de poils microscopiques. Ces derniers sont si fins, que chacun d'entre eux est soumis de manière additive aux forces attractives de Van der Waals, grâce auxquelles ils déjouent les lois de la gravité [548].

A.1.3 Les liaisons hydrogène

L'énergie de formation des liaisons hydrogène est de l'ordre de l'énergie thermique à température ambiante. Ainsi, de telles liaisons peuvent se tordre, se rompre ou se restau-

rer. Cette propriété donne aux architectures moléculaires assemblées par liaisons hydrogène, une grande souplesse et la possibilité d'évoluer à la température ambiante, ce que ne peuvent pas faire les liaisons de valence (partage d'une paire d'électrons entre deux atomes induisant une forte attraction entre eux), beaucoup trop énergétiques et donc complètement rigides à cette même température. Or, cette souplesse et ces possibilités d'évolution sont à l'origine de la structure et des propriétés de beaucoup de molécules et macromolécules biologiques. Par exemple, elle retient les différents segments d'une protéine, lui donnant ainsi sa forme et ses fonctions. Elle est également à l'origine de la stabilisation de l'ADN en reliant les deux brins, mais aussi des propriétés atypiques et exceptionnelles que possède l'eau, grâce au nombre de liaisons hydrogène particulièrement élevé. En effet, l'eau sous sa forme solide (glace), possède un arrangement des molécules d'eau en structure tétraédrique (rendue possible par les liaisons hydrogène), et la compression d'un bloc de glace conduit spectaculairement au retour à l'état liquide. De manière singulière, l'état solide (plus volumineux) n'est pas l'état le plus stable pour l'eau. C'est pourquoi, un glaçon flotte sur l'eau. Pour toutes ces raisons, on attribue parfois à la liaison hydrogène le nom de « liaison de la vie ».
Bien que de la même famille que les forces de van der Waals (interactions), les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité. Une liaison hydrogène de forte intensité, est du même ordre de grandeur qu'une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène de faible intensité, est du même ordre de grandeur qu'une interaction de type Van Der Waals.

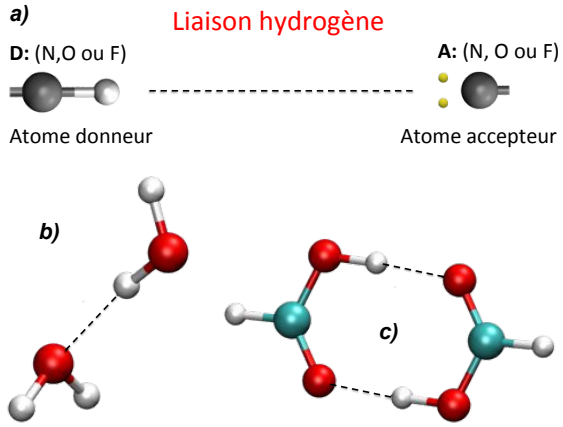


FIGURE A.3 – *La liaison hydrogène.*
a) *Représentation schématique de la liaison hydrogène complétée par deux exemples. En* ***b)*** *une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau et en* ***c)*** *entre deux acides méthanoïques (le plus simple des acides carboxyliques appelé aussi acide formique). Les sphères de couleurs bleu, blanc, rouge, représentent respectivement des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène*

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :
L'atome donneur **D** (N,O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur. Le noyau d'hydrogène et l'atome **D** forme alors un moment dipolaire fort. L'atome accepteur **A** porteur d'un doublet non liant (électrons appariés non impliqués

dans une liaison de valence), est polarisé par le champ crée par le dipôle précédent. L'interaction électrostatique résultante entre les deux dipôles sera d'autant plus forte que l'atome **A** pourra s'approcher de **D**-H. Cela est facilité par la petite taille de H et par une dimension modeste de **D** et de **A** (ligne n=2 du tableau périodique des éléments). L'hydrogène reste donc lié de façon covalente à l'atome électronégatif d'origine, et sa distance à l'autre atome est réellement supérieure. La longueur de la liaison hydrogène est donc définie comme la distance entre les centres de ces deux atomes (voir figure A.3). En effet, on dénote des liaisons hydrogène particulièrement avec les molécules comportant une liaison O-H (alcools, acides carboxyliques) ou N-H (amines, amides).

A.1.4 Interactions magnétiques

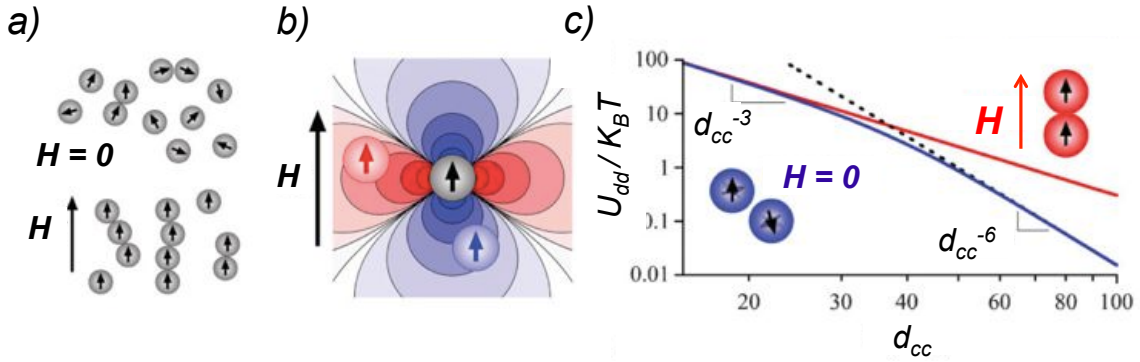


FIGURE A.4 – ***a)*** *Comportement coopératif de nano-objets magnétiques en faible interaction dans une suspension colloïdale avec ou sans champ magnétique externe (si le champ magnétique est nul, les nano-objets sont orientés de façon aléatoire, alors qu'en présence d'un champ magnétique ils forment préférentiellement des anneaux ou des chaînes).* ***b)*** *Simulation par ordinateur de la distribution du potentiel en interaction autour du macrospin d'un nano-objet (en noir). Les régions bleues près des pôles du nano-objet correspondent à une interaction attractive alors que les régions rouges correspondent à des interactions répulsives.* ***c)*** *Potentiel d'interaction (U_{dd}) normalisé par rapport à l'énergie thermique entre des nano-objets de* ***Co*** *de 15 nm de diamètre avec une aimantation $M_s^{bulk} = 1.49 \times 10^6$ $A.m^{-1}$ dépendant de leur distance de séparation. Aux faibles séparations les interactions sont fortement décroissante (en d_{cc}^{-3}) provoquant l'alignement des macrospins voisins. A grande distance de séparation, les macrospins deviennent de plus en plus désordonnés et leur interaction est mieux décrite par des interactions non magnétiques de type Van der Waals (courbe en pointillés), qui varie en d_{cc}^{-6}, avec la distance inter-particule. Cependant, la transition du régime en d_{cc}^{-3} au régime en d_{cc}^{-6} n'est pas observée en présence d'un champ magnétique externe, qui maintient le couplage et l'orientation relative des macrospins même à forte séparation. (Schéma adapté de [510])*

Les forces magnétiques qui agissent sur deux nano-objets voisins peuvent être à la fois internes, grâce à leurs macrospins respectifs, ou de prédominance externe, lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Dans le premier cas, si les nano-objets sont assez proches, ces derniers orientent par compromis leurs macrospins respectifs. Ils minimisent ainsi leur

énergie d'interaction par la fermeture des lignes de flux magnétiques, qui entraîne une structuration préférentiellement sous forme d'anneaux ou de chaînes. Au contraire, pour les nano-objets les plus éloignés, leurs macrospins respectifs sont orientés de manière aléatoire (voir figure A.4 **a)**). Dans le second cas, les dipôles magnétiques vont être contraints de s'orienter le long de la direction imposée par le champ magnétique externe, et par conséquent s'auto-assemblent préférentiellement sous forme de chaînes (voir figure A.4 **b)**) [544]. Les interactions entre de tels dipôles alignés peuvent être, selon la position des nano-objets voisins, attractives d'une part avec une intensité égale à $-m^2/2\pi\mu_0 d_{cc}^3$ ou au contraire répulsives avec une intensité égale à $m^2/4\pi\mu_0 d_{cc}^3$. Les régions bleues et rouges sont respectivement les zones d'attractions et de répulsions magnétiques (voir sur la figure A.4 **c)**). La dépendance du potentiel des interactions dipolaires magnétiques comparée à l'énergie thermique est présentée sur la figure A.4 **d)** en fonction de la distance séparant deux nanoparticules de **Co** de 15 nm de diamètre. A faibles séparations, le macrospin d'un nano-objet est suffisamment fort pour orienter celui de son voisin. Cela se traduit par une superposition des courbes rouge et bleue (respectivement avec et sans champ magnétique appliqué). A mesure qu'on éloigne les nano-objets, on remarque qu'en l'absence de champ magnétique appliqué, les macrospins respectifs sont de plus en plus désorientés. Le potentiel d'interaction magnétique (courbe bleue) se rapproche d'une interaction de Keesom (courbe en pointillés) qui décroit en d_{cc}^{-6} au lieu de d_{cc}^{-3} dans l'état bloqué (courbe rouge). Cette transition disparait lorsqu'on applique un champ magnétique externe suffisamment fort pour qu'il maintienne les orientations relatives des moments magnétiques alignés, quelque soit la distance qui les sépare. On constate que le potentiel magnétique U_{dd} peut atteindre jusqu'à $\sim 100\ K_B T$ lorsque deux nanoparticules sont en contact (non stabilisées) [510]. Cependant, l'amplitude des interactions dipolaires magnétiques est directement proportionnelle au volume des nano-objets. Par conséquent, lorsque ces derniers sont assez petits et/ou peu espacés, ce sont les interactions de Van der Waals qui vont prédominer alors que les interactions dipolaires magnétiques peuvent avoir un effet à longue portée aux prémices de l'auto-assemblage. En l'absence de champ magnétique externe, on s'attend donc à observer une transition, d'un dépôt formé de nano-objets isolés vers une structuration en forme de chaînes lorsque le rayon des nano-objets augmente [549]. Par exemple, il a été montré expérimentalement (en l'absence de champ magnétique externe) que l'auto-assemblage de nanoparticules de **Fe** est dominé par les interactions dipolaires magnétiques, lorsque leurs diamètres passent de 9.8 nm à 12 nm (pour $M_s = 1.49 \times 10^6 A.m^{-1}$) [550]. Au contraire, si un champ magnétique externe suffisamment fort est appliqué, c'est lui qui dominera l'auto-assemblage et l'organisation en 2D quelque soit la taille des nano-objets [357] (voir figure 1.9 pour un exemple expérimental). On notera que les interactions dipolaires magnétiques peuvent induire une

floculation rapide des nano-objets, même en l'absence de champ magnétique externe, à condition qu'ils soient assez gros : les interactions sont alors de longue portée (décroissance en d_{cc}^{-3}) alors que pour les nano-objets plus petits, dans l'état superparamagnétique, les interactions dipolaires magnétiques suivent l'approximation des interactions de Keesom définies comme [551]

$$U_{dd}(d_{cc}) = \frac{-1}{3K_BT}\left[\frac{m^2}{4\pi\mu_0 d_{cc}^3}\right]^2 \qquad avec\ m = \mu_0 M_s^{bulk} V$$

A.1.5 Stabilisation des suspensions colloïdales

Même si le mouvement brownien (décrit précédemment) aide à la dispersion des nano-objets, nous voyons bien que d'autres forces stabilisantes (entendues répulsives) sont nécessaires afin de contrecarrer la sédimentation des nano-objets causée par les forces attractives (Van der Waals, liaisons hydrogène, interactions dipolaires magnétiques). C'est pourquoi, nous allons décrire ici les deux méthodes communément utilisées pour stabiliser, soit par gène stérique des nano-objets en milieu apolaire, soit par répulsion électrostatique en milieu polaire [544].

Stabilisation électrostatique

Les forces électrostatiques répulsives permettent de stabiliser les suspensions de nano-objets. Les nano-objets chargés en suspension dans le milieu aqueux, modifient la répartition des ions de ce milieu. Les contre-ions, de charge opposée à celle de la surface solide, se localisent de préférence à proximité de cette surface. Parmi ces ions, certains s'adsorbent sur la surface chargée par attraction électrostatique, comme c'est le cas de l'adsorption des ions citrates à la surface de nanoparticules d'or, des halogénures ou encore des carboxylates [552, 553]. Le volume compris entre cette surface et le plan défini par les centres des ions adsorbés est appelé la couche de Stern (voir figure A.5). Dans cette couche compacte, le potentiel électrique évolue linéairement entre ψ_0 (potentiel à la surface) et ψ_s (potentiel sur le plan de Stern). ψ_s détermine l'importance des interactions électrostatiques de la suspension colloïdale. Au delà de la couche de Stern, les contre-ions forment une couche diffuse dont le potentiel ψ_{dif} est une fonction exponentielle décroissante en fonction de la distance entre les deux nano-objets notée s. Ce mode de stabilisation peut être caractérisé par la mesure du potentiel Zeta, qui correspond à la différence de potentiel entre la couche de Stern et le plan de cisaillement qui est le plan séparant les ions sous influence de la particule, des ions de la solution. Plus la valeur absolue de ce potentiel est élevée, plus la charge de surface est grande et meilleure est la répulsion entre les nano-objets [554]. La valeur absolue du potentiel peut être contrôlée par le choix du solvant (constante diélec-

trique) ainsi que la nature et la concentration chimique des contre-ions (taille et valence). En raison de ces caractéristiques uniques, les interactions électrostatiques sont utiles, tant pour la stabilisation de nano-objets dans la solution, que pour guider leur auto-assemblage dans des superstructures binaires (ces structures sont présentées dans la suite) [510].

L'existence d'une double couche électrique est la conséquence de la compétition entre énergie et entropie pour les contre-ions qui compensent les charges de surface des nano-objets. L'extension spatiale de cette double couche est fortement sensible à la force ionique de la solution et à l'agitation thermique. L'augmentation de la concentration d'un électrolyte de charge opposée à la charge de surface des nano-objets a pour effet de comprimer cette double couche électrique, réduisant l'intensité et la portée des forces répulsives électrostatiques. On notera que si la concentration de cet électrolyte est suffisamment importante, les forces attractives deviennent prépondérantes en surface des nano-objets, impliquant leur rapprochement et leur agrégation.

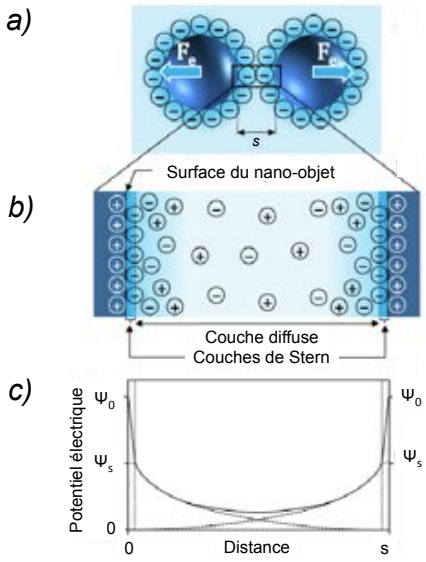


FIGURE A.5 – *La stabilisation électrostatique.* ***a)*** *Schéma simplifié de la répulsion électrostatique entre deux nano-objets identiques dûe au recouvrement de leurs doubles couches électriques.* ***b)*** *Représentation schématique des doubles couches électriques des nano-objets selon la théorie de Stern.* ***c)*** *Distribution du potentiel électrique (Schéma adapté de ([80])*

Lorsque des nano-objets sont dispersés en milieu organique, la stabilisation électrostatique est moins efficace que dans l'eau, car en général la constante diélectrique des solvants est plus faible. De plus, les concentrations ioniques sont généralement moins importantes. C'est pourquoi une autre voie de stabilisation est utilisée en routine dans notre laboratoire pour les milieux de dispersion peu polaire voire apolaire : la stabilisation stérique ou électrostérique.

Stabilisation stérique

L'adsorption de macromolécules à la surface des nano-objets comme des polymères, oligomères ou dendrimères, peut former une barrière mécanique empêchant la coalescence

de ces derniers [554]. La gêne stérique empêche l'agglomération de deux manières différentes : d'une part, le mouvement est restreint dans l'espace entre deux nano-objets, causant une diminution de l'entropie. D'autre part, une forte concentration de ces macromolécules empêche les deux couches de s'interpénétrer. En effet, lorsque deux nano-objets voisins se rapprochent, l'interdiction du recouvrement des orbitales électroniques des atomes de leurs macromolécules respectives, permet par répulsion coulombienne de stabiliser ces derniers. Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés sont le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly(vinylalcool) (PVA), le poly(vinyléther) (PVE), le Poly(p-phenylene oxide) (PPO) ou encore les cyclodextrines.

Le terme de stabilisation stérique ou électrostérique peut également être utilisé pour décrire la stabilisation de nano-objets par des ligands organiques. Cette stabilisation de surface est beaucoup utilisée, à la fois pour la synthèse et la transformation de nano-objets. Les ligands sont des molécules munies généralement d'une tête fonctionnelle hydrophile (thiol, amine, acide carboxylique, etc) et d'une queue aliphatique hydrophobe, ce qui les classe dans la catégorie des espèces amphiphiles. La tête fonctionnelle présente une bonne affinité avec la surface des nano-objets, alors que les queues aliphatiques permettent la stabilisation des nano-objets dans des solvants peu polaires. Le trioctylphosphineoxide (TOPO), le dodecanethiol, l'oleylamine, l'hexadecylamine, l'acide oléique ou stéarique sont quelques exemples de ligands largement utilisés dans la communauté. La stabilisation stérique par des ligands organiques est habituellement utilisée pour la synthèse de nano-objets qui peuvent être métalliques et/ou magnétiques. Cependant, le rôle exact qu'ils jouent pendant la synthèse mais aussi la nature de leurs liaisons avec la surface des nano-objets ne sont pas totalement compris à ce jour [555].

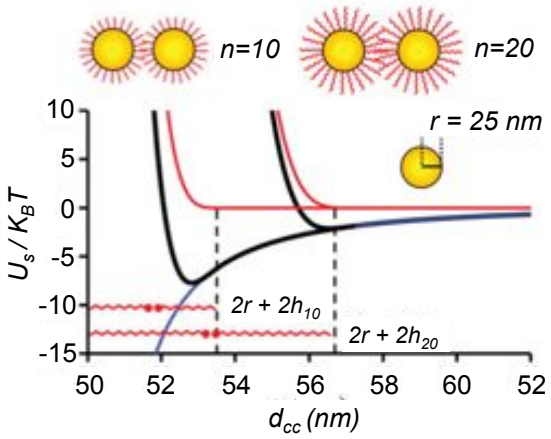


FIGURE A.6 – *La stabilisation stérique. Contrôle de la distance séparant deux nano-objets grâce à la répulsion électrostérique. Le tracé noir représente la somme du potentiel d'attraction de Van der Waals (tracé bleu) et le potentiel de répulsion stérique (tracé rouge), ressentie par deux nanoparticules d'or de 25 nm de rayon. Elles sont stabilisées avec du* ***PEG*** *de différentes longueurs (10 et 20 pour les courbes de gauche et de droite respectivement). (Schéma adapté de ([510])*

La nature différente des ligands (tête fonctionnelle, longueur et nature de la chaîne aliphatique) peut être utilisée pour moduler le potentiel de répulsion stérique qui est un

paramètre clé de l'auto-organisation [510]. Considérons le cas de deux nanoparticules d'or de 25 nm de rayon (noté r), stabilisées avec des ligands organiques (polyethylene glycol **PEG**). Le potentiel total des interactions ressenties par les deux nanoparticules a pour origine une compétition entre les forces d'attraction de Van der Waals et de répulsion stérique. Le potentiel total est reporté sur la figure A.6 pour deux longueurs de chaînes aliphatiques différentes, constituées de 10 et 20 monomères de polyéthylène glycol (respectivement notés h_{10} et h_{20}). La couche de ligands est assez dense pour stabiliser les nanoparticules dans ces deux configurations, mais on remarque une forte différence de leurs distances d'équilibre. En effet, la distance de séparation correspondant au minimum du potentiel total pour 10 monomères, est inférieure à $2(r + h_{10})$ alors que celle pour 20 monomères est quasi égale à $2(r + h_{20})$. Cette différence est attribuée à une augmentation des forces attractives de Van der Waals pour des distance d_{cc} faibles. On observe que l'énergie de stabilisation est de -8 K_BT et de -2 K_BT respectivement pour les chaînes courtes et longues (contre -400 K_BT pour deux nanoparticules sans ligand). De plus, lorsque les ligands s'interpénètrent, les interactions de Van der Waals peuvent être un ordre de grandeur plus intense entre des chaînes aliphatiques (d'acide stéarique par exemple), qu'entre les interactions des "coeurs" métalliques et/ou magnétiques [556]. Par conséquent, des chaînes aliphatiques courtes permettent à la fois d'augmenter les interactions des "coeurs" métalliques et/ou magnétiques, mais aussi d'induire une interdigitation dont les interactions s'ajoutent et gouvernent l'arrangement des nano-objets voisins. En résumé, la nature et la longueur des ligands organiques est un paramètre clé de l'auto-organisation de nano-objets [557, 558].

Echange de ligands organiques

Un autre point intéressant est que de tels ligands, nécessaires pour obtenir des tailles et des formes de nano-objets spécifiques, peuvent être échangés en fin de synthèse (voire même après dépôts [33, 559, 560]) par d'autres ligands qui seront plus à même de moduler l'auto-organisation et/ou les propriétés de transport électronique (régime de conduction, résistance). On peut noter que l'échange des ligands par des molécules munies de deux têtes fonctionnelles dites « pontantes », permet de moduler les propriétés de transport, mais constitue également une technique de dépôt de nano-objets à part entière (voir technique de « cross-linking » ou d'échange précipitation 1.2.1).

A.2 Introduction aux forces capillaires :

L'auto-assemblage de nano-objets monodisperses en taille et stabilisés par des ligands organiques, peut conduire grâce aux forces attractives de Van der waals à la formation de réseaux denses. Ces derniers peuvent s'organiser en 2D [561] avec une symétrie hexagonale (h_{cp}), en réseaux 3D de symétrie h_{cp} ou encore en symétrie cubique face centrée (f_{cc}) [562, 563]. Généralement, on force de manière progressive les nano-objets à se rapprocher pour amorcer leur auto-organisation. Une possibilité est de contrôler l'évaporation d'un solvant en régime capillaire [67] ou capillaire/convectif [94], ou encore de comprimer mécaniquement des nano-objets [561, 125]. Dans le dernier cas, l'étape de compression est suivie du transfert des nano-objets sur une surface d'accueil solide grâce aux forces de capillarité. L'assemblage par forces de capillarité et/ou convection met en jeu des mécanismes physiques complexes brièvement exposés dans la suite.

A.2.1 Tension superficielle et capillarité

Le mouillage (ou étalement) d'un liquide sur un solide en présence d'une phase gazeuse inerte, est bien décrit à une échelle macroscopique par les lois capillaires énoncées par Laplace et Young au début du XIX^e siècle. La coexistence de ces trois phases implique la présence d'interfaces, convenablement décrites par des grandeurs thermodynamiques macroscopiques. Cela a fait l'objet, un siècle plus tard, de la théorie classique de la capillarité grâce au travail de J.Willard Gibbs.
Les molécules d'une phase liquide sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines : les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques, les liaisons métalliques (dans les métaux comme le mercure). Dans un fluide en volume, les forces exercées par chaque molécule sont équilibrées par celles des molécules voisines (voir figure A.7 "Phase liquide"). Si on introduit une interface, par exemple avec le vide ou une phase gazeuse ou solide, les forces exercées sur une molécule de surface ne sont plus équilibrées (voir figure A.7 "Interface").

D'une part, une molécule localisée en surface perd la moitié de ses voisines, et d'autre part au-dessus d'elle, il y a une phase différente pour laquelle elle n'éprouve qu'une très faible attirance. La résultante des forces est donc dirigée vers le bas, c'est pourquoi les molécules de surface se comportent comme celles d'une membrane confinant le liquide : c'est le phénomène de tension superficielle (ou de tension de surface).
Créer une interface revient donc à perdre une partie de l'énergie de cohésion pour les molécules de surfaces. Le prix à payer est une énergie appelée E_s, qui est proportionnelle à l'aire de l'interface A et à γ la tension de superficielle : $E_s = \gamma A$. Cette dernière prend

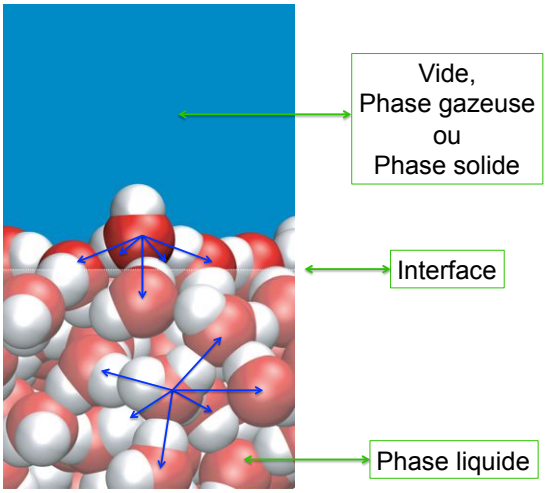


FIGURE A.7 – *Schéma des interactions attractives sur les molécules d'un liquide expliquant sa cohésion. De bas en haut respectivement, nous retrouvons une phase liquide, puis l'interface et enfin la phase gazeuse ou solide ou bien du vide (adapté de [564]).*

en compte la capacité de l'interface à se déformer face aux forces extérieurs (déformation mécanique, gravité, pression d'une colonne de gaz) et son unité de mesure est le $N.m^{-1}$ (ou $J.m^{-2}$). La valeur du coefficient de tension superficielle est très variable suivant la nature des forces qui s'exercent entre les atomes ou molécules. Par exemple, les tensions superficielles des métaux liquides (comme le mercure à température ambiante) sont fortes et s'expliquent par une forte valeur d'énergie de surface associée aux liaisons métalliques, qui sont des liaisons fortes (généralement comprises entre $0.5 - 11$ $N.m^{-1}$). Les forces de Van der Waals donnent des valeurs plus faibles, comprises entre $2 - 25 \times 10^{-3}$ $N.m^{-1}$ (à température ambiante) contre 73×10^{-3} $N.m^{-1}$ pour l'eau grâce à ses multiples liaisons hydrogène possibles qui augmentent fortement la cohésion des molécules. Si la valeur de la tension superficielle d'une entité est assez élevée, elle adopte une forme sphérique qui offre à même volume, la surface la plus petite possible. Cette déformation permet au système de minimiser la surface en commun avec le milieu extérieur, et donc de minimiser son énergie. Une vidéo filmée avec une caméra ultra rapide (100000 images/s) illustre bien le concept de tension superficielle, car elle permet de visualiser la forte cohésion des molécules d'eau et la déformation de la surface de gouttes d'eau résultantes de cette forte cohésion [565]. La déformation de l'interface, régie par la valeur de la tension superficielle du liquide est à l'origine de nombreux phénomènes que nous côtoyons au quotidien :

On peut citer comme exemple les bulles de savon (voir figure A.8 **a)**) ou une goutte d'eau de forme sphérique, qui après sa chute, repose en suspension juste un instant à la surface d'un bain d'eau avant d'y coalescer (en **b)**). On rencontre parfois des Gerridés (Gerridae) à la surface d'étangs qui utilisent la tension superficielle de l'eau, pour marcher à sa surface (en **c)**).

La tension superficielle explique également une partie du phénomène de capillarité. En

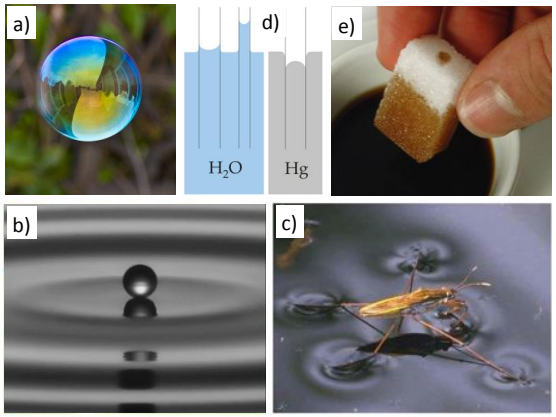


FIGURE A.8 – *Exemples utilisant la tension superficielle avec en* ***a)*** *une bulle de savon, en* ***b)*** *une goutte d'eau en suspension un instant sur une membrane d'eau, issue de la vidéo de David Quéré [565] et en* ***c)*** *un Gérridé marchant sur l'eau. Illustration du phénomène capillaire : en* ***d)*** *l'élévation et l'abaissement capillaire de l'eau et du mercure respectivement. Enfin en* ***e)*** *du café qui s'élève à l'intérieur d'un sucre*

effet, lorsqu'un liquide entre en contact avec un solide, deux types de forces apparaissent : les forces d'adhésion d'une part, et les forces de cohésion (ou tension superficielle) d'autre part. Les forces d'adhésion dépendent de la nature des liaisons possibles entre le liquide et le solide, alors que les forces de cohésion dépendent seulement de la tension superficielle du liquide. Si les forces d'adhésion sont supérieures aux forces de cohésion, on observe une élévation du liquide à l'intérieur d'un tube capillaire dont la forme du ménisque résultant est concave (cas de l'eau avec du verre : voir figure A.8 **d)**). Ce phénomène est communément appelé ascension capillaire. Dans le cas contraire, on observe un ménisque de forme convexe (cas du mercure avec du verre : voir figure A.8 **d)**). On note que plus le tube est fin, plus le liquide s'élève à l'intérieur de celui ci : en effet, la force capillaire est équilibrée par le poids du liquide, qui est moins important à mesure que le diamètre du capillaire rapetisse (cela explique l'ascension fulgurante du café dans le sucre illustré sur la figure A.8 **e)**). Les phénomènes capillaires sont omniprésents à l'échelle submillimétrique : on peut donner exemple le papier essuie-tout et les éponges qui se gonflent d'eau, ou encore la sève le long des végétaux supérieurs.

Angle de contact

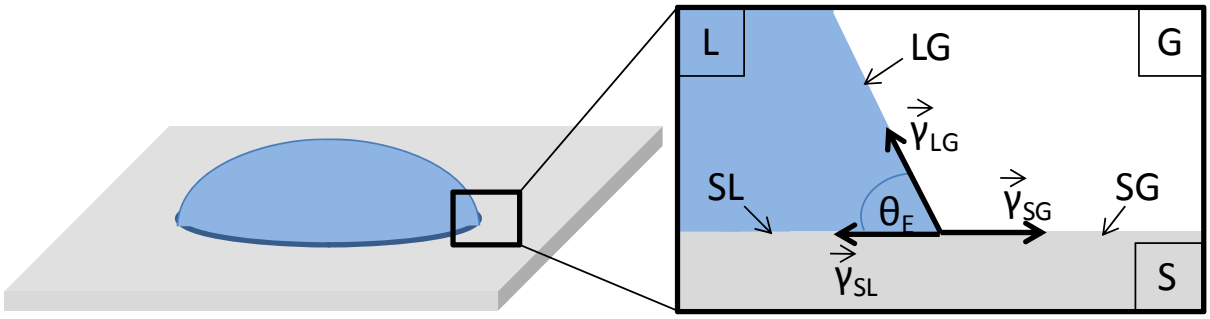


FIGURE A.9 – *Schéma d'une goutte de liquide déposée sur une surface solide plane. Au point triple, les interfaces solide-liquide (SL) et liquide-gaz (LG) définissent un angle de contact θ_E qui correspond à l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide (Issu de [566])*

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une seringue sur une surface solide plane, l'ensemble des points de contact où se rejoignent les trois phases solide-liquide-gaz est appelé la "ligne triple". Un grandissement de la ligne triple est reporté sur le schéma A.9). Chaque interface réduit sa surface afin de minimiser son énergie, et de cette compétition naît un certain angle θ_E correspondant à l'angle défini par les tensions superficielles aux interfaces liquide-gaz (γ_{LG}), solide-liquide (γ_{SL}) et liquide-gaz (γ_{LG}). La mesure de cet angle, appelé angle de contact, donne accès à trois types d'informations :

-Si on utilise l'eau comme liquide, on peut déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie surfacique) ou hydrophile (faible angle, grande énergie surfacique) de la surface d'accueil à caractériser.

-Si on utilise plusieurs liquides différents dont la tension superficielle est connue, on peut accéder à celle de la surface solide.

-Si on mesure l'hystérésis entre l'angle d'avancée (on appuie sur le piston de la seringue) et de retrait (on remonte le piston de la seringue) de la goutte, on obtient des renseignements sur les défauts topographiques (rugosité) ou chimiques de la surface.

L'hystérésis est un paramètre très important lorsque le mouvement d'une goutte de liquide est pris en considération, car elle est reliée à la force nécessaire au glissement de la goutte sur une surface inclinée. On peut noter que la mesure de l'angle de contact se fait généralement à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Un logiciel permet de numériser le contour de la goutte par traitement d'image (contraste). Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation.

Mouillage total et partiel

Le mouillage caractérise l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface d'un solide. L'expression du paramètre d'étalement s'écrit :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \approx \kappa\ \alpha_L(\alpha_S - \alpha_L)$$

où S représente la différence de tension superficielle (ou énergie de surface) entre la surface d'accueil sèche (γ_{SG}) et mouillée ($\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$). L'expression de gauche définit le paramètre d'étalement à partir des tensions superficielles aux interfaces, alors que le terme de droite se base, via les interactions de Van der Waals, sur les polarisabilités du solide et du liquide respectivement notées α_S et α_L. Le signe du paramètre d'étalement permet alors de définir deux régimes de mouillage [567] :

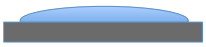
S ≥ 0	**S < 0**		
Mouillage total	Mouillage partiel		Mouillage nul
$\theta_E = 0$ °	0 ° ≤ θ_E ≤ 90 °	90 ° ≤ θ_E ≤ 180 °	$\theta_E = 180$ °
			

TABLE A.1 – *Régimes de mouillage selon le signe du paramètre d'étalement S et de l'angle de contact θ_E.*

- Le mouillage est total si $\alpha_S > \alpha_L$ qui implique $S \geq 0$ (On dit que la surface d'accueil à un caractère mouillant). Les liquides s'y étalent (surfaces de silicium, surfaces de verre, surfaces avec des traitements de surface hydrophiles par exemple).

- Le mouillage est partiel si $\alpha_S < \alpha_L$ qui implique $S < 0$ (La surface d'accueil à un caractère peu mouillant à non mouillant). Les liquides ne s'y étalent pas ou peu (plastiques, surfaces avec des traitements hydrophobes (**OTS**, **PDMS**) par exemple).

Lorsque le paramètre de mouillage est positif, le liquide s'étale complètement sur le solide en formant un film d'épaisseur nanoscopique pour abaisser son énergie de surface. En conséquence, l'angle de contact θ_E est nul. A l'inverse, pour un paramètre de mouillage négatif, le liquide en contact avec le solide adopte une forme de calotte sphérique avec un angle de contact θ_E non nul (voir table A.1). Par conséquent, un liquide qui possède une

forte tension superficielle a tendance à démouiller la surface, c'est-à-dire que le film de liquide n'est pas continu mais formé préférentiellement de gouttelettes individuelles. Cette configuration n'est pas souhaitée pour l'assemblage de nano-objets si on veut pouvoir déposer des nano-objets sur de larges surfaces de manière homogène. On notera qu'au contraire, une faible tension superficielle permet de mouiller uniformément une surface solide.

A.2.2 Modifications et contrôle de l'angle de contact

Effet de la rugosité

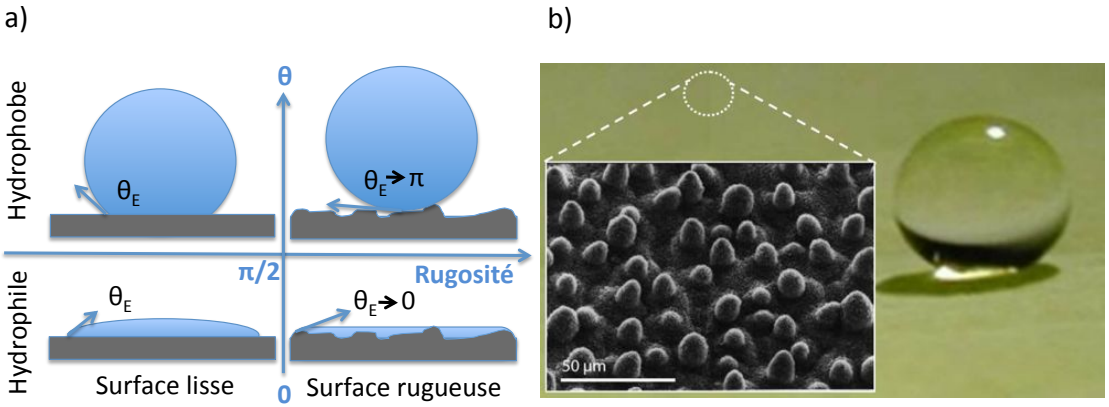


FIGURE A.10 – ***a)*** *Illustration de l'influence de la rugosité sur l'angle de contact lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur des surfaces solides à caractère hydrophile et hydrophobe (Schéma adapté de [568]).* ***b)*** *Image d'une goutte d'eau qui repose sur les sommets des micropiliers présents à la surface d'une feuille de lotus, mis en évidence par un cliché de microscopie électronique à balayage (**MEB**) de Wilhelm Bartlhott.*

L'effet de la rugosité d'une surface d'accueil solide sur l'angle de contact (ou mouillabilité d'un liquide) est représenté sur la figure A.10 en **a)**. On observe qu'une surface rugueuse exacerbe le caractère mouillant (hydrophile) ou non mouillant (hydrophobe) de la surface. Finalement la rugosité permet de créer des surfaces soit super-hydrophiles, soit super-hydrophobes. Plusieurs cas dans la nature exploitent les propriétés physique (rugosité) et chimique (hydrophile/hydrophobe), pour leurs effets auto-nettoyants. Il y a les plumes des canards, beaucoup d'insectes ou encore les feuilles de lotus (voir A.10 **b)**). En effet, une couche micronique de cire hydrophobe couplée à une rugosité en forme de micropiliers, permet à la plante de devenir super-hydrophobe, qui grâce à son effet auto-nettoyant lui permet de capter le maximum de lumière. On pourra noter que de ces

comportements naturels est né le biomimétisme, qui tente d'imiter les réalisations les plus efficaces de la nature, et de s'en inspirer dans la production de solutions pour l'avenir.

Effet de la concentration en ligands

Nous avons vu précédemment (voir chapitre A.1.5), que les ligands organiques sont des molécules amphiphiles (hydrophile/hydrophobe). On notera que ces molécules sont également appelées surfactants (pour surface-active-agent) par les anglo-saxons, détergents ou encore tensioactifs par les "frogs". En effet, les variations de concentration de solutés (espèces minoritaires dissoutes) dans un liquide, influencent également (augmenter ou diminuer) la tension superficielle, et par la même occasion l'angle de contact θ_E. Si l'affinité des molécules de soluté pour les molécules du solvant est supérieure à celle des molécules du liquide entre elles, les solutés sont bien solubilisés et augmentent légèrement (c'est le cas des sucres, des acides aminés, du sel de table) ou diminuent légèrement (c'est le cas des alcools et des acides gras) la tension superficielle de l'eau. On peut également noter une augmentation de la tension superficielle des solvants apolaires (faibles à la base), lors de l'ajout de ligands qui possèdent des tensions superficielles supérieures [161].
Dans le cas contraire, où cette fois les forces cohésives du liquide sont plus importantes, les molécules de soluté tendent à être reléguées et concentrées vers l'interface, où elles forment une membrane mono-moléculaire, qui réduit la tension superficielle du liquide. Si les solutés possèdent un caractère amphiphile (comme les ligands organiques), la partie polaire a certes une bonne affinité avec les molécules du liquide en surface, mais sera moins forte qu'entre les molécules du liquide entre elles. De plus la partie hydrophobe de la chaîne aliphatique, de part son affinité avec la phase gazeuse ou le vide, matérialise une force dirigée à l'opposé de la tension superficielle. Par conséquent sa valeur est fortement diminuée. Pour des faibles concentrations en ligands, la diminution de la tension superficielle peut être considérée comme une fonction linéaire. Cependant au-delà d'une concentration critique (CMC pour « concentration micellaire critique»), les ligands forment des micelles (agrégats de molécules qui peuvent prendre des formes sphériques, cylindrique, de bicouches planes ou de micelles inverses), ce qui a pour effet de stopper la diminution de la tension superficielle pour atteindre un niveau constant lorsque la concentration augmente.
Une telle modulation de la tension superficielle via des espèces amphiphiles, est un procédé utilisé par l'homme au quotidien. Par exemple, lors de l'utilisation de détergents, la tension superficielle de l'eau est abaissée, ainsi elle augmente sa mouillabilité (respectivement son angle de contact) ce qui lui permet de se faufiler entre les mailles de tissus et donc d'augmenter son pouvoir nettoyant. Ce phénomène nous permet également de pouvoir respirer car, lors de l'expiration, les alvéoles menacent de s'effondrer sur elles mêmes

lorsqu'elles diminuent de volume. Cette diminution est heureusement contrôlée grâce à un tapis d'espèces amphiphiles recouvrant naturellement nos alvéoles pulmonaires. En effet, plus l'alvéole se rétracte plus les molécules amphiphiles se rapprochent, plus la tension superficielle diminue et ralentit la contraction.

Action mécanique de déplacement (vertical) de la ligne triple

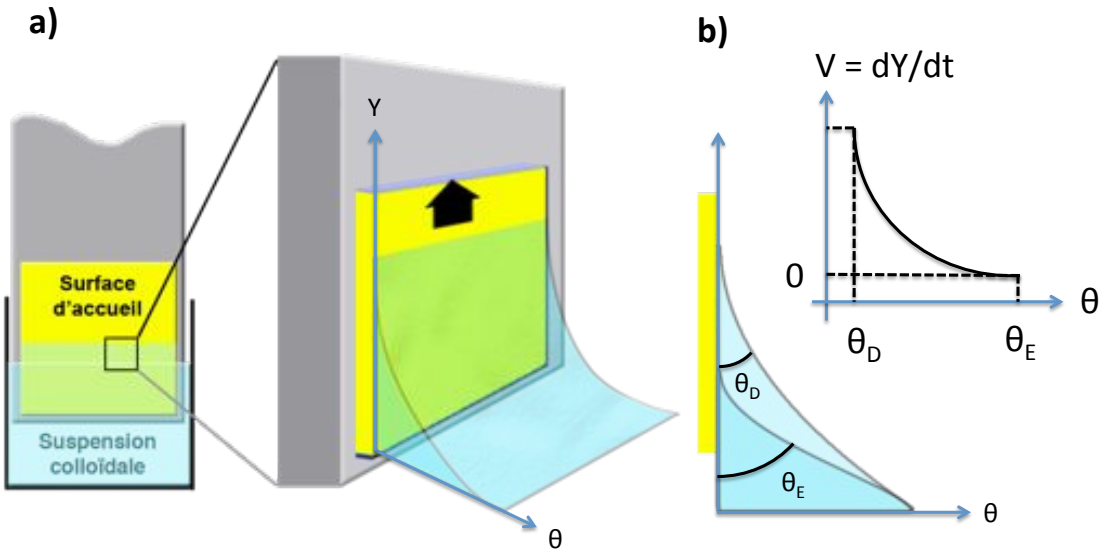


FIGURE A.11 – *Représentation de l'angle de contact dynamique, de la vitesse de déplacement de la surface d'accueil ainsi que celle du ménisque :* $V_{ménisque} = -V_{surface\ d'accueil}$. *En* ***a)****, la surface d'accueil est mécaniquement retirée du bain de liquide. En* ***b)*** *est reporté le comportement de l'angle de contact en fonction de la vitesse de déplacement du ménisque. Pour* $V = 0$ *on retrouve* $\theta = \theta_E$.

Il existe plusieurs techniques expérimentales qui permettent de moduler les forces capillaires et donc l'angle de contact (ces techniques sont décrites plus en détails dans la suite 1.2) :

- Un certain volume de liquide est déposé sur une tournette (ou technique de spin coating) et s'étale pour former un film homogène par centrifugation. Plus la vitesse de rotation est élevée plus l'angle de contact dynamique devient faible.

- Une goutte de liquide est déposée sur une surface d'accueil. On contrôle le déplacement de la goutte, et donc l'angle du ménisque, grâce à une raclette motorisée (appelée "doctor blade casting" ou "tape casting" dans la communauté).

- La surface d'accueil est trempée préalablement dans un bain liquide, puis retirée verticalement de manière contrôlée grâce à un moteur pas à pas ou piézoélectrique (voir figure

A.11 **b)**). L'angle de contact peut être contrôlé grâce à la vitesse de retrait (le comportement de l'angle en fonction de la vitesse est reporté sur la figure A.11 **b)**).

La vitesse de déplacement du ménisque, pour les deux dernières techniques, est égale à l'opposé de la vitesse de retrait de la surface d'accueil. L'angle de contact au repos est noté comme précédemment θ_E alors que l'angle dynamique lorsque la surface d'accueil est en mouvement est noté θ_D. On observe sur le graphique A.11 en **b)** que plus la vitesse de retrait augmente plus l'angle dynamique devient faible.

Effet de la température

La température a également un effet considérable sur la tension superficielle. En effet, cette dernière diminue fortement lorsque la température augmente. Une relation semi-empirique relie les deux paramètres :

$$\gamma = \gamma^* \left[1 - \frac{T}{T_C}\right]^n$$

où γ^* est une constante caractéristique de chaque liquide, qui correspond à la tension superficielle pour une température de 0 °C. T_C est la température pour laquelle la tension superficielle devient nulle alors que n est un paramètre empirique (≈ 1 pour les liquides organiques). Lorsque la température augmente faiblement, on peut considérer que la tension superficielle diminue linéairement selon l'équation $\gamma = \gamma^* [1 + \alpha T]$ où α est le coefficient thermique empirique du liquide. Finalement, le choix de la température permet d'ajuster la valeur de la tension superficielle et donc la valeur de l'angle de contact. En effet, l'augmentation de la température traduit une agitation thermique plus importante des molécules. C'est pourquoi, celles présentent à l'interface peuvent quitter plus facilement la surface pour rejoindre la phase gazeuse, diminuant de fait les interactions avec leurs voisines dirigées vers l'intérieur du liquide. Comme la force qui repousse les molécules vers l'intérieur de la solution est directement liée à la tension superficielle, celle-ci diminue. On peut noter également que l'effet de la température sur la tension superficielle est à l'origine de l'effet Marangoni qui est détaillé brièvement à la suite de ce paragraphe.

A.2.3 Dynamique générale des flux et des forces mises en jeu lors de l'ancrage de la ligne triple

Flux de convection Marangoni

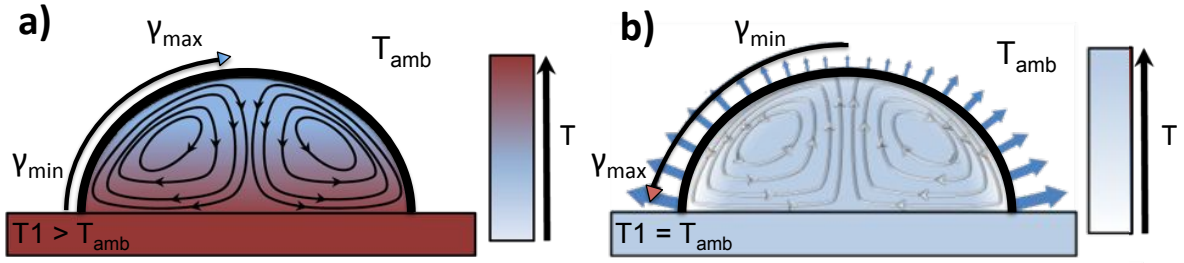


FIGURE A.12 – *Schéma du flux convectif induit par l'effet Marangoni.*
a) *Un certain volume de liquide est déposé sur la surface d'un échantillon de température supérieure à la température ambiante. Le gradient de température induit un gradient de tension superficielle, qui est plus grande au sommet de la goutte. Un flux (ou force hydrodynamique d'entraînement) se crée, dirigé vers le sommet puis vers l'intérieur de la goutte (Schéma adapté de [566]).* ***b)*** *Schéma de l'effet Marangoni induit par le phénomène de refroidissement par évaporation. La température de l'air ambiant, de l'échantillon et de la goutte étant initialement identique, la goutte doit fournir de l'énergie pour sa vaporisation. Comme le flux d'évaporation est plus important aux bords de la goutte, ces derniers sont à plus basse température. Un gradient de tension superficielle crée alors un flux convectif dirigé vers la ligne de contact (Schéma adapté de [80])*

L'instabilité thermo-capillaire de Bénard-Marangoni se manifeste lorsqu'une couche mince de liquide ($< 4\ cm$) possède en son sein, un gradient de température. On peut l'observer expérimentalement, par exemple lorsqu'un certain volume de liquide est déposé sur une surface d'accueil solide qui repose sur une plaque chauffante (voir schéma A.12 **a)**). Selon le volume de la goutte, on observe une ou plusieurs cellules de convection (un exemple sont les trous espacés hexagonalement après la cuisson du riz alimentaire). L'origine de cet effet, est liée à la présence de gradients de tension superficielle (dérivés de gradients de température) sur la surface d'un liquide. Il se crée un flux tangentiel (ou force hydrodynamique d'entraînement) qui s'éloigne de la ligne triple, en direction du centre de la goutte puis vers sa base [569].
Cependant les phénomènes thermiques ne sont pas les seuls responsables de l'apparition d'un flux à l'intérieur d'un certain volume de liquide. L'évaporation est un autre phénomène qui peut donner naissance à un flux convectif (à fortiori si le film de liquide s'étale

par capillarité grâce à une surface d'accueil mouillante). En effet, on trouve dans la littérature des théories montrant que le flux d'évaporation d'une goutte posée sur une surface d'accueil à même température, est particulièrement important aux bords de celle-ci (voir schéma A.12 **b)**) [570]. Or, l'évaporation est un phénomène endothermique. Si le volume de liquide n'est pas chauffé, c'est le liquide lui même, en abaissant sa température, qui fournit la chaleur nécessaire à sa propre évaporation (tout comme notre corps abaisse la sienne grâce à la transpiration). Le flux d'évaporation n'étant pas uniforme sur la surface de la goutte, un gradient de température s'installe. De ce gradient de température naît un gradient de tension superficielle, qui force le liquide en surface à se mouvoir vers les régions de tension superficielle plus élevée. On assiste alors à un mouvement de convection Marangoni. Le flux d'évaporation étant plus grand aux bords de la goutte, la ligne triple est davantage refroidie et le flux de convection est ainsi dirigé vers cette dernière. Cette force hydrodynamique d'entraînement (F_D) est définie pour un colloïde sphérique comme : $F_D = 6\pi\mu R v_p$ où μ est la viscosité dynamique du milieu de dispersion et v_p la vitesse du colloïde. Intuitivement, cette force devient prépondérante pour des vitesses importantes qui sont associées à une forte évaporation du milieu de dispersion.

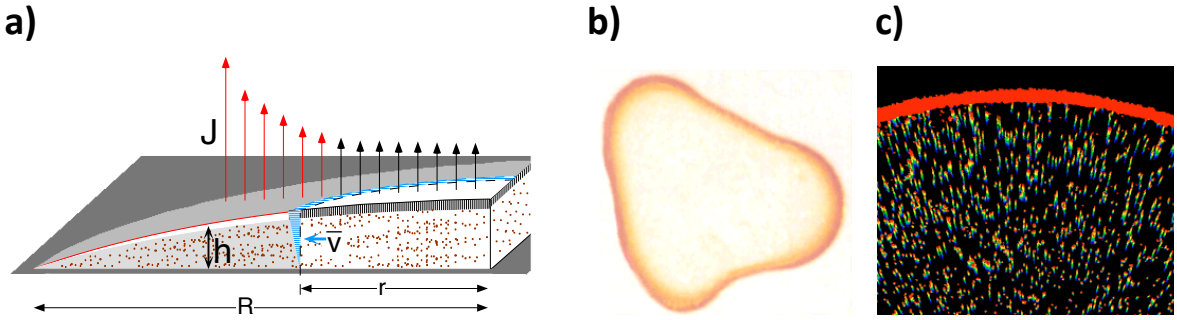


FIGURE A.13 – *L'effet "coffee stain".*
a) *Schéma des facteurs qui gouvernent le flux d'une goutte de rayon R posée sur une surface d'accueil solide. Le liquide s'évapore avec un taux par unité de surface égal à $J(\vec{r})$. Comme la goutte doit conserver sa forme de calotte sphérique et que la ligne triple est piégée et fixée sur la surface solide, la perte de liquide évaporée de manière plus importante aux bords (flèches rouges) est remplacée par un flux possédant un gradient vertical de vitesse moyen ($\vec{V}$) provenant du sommet de la calotte.* ***b)*** *Une tâche de café de 2 cm de diamètre où le périmètre possède une couleur plus sombre dûe à l'accumulation de particules de café.* ***c)*** *Images superposées montrant des nanoparticules de polystyrene d'un micromètre de diamètre en suspension dans l'eau. Les superpositions d'images montrent leur déplacement à des temps différents grâce aux couleurs. Les couleurs bleue et rouge correspondent respectivement à un temps $t_0 - 3$ s et t_0. (Issu de [571])*

On rencontre cet effet lorsqu'une goutte de café est renversée sur une surface solide. En effet, une fois l'évaporation terminée, on constate que la tâche formée est plus sombre le long de son périmètre (figure A.13 **b)**). Ceci est causé par l'effet Marangoni induit

par un taux d'évaporation par unité de surface $\vec{J}$ plus important aux bords, qui force la migration des particules de café vers les bords de la goutte d'eau (A.13 **a)**). On observe le même phénomène avec les colloïdes en général, comme on peut le voir sur a figure A.13 **c)**, avec des particules microniques de polystyrène en suspension dans de l'eau.

Assemblage convectif/capillaire de suspensions colloïdales

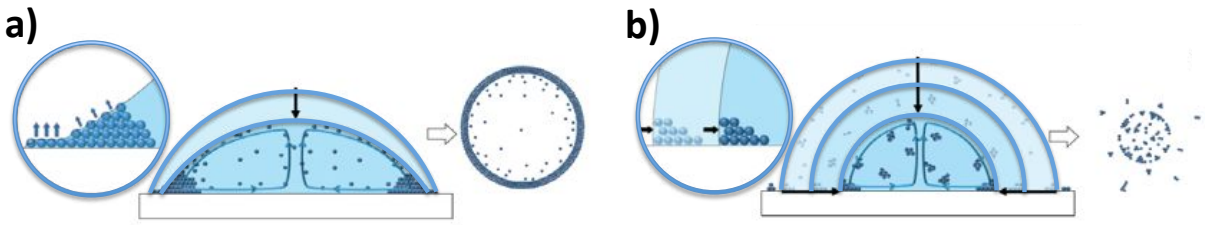


FIGURE A.14 – *Schéma du mécanisme d'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale selon l'énergie de surface de la surface d'accueil.*
***a)** Sur une surface hydrophile, la surface de la goutte tend à s'étaler pour rester constante. La non-uniformité du flux d'évaporation sur la surface de la goutte crée un flux qui entraîne les nano-objets vers la ligne triple où leur adsorption à la surface perpétue l'ancrage (ou pinning en anglais) d'une ligne qualifiée "d'accroche". Après évaporation de la goutte un anneau d'un assemblage de nano-objets reste sur la surface d'accueil. **b)** Sur une surface hydrophobe la goutte s'évapore à angle de contact constant. Le rayon et donc la surface de la goutte diminuent formant des agrégats qui se rassemblent vers le centre de la goutte (adapté de [80]).*

L'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale posée sur une surface d'accueil donne naissance à des formations (auto-assemblées) variées de colloïdes. En effet, on peut observer la formation : de réseaux 2D ou 3D, d'un [572] [573], ou de plusieurs anneaux concentriques [330], de traînées [572], etc. De multiples facteurs influencent la formation de ces motifs. On dénote par exemple la mouillabilité de la surface d'accueil [573], la concentration en nano-objets, leur taille et la concentration de surfactants [572]. En général, les gouttes de liquide montrent un comportement d'évaporation dépendant de la mouillabilité de la surface d'accueil [573]. Sur une surface hydrophile, la surface de la goutte tend à s'étaler pour rester constante. Lorsque la ligne triple de la goutte reste ancrée pendant la majeure partie de l'évaporation, un anneau de colloïdes est déposé sur la surface d'accueil. Les deux conditions principales nécessaires à la formation d'un anneau de colloïdes sont : l'ancrage de la ligne triple (ou pinning en anglais) et un flux d'évaporation plus important aux bords de la goutte [574], [572]. De cette manière un flux global de liquide en direction de la ligne triple est induit par effet Marangoni, qui entraîne les colloïdes vers la ligne de contact où ils s'adsorbent et s'accumulent sous un film fin de liquide [330], comme le montre la figure A.14 **a)**. L'amorçage de l'ancrage de la ligne triple est produit par des hétérogénéités physiques (impuretés, rugosité, relief, etc..) ou chimiques (contraste hydrophile/hydrophobe, liaison sélective, etc...) sur la surface de

l'échantillon. L'ancrage est ensuite amplifié et perpétué par l'adsorption des colloïdes sur la surface d'accueil et par leur constante accumulation au niveau de la ligne triple [572]. Il arrive parfois que l'ancrage de la ligne de contact ne se poursuive pas pendant toute la durée de l'évaporation. Dans ce cas, on assiste au phénomène de broutage (ou stick-slip en anglais) et à la formation de plusieurs anneaux concentriques de colloïdes [330]. La présence d'un effet Marangoni peut bouleverser de manière significative le flux à l'intérieur de la goutte, et par conséquent, peut modifier les formations de colloïdes. Un flux convectif Marangoni induit thermiquement s'éloigne de la ligne triple et s'oppose au flux qui est induit par l'évaporation, dirigé dans le sens contraire. Un tel flux est donc un phénomène antagoniste à l'advection de colloïdes vers la ligne triple, dont il faut s'abstenir. Pour ce faire, la présence de surfactants dans la goutte peut inhiber l'apparition de ce flux, en modifiant les gradients de tension superficielle [574, 572].
Sur une surface hydrophobe, l'évaporation se déroule majoritairement à angle de contact constant [573] ce qui empêche la formation d'un anneau de colloïdes. La concentration des colloïdes augmente au fur et à mesure que la surface de la goutte rétrécit. Lorsqu'une concentration critique est atteinte, des agrégats de colloïdes se forment. Ces agrégats peuvent s'adsorber sur la surface d'accueil et créer des points d'ancrage localisés pour la ligne triple. La rétraction de la ligne triple surpasse la force d'adhésion des agrégats. Les agrégats sont alors soit déposés sur la surface d'accueil, soit rassemblés vers le centre de la goutte comme illustré sur la figure A.14 **b)**.

a) Les forces capillaires

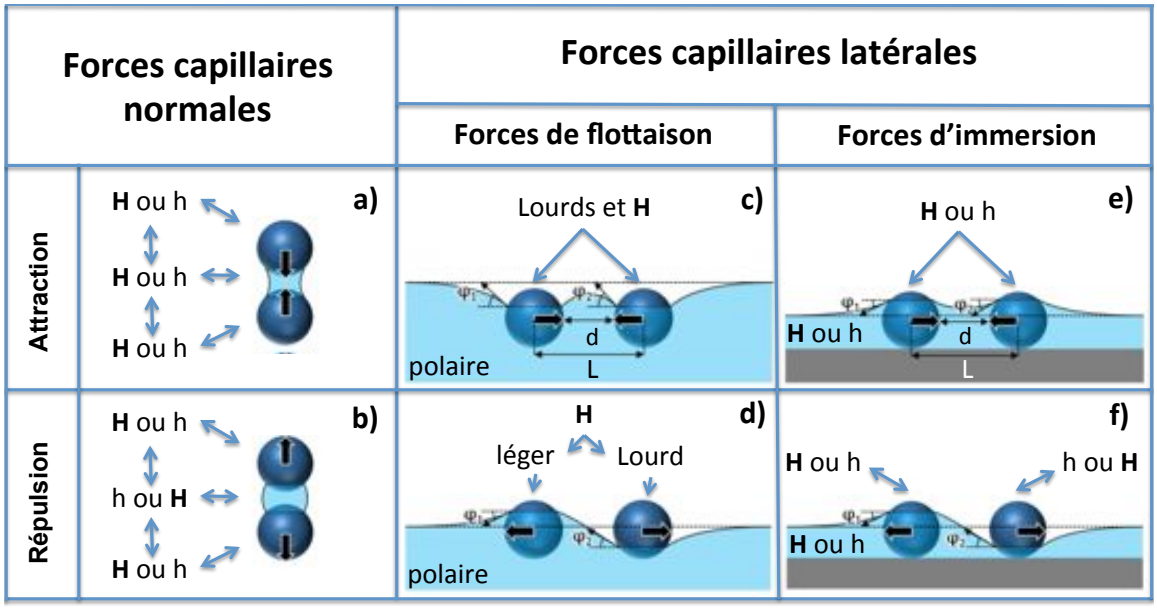


FIGURE A.15 – *Tableau récapitulatif des différents types de forces de capillarité appliquées à deux colloïdes de même diamètre distant d'une longueur L, en suspension dans un milieu de dispersion. Les colloïdes, ainsi que le milieu de dispersion peuvent être, soit hydrophiles soit hydrophobes respectivement (h et **H** sur les schémas). Ces diférentes configurations donnent lieu à des forces attractives ou répulsives.*
*En **a)**, **b)** on retrouve les forces de capillarités normales qui donnent lieu à des interactions particule-particule. Les forces latérales se classent en deux catégories : les forces de flottaison d'une part où le milieu de dispersion est polaire et les colloïdes hydrophobes avec une masse identique en **c)** et deux masses différentes en **d)**. D'autre part il y a les forces d'immersion pour des particules de même nature (φ_1 et φ_2 de même signe) en **e)** et pour des particules de nature différente (φ_1 et φ_2 de signe différent) en **f)**. (adapté de [80])*

b) Les forces normales

Les forces de capillarité normales sont observées lorsqu'un pont capillaire (liquide ou gazeux) se forme par condensation ou par cavitation entre deux entités (deux colloïdes, ou bien un colloïde et une surface plane) [66, 575]. On les qualifie de "normales" car elles sont dirigées normalement par rapport au plan défini par la ligne triple solide-liquide-gaz qui décrit un cercle autour de chaque colloïde (voir figure A.15 **a)** et **b)**). Les forces de capillarité normales peuvent être attractives lorsque les colloïdes et le milieu de dispersion sont de mêmes polarités (hydrophile nommé *h* ou hydrophobe nommé **H**) **a)** ou répulsives pour des polarités différentes. Si le pont capillaire est concave comme en **a)**, la tension superficielle du liquide s'oppose à la déformation de l'interface incurvée en attirant les deux particules entre elles. En revanche lorsque le pont capillaire est convexe comme en **b)**, la tension superficielle minimise la déformation de l'interface en repoussant les

particules entre elles.
Les forces de capillarité normales, lorsqu'elles sont attractives, donnent lieu à la formation d'agrégats de colloïdes, et sont également responsables de la forte attraction entre les colloïdes et une surface d'accueil plane telle qu'un substrat.

c) Les forces latérales

Lorsque deux colloïdes à caractère hydrophobe, flottent sur la surface d'un liquide polaire, ils s'attirent mutuellement grâce à la déformation de la surface du liquide. Un phénomène similaire est observé lorsque deux colloïdes hydrophiles ou hydrophobes sont partiellement immergés par un film liquide, respectivement polaire ou apolaire. Les déformations interfaciales créées par les colloïdes sur la surface du liquide, sont à l'origine des interactions fortes et à longue portée. Ces forces sont généralement qualifiées de forces "latérales", car elles sont parallèles au plan de la ligne triple entourant la surface de chaque colloïde. Les forces de capillarité attirent (ou repoussent dans certains cas) les colloïdes entre eux de manière à abaisser l'énergie potentielle gravitationnelle [575, 146] et minimiser la déformation de la surface du liquide. Les forces de capillarité latérales peuvent se classer en deux catégories : les forces de flottaison ou des forces d'immersion.

c) 1) Les forces de flottaison

Un colloïde hydrophobe flottant sur la surface d'un polaire tend à déformer la surface avec la force gravitationnelle. En réaction à cette force, en plus de la poussée d'Archimède (égale au poids du volume déplacé par un colloïde), la tension superficielle du liquide oppose une «force de capillarité de flottaison » [146, 575, 143]. Lorsque la masse volumique du colloïde est supérieure à celle du milieu de dispersion, ce dernier est considéré comme « lourd » et déforme la surface liquide en formant un ménisque concave (figure A.15 **c)**). A l'inverse, un colloïde dont la masse volumique est inférieure à celle du milieu liquide est dit « léger » et induit un ménisque convexe sur la surface liquide (figure A.15 **d)**). Lorsque deux colloïdes sont identiques (même polarité et même masse lourde ou légère) de rayon $R_1 = R_2 = R$ espacés d'une distance d flottent sur la surface d'un liquide, les forces de capillarité de flottaison rapprochent les deux colloïdes afin de minimiser la déformation de la surface du liquide (figure A.15 **c)**). Les forces de flottaison disparaissent lorsque les effets de la gravité sont trop faibles pour déformer de manière significative la surface du liquide. On considère qu'elles deviennent négligeables par rapport à l'énergie thermique pour des tailles inférieures à 7 μm [143, 146, 576].

c) 2) Les forces d'immersion

Lorsqu'un colloïde est partiellement immergé dans un film mince de liquide d'épaisseur inférieure à son diamètre, la surface du liquide est déformée par les propriétés de mouillage du colloïde. Ainsi, deux colloïdes de même polarité que le milieu de dispersion, forment un ménisque convexe (figure A.15 **e)**) tandis que deux colloïdes de polarités différentes créent un ménisque concave (figure A.15 **f)**). Comme les forces de capillarité de flottaison, deux colloïdes identiques partiellement immergés sont rapprochés entre eux par les forces de capillarité d'immersion qui minimisent ainsi la déformation de la surface. Ces forces sont proportionnelles à la tension superficielle du milieu de dispersion [143, 576, 146, 575, 144]. La position de la ligne triple et la valeur de l'angle de contact vont jouer un rôle prédominant par rapport à la masse des colloïdes. De plus, contrairement aux forces de flottaison, les forces d'immersion restent prépondérantes par rapport au mouvement Brownien, pour des tailles de colloïdes proches de 10 nm [143]. Par conséquent, les forces de capillarité d'immersion sont à l'origine de l'auto-assemblage de colloïdes sur un substrat solide, donnant lieu à la formation des réseaux 2D de colloïdes.

A.3 Transport électronique

A.3.1 Energie de charge

La capacité C d'un condensateur se définit comme une mesure de la quantité de charges qui peuvent être accumulées, par transfert entre ses deux conducteurs. L'énergie électrostatique stockée sur ceux-ci, lorsqu'on charge un condensateur, équivaut au travail qu'il a fallu fournir pour y arriver. L'énergie de charge E_c illustre conventionnellement ce travail.

$$E_c = \int_0^Q V dq = C^{-1} \int_0^Q q dq = \frac{Q^2}{2C} \tag{A.1}$$

où V est le potentiel électrostatique. Pour une particule de rayon r et de charge Q il vaut :

$$V = Q/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \tag{A.2}$$

Un modèle simple de capacité est celui de la capacité propre d'une sphère de rayon r isolée. Il s'agit dans ce cas de considérer le travail à fournir pour apporter une charge sur le conducteur depuis l'infini. Ce modèle peut néanmoins s'appliquer à un réseau de nanoparticules où le rapport r/d_{c-c} avec d_{c-c} la distance centre à centre est faible, nous obtenons alors une capacité de la forme :

$$C = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r \tag{A.3}$$

où ϵ_r est la permittivité du diélectrique entourant la sphère.

Il est important de noter que la capacité dépend des paramètres géométriques et, par l'intermédiaire de la constante diélectrique, du matériau qui sépare les différents types d'électrodes.

A.4 Aimantation

Les mesures magnétiques permettant de remonter aux grandeurs caractéristiques des nano-objets peuvent être réalisées via différentes techniques (**SQuID**, **VSM**, bobines pick-up, etc...).

A.4.1 Mesures magnétiques

Variation de l'aimantation en fonction de la température : mesures de ZFC(T)-FC(T)

ZFC/FC est l'acronyme de Zero Field Cooled et Field Cooled (refroidissement sans champ magnétique/ refroidissement sous champ magnétique). Il s'agit d'un protocole de mesure adopté pour l'étude de l'aimantation d'une assemblée de nanoparticules (1D, 2D, 3D) en fonction de la température pour mettre en évidence le comportement superparamagnétique et/ou ferromagnétique de l'assemblée.
Le protocole se déroule en trois étapes :

-La première consiste à chauffer l'assemblée à une température assez haute (T_{max}) pour s'assurer qu'elle soit bien dans un état superparamagnétique (dans notre cas $T_{max} = 400\ K$). On refroidit ensuite cette derniere jusqu'à une température T_{min} (égale à 4K dans notre cas).
- Puis un champ très faible ($H \ll H_{sat}$) est appliqué et maintenu pendant que l'on chauffe l'assemblée jusqu'à T_{max}. On enregistre alors l'aimantation en fonction de la température, c'est ce qu'on appelle communément la courbe de ZFC (Zero Field Cooled).
- Pour la troisième et dernière étape, l'échantillon est refroidi à nouveau jusqu'à T_{min}, sans enlever le faible champ magnétique, pendant que l'aimantation est enregistrée à nouveau produisant la courbe que l'on appelle FC (Field Cooled)

On notera que durant les cycles cryogéniques il faut faire attention à appliquer les mêmes vitesses de rampe. Une courbe typique de ZFC(T)-FC(T) est reportée sur la figure A.16. A la deuxième étape, les moments magnétiques qui sont bloqués à basse température s'alignent plus facilement avec le champ magnétique appliqué, lorsque la température augmente progressivement de T_{min} vers T_B. C'est pourquoi on observe à basse température une augmentation de l'aimantation de la courbe ZFC. Cependant, dès que l'énergie thermique permet aux moments magnétiques d'acquérir une énergie supérieure à la barrière d'anisotropie, l'orientation aléatoire résultante des fluctuations thermiques provoque une perte d'aimantation. Par conséquent, le pic de la courbe de ZFC correspond à la température de blocage de l'assemblée. On notera qu'au dessus de $T = T_B$ les

courbes de ZFC et FC se rejoignent. En effet, pour cette plage de température le système est en équilibre et le processus de chauffe ou de refroidissement y est réversible. Lors de l'enregistrement de la courbe FC, on observe lorsque $T < T_B$ que les moments magnétiques restent partiellement alignés avec le champ magnétique appliqué. C'est pourquoi, l'aimantation de la courbe FC tend cette fois ci vers une valeur non nulle. On notera que si le champ magnétique appliqué est faible à travers une assemblée diluée (sans interaction dipolaire magnétique), l'aimantation de la courbe ZFC pour $T = T_{min}$ ($M_{ZFC}(T = 0)$) tend vers zéro, avec une distribution spatiale aléatoire des moments magnétiques. Dans le cas contraire, $M_{ZFC}(T = 0)$ sera différente de zéro.

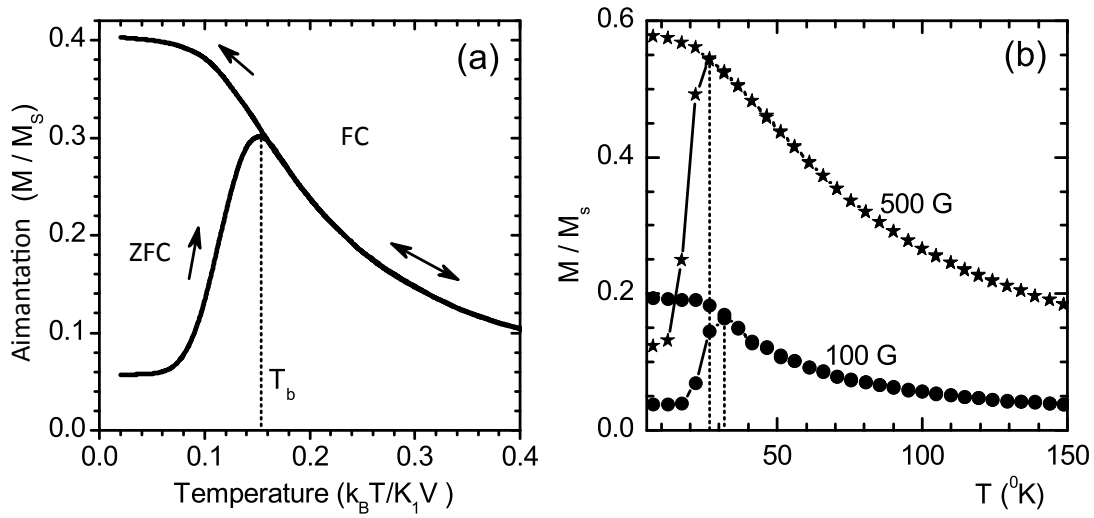


FIGURE A.16 – *Courbes d'aimantation en fonction de la température (ZFC-FC).* ***a)*** *Courbe d'aimantation typique de ZFC-FC. Les courbes se rejoignent au pic de la ZFC qui correspond à la température de blocage de l'assemblée (T_B). Pour $T > T_B$ le système est à l'équilibre thermique et le processus de chauffe est réversible.* ***b)*** *Les courbes de ZFC-FC pour une assemblée de nanoparticules de* ***Fe*** *sans interaction (D=3 nm, $M_s = 1720\ emu.cm^{-3}$ et $K_1 = 2.1\times\ 10^5\ erg.cm^{-3}$). La température de blocage en pointillés décroit faiblement lorsque le champ appliqué augmente. $M_{ZFC(T=0)}$ est non nulle à cause de la valeur du champ appliqué qui est finie. Les données sont issues de simulations Monte Carlo [577].*

Bibliographie : Annexe de Physique

[33] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. « Synthesis and characterization of monodisperse nano crystals and close-packed nanocrystal assemblies ». Dans : *Annual Review of Materials Science* 30.1 (2000), page(s): 545–610. URL : http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.30.1.545 (cf. p. XVI, 136, 234, 377).

[66] Qin Li et al. « The forces at work in colloidal self-assembly : a review on fundamental interactions between colloidal particles ». Dans : *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3.3 (2008), page(s): 255–268. URL : http://dx.doi.org/10.1002/apj.144 (cf. p. 2, 367, 391).

[67] Terry P. Bigioni et al. « Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers ». Dans : *Nat Mater* 5.4 (avr. 2006), page(s): 265–270. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat1611 (cf. p. 3, 6, 63, 65, 378).

[80] Tatiana Pinedo Rivera. « Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : applications en plasmonique ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2009 (cf. p. 5, 367, 375, 387, 389, 391).

[94] Angang Dong et al. « Multiscale Periodic Assembly of Striped Nanocrystal Superlattice Films on a Liquid Surface ». Dans : *Nano Letters* 11.2 (2011), page(s): 841–846. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl104208x (cf. p. 10, 378).

[125] Somobrata Acharya, Jonathan P. Hill et Katsuhiko Ariga. « Soft Langmuir–Blodgett Technique for Hard Nanomaterials ». Dans : *Advanced Materials* 21.29 (2009), page(s): 2959–2981. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.200802648 (cf. p. 17, 378).

[143] N. Denkov et al. « Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates ». Dans : *Langmuir* 8.12 (1992), page(s): 3183–3190. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00048a054 (cf. p. 17, 392, 393).

[144] P.A Kralchevsky et al. « Capillary meniscus interaction between colloidal particles attached to a liquide-fluid interface ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 151.1 (1992), page(s): 79 –94. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002197979290239I (cf. p. 17, 393).

[146] Peter A. Kralchevsky et Kuniaki Nagayama. « Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes ». Dans : *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000), page(s): 145 –192. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868699000160 (cf. p. 17, 392, 393).

[161] Chang-Woo Kwon et al. « The effect of excess surfactants on the adsorption of iron oxide nanoparticles during a dip-coating process ». Dans : *Journal of Nanoparticle Research* 11 (4 2009). 10.1007/s11051-008-9451-7, page(s): 831–839. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9451-7 (cf. p. 20, 64, 65, 211, 369, 384).

[330] Eiki Adachi, Antony S. Dimitrov et Kuniaki Nagayama. « Stripe Patterns Formed on a Glass Surface during Droplet Evaporation ». Dans : *Langmuir* 11.4 (1995), page(s): 1057–1060. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00004a003 (cf. p. 59, 389, 390).

[357] Sabrina Disch et al. « Shape Induced Symmetry in Self-Assembled Mesocrystals of Iron Oxide Nanocubes ». Dans : *Nano Letters* 11.4 (2011), page(s): 1651–1656. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl200126v (cf. p. 63, 373).

[510] Kyle J. M. Bishop et al. « Nanoscale Forces and Their Uses in Self-Assembly ». Dans : *Small* 5.14 (2009), page(s): 1600–1630. URL : http://dx.doi.org/10.1002/smll.200900358 (cf. p. 229, 368, 370, 372, 373, 375–377).

[543] P. Hänggi et F. Marchesoni. « 100 Years of Brownian motion ». Dans : *eprint arXiv :cond-mat/0502053* (fév. 2005) (cf. p. 367).

[544] Younjin Min et al. « The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly ». Dans : *Nat Mater* 7.7 (juil. 2008), page(s): 527–538. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat2206 (cf. p. 367, 373, 374).

[545] L. Motte et al. « Self-Assemblies of Silver Sulfide Nanocrystals on Various Substrates ». Dans : *Langmuir* 16.8 (2000), page(s): 3803–3812. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9908283 (cf. p. 369).

[546] J. Israelachvili. Dans : *Intermolecular & Surface Forces* Academic Press, San Diego (1992) (cf. p. 369).

[547] D. Langbein. « Non-retarded dispersion energy between macroscopic spheres ». Dans : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32.7 (1971), page(s): 1657 – 1667. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369771800598 (cf. p. 370).

[548] Kellar Autumn et al. « Adhesive force of a single gecko foot-hair ». Dans : *Nature* 405.6787 (juin 2000), page(s): 681–685. URL : http://dx.doi.org/10.1038/35015073 (cf. p. 370).

[549] P. de Gennes et P. Pincus. « Pair correlations in a ferromagnetic colloid ». Dans : *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 11 (3 1970). 10.1007/BF02422637, page(s): 189–198. URL : http://dx.doi.org/10.1007/BF02422637 (cf. p. 373).

[550] K. Butter et al. « Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy ». Dans : *Nat Mater* 2.2 (fév. 2003), page(s): 88–91. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/dx.doi.org/10.1038/nmat811 (cf. p. 373).

[551] P.C Scholten et D.L.A Tjaden. « Mutual attraction of superparamagnetic particles ». Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 73.1 (1980), page(s): 254–255. URL : https://docadis.ups-tlse.fr:443/http/www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979780901447 (cf. p. 374).

[552] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson et James Hillier. « A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold ». Dans : *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951), page(s): 55–75. URL : http://dx.doi.org/10.1039/DF9511100055 (cf. p. 374).

[553] Marie-Christine Daniel et Didier Astruc. « Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology ». Dans : *Chemical Reviews* 104.1 (2004). PMID : 14719978, page(s): 293–346. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030698%2B (cf. p. 374).

[554] Lise Marie Lacroix. « Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée ». Thèse de doct. Université de toulouse, 2008 (cf. p. 374, 376).

[555] Dmitri V. Talapin et al. « Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications ». Dans : *Chemical Reviews* 110.1 (2010). PMID : 19958036, page(s): 389–458. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900137k (cf. p. 376).

[556] Herman E.Ries. « Monomolecular Films ». Dans : *Nature Scientific American* 204.152-165 (1961) (cf. p. 377).

[557] Zhuoying Chen et al. « Binary Nanoparticle Superlattices in the Semiconductor-Semiconductor System : CdTe and CdSe ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 129.50 (2007). PMID : 18034489, page(s): 15702–15709. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja076698z (cf. p. 377).

[558] Paul Podsiadlo et al. « The Role of Order, Nanocrystal Size, and Capping Ligands in the Collective Mechanical Response of Three-Dimensional Nanocrystal Solids ». Dans : *Journal of the American Chemical Society* 132.26 (2010), page(s): 8953–8960. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja100464a (cf. p. 377).

[559] Jianhui Liao et al. « Interlinking Au nanoparticles in 2D arrays via conjugated dithiolated molecules ». Dans : *New Journal of Physics* 10.6 (2008), page(s): 065019. URL : http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=6/a=065019 (cf. p. 377).

[560] R. A. Sperling et W. J. Parak. « Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles ». Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 368.1915 (2010), page(s): 1333–1383. URL : http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/368/1915/1333.abstract (cf. p. 377).

[561] Jongnam Park et al. « Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals ». Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 46.25 (2007), page(s): 4630–4660. URL : http://dx.doi.org/10.1002/anie.200603148 (cf. p. 378).

[562] C. B. Murray, C. R. Kagan et M. G. Bawendi. « Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices ». Dans : *Science* 270.5240 (1995), page(s): 1335–1338. URL : http://www.sciencemag.org/content/270/5240/1335.abstract (cf. p. 378).

[563] Brian A. Korgel et al. « Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices : ordered "soft spheres" ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 102.43 (1998), page(s): 8379–8388. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp981598o (cf. p. 378).

[564] Pavel Jungwirth. « Physical chemistry : Water's wafer-thin surface ». Dans : *Nature* 474.7350 (juin 2011), page(s): 168–169. URL : http://dx.doi.org/10.1038/474168a (cf. p. 379).

[565] David Quéré. « Perle liquide ». Dans : (2009). URL : http://www.youtube.com/watch?v=vXPf9egAJO4 (cf. p. 379, 380).

[566] Aline Cerf. « Assemblage dirigé de nano-objets ». Thèse de doct. Université de toulouse, 2010 (cf. p. 381, 387).

[567] P. G. de Gennes. « Wetting : statics and dynamics ». Dans : *Rev. Mod. Phys.* 57 (3 1985), page(s): 827–863. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.57.827 (cf. p. 382).

[568] Mike Genevieve. « Assemblage Dirigé d'Objets à Partir de Solutions Colloïdales ». Thèse de doct. Université de toulouse, 2009 (cf. p. 383, 412, 413).

[569] Hua Hu et Ronald G. Larson. « Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.14 (2006), page(s): 7090–7094. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0609232 (cf. p. 387).

[570] Hua Hu et Ronald G. Larson. « Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry B* 106.6 (2002), page(s): 1334–1344. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0118322 (cf. p. 388).

[571] Robert D. Deegan et al. « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops ». Dans : *Nature* 389.6653 (1997), page(s): 827–829. URL : http://dx.doi.org/10.1038/39827 (cf. p. 388).

[572] Robert D. Deegan. « Pattern formation in drying drops ». Dans : *Phys. Rev. E* 61 (1 2000), page(s): 475–485. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.475 (cf. p. 389, 390).

[573] K. Uno et al. « Particle adsorption in evaporating droplets of polymer latex dispersions on hydrophilic and hydrophobic surfaces ». Dans : *Colloid and Polymer Science* 276 (9 1998), page(s): 810–815. URL : http://dx.doi.org/10.1007/s003960050314 (cf. p. 389, 390).

[574] Robert D. Deegan et al. « Contact line deposits in an evaporating drop ». Dans : *Phys. Rev. E* 62 (1 2000), page(s): 756–765. URL : http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.62.756 (cf. p. 389, 390).

[575] Peter A. Kralchevsky et Nikolai D. Denkov. « Capillary forces and structuring in layers of colloid particles ». Dans : *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 6.4 (2001), page(s): 383 –401. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029401001054 (cf. p. 391–393).

[576] Peter A. Kralchevsky et Kuniaki Nagayama. « Capillary forces between colloidal particles ». Dans : *Langmuir* 10.1 (1994), page(s): 23–36. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00013a004 (cf. p. 392, 393).

[577] D. Kechrakos. « Magnetic Nanoparticle Assemblies ». Dans : *ArXiv e-prints* (juil. 2009) (cf. p. 396).

Annexe B

Annexe : partie chimie

B.1 Solvants organiques

On distingue trois sortes de solvant selon qu'ils soient aprotiques ou protiques, et, apolaires ou polaires.

-**Les solvants protiques** (également appelés solvants protogènes) possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes, par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.
-**Les solvants aprotiques polaires/peu polaires** possèdent un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes, par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(CH_3)_2SO$), le tétrahydrofurane (**THF**), etc.
-**Les solvants aprotiques apolaires** possèdent un moment dipolaire permanent nul, par exemple, le benzène, les hydrocarbures : alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes, etc.

Ci-dessous un tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des solvants organiques utilisés au cours de cette thèse. Les données issues de [578] sont classées de gauche à droite par ordre croissant de polarité par rapport à celle de l'eau (100).

	Solvants organiques				
	hexane	**THF**	**Chloroforme**	**ethanol**	**eau**
Type	aprotique apolaire	apotrique peu polaire	apotrique apolaire	protique polaire	protique polaire
Formule	C_6H_{14}	$C_4H_8O_1$	$C_1H_1Cl_3$	$C_2H_6O_1$	H_20
Polarité (eau 100)	0,9	21	25.9	65.4	100
$\mathbf{T_{bp}}$ **°C**	69	66	61	78	100
$\boldsymbol{\rho}$ **(g.cm^{-3})**	0.65	0.888	1.48	0.78	1
$\boldsymbol{\sigma}$ **(S.m^{-1})**	1×10^{-14}	1.5×10^{-7}	$< 1 \times 10^{-8}$	1.4×10^{-7}	10
k (W.m^{-1}.K^{-1})	-	0.1544	-	0.169	-
$\boldsymbol{\mu_D}$ **(Debye)**	0	1.75	1.1	1.7	1.87
$\boldsymbol{\varepsilon_r}$	1.9	7.6	4.8	22.4	79.7
$\boldsymbol{\gamma}$ **(mN.m^{-1})**	18.4	28	27,16	22.3	72.75

TABLE B.1 – *Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des solvants organiques utilisés au cours de cette thèse. Les données issues de [578] sont classées par ordre de polarité. De bas en haut sont reportés respectivement, le type de solvant, la formule chimique, la polarité définie par rapport à celle de l'eau (100), la température d'ébullition, la densité par rapport à celle de l'eau, la conductivité électrique puis thermique, le moment dipolaire, la permittivité électrique et la tension de surface.*

B.2 Ligands organiques

B.2.1 OA (Acide Oléique)

L'acide oléique vient du latin oleum et veut dire huile. C'est le plus abondant des acides gras mono-insaturés à chaîne longue dans notre organisme. Sa formule chimique brute est $C_{18}H_{34}O_2$ ou $(CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH)$. Ce ligand est liquide à température ambiante (25°C).

Données :

Aspect : liquide jaune pâle ou jaune brunâtre à forte odeur de lard

Solubilité : insoluble dans l'eau ;
Point de fusion : 13,4 °C
Point d'ébullition : 360 °C
Densité : 0,8935 $g.cm^{-3}$
Tension de surface : $32.79.10^{-3}$ $N.m$

B.2.2 HDA (HexaDecylAmine)

La formule chimique de l'HexaDecylAmine est $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$. Ce ligand forme des cristaux blanchâtres à température ambiante (25°C).

Données :
Point de fusion : 43-45 °C
Point d'ébullition : 330 °C
Densité : 0.815 $g.cm^{-3}$
Tension de surface : $30.74.10^{-3}$ $N.m$

B.3 Synthèse chimique par décomposition organométallique

Toutes les synthèses décrites dans la suite utilisent des précurseurs organométalliques, qui sont des molécules comprenant un ou deux atomes du métal d'intérêt entourés de molécules organiques ou ligands, qui stabilisent l'atome métallique (voir figure B.1). La liaison entre l'atome central et un ligand se fait généralement par l'intermédiaire d'un atome de chlore, de carbone, d'oxygène, d'azote, de phosphore ou d'un cycle aromatique. Le protocole de synthèse suit généralement cet ordre : les précurseurs sont dispersés dans un solvant organique (**THF**, mésitylène, toluène, hexane) et on ajoute généralement des ligands supplémentaires en solution, généralement des acides et amines à longue chaîne, dont le rôle est double et complexe. Puis, afin de permettre la décomposition du précurseur en un atome nu métallique isolé, la solution est chauffée à environ 150-200 °C sous une pression de quelques bars d'hydrogène. Pendant ce temps, les ligands qui entouraient les précurseurs peuvent soit s'évaporer, soit participer à la stabilisation ultérieure des nano-objets alors que les atomes nus, eux, participent à la croissance des nano-objets. On notera que la stabilisation par les ligands de faces cristallographiques privilégiées, peuvent mener à des anisotropies de forme plus ou moins prononcée (par exemple des nano-bâtonnet, etc...). De plus, en réagissant dès le début avec le précurseur organométallique, les ligands

peuvent former des molécules intermédiaires plus ou moins stables, dont la cinétique de décomposition influe sur les cinétiques de nucléation et croissance de la synthèse, et donc sur la taille finale, la forme et l'organisation des nano-objets. A la fin de la synthèse, ce sont encore les ligands qui permettent, grâce à une gène stérique, de stabiliser en solution colloïdale les nano-objets. En fin de réaction, les solvants et produits volatils sont éliminés par tirage sous vide. Une ou des étapes de lavage sont généralement réalisées dans le but d'éliminer des sous produits de réactions non volatils. Afin de préserver les propriétés de surface et prévenir des oxydations, l'ensemble de ces manipulations sont réalisées sous atmosphère contrôlée grâce des systèmes de verreries étanches pouvant être raccordées à des lignes d'argon ou de vide primaire.

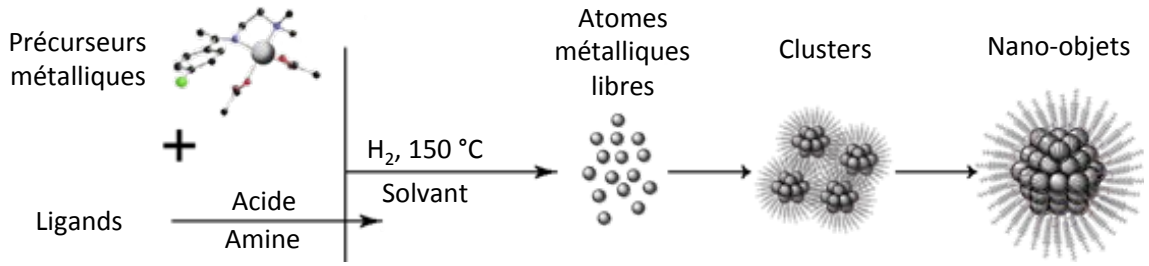


FIGURE B.1 – *Schéma de principe de la synthèse par voie organométallique*

B.3.1 Nanoparticules de FeCo (référence "S7", "S32", "S21", "LM105")

Les différentes synthèses qui vont suivre se basent sur le travail de plusieurs thèses réalisées dans l'équipe de B. Chaudret qui ont permis de synthétiser par voie organométallique des nanoparticules polydisperses (1**OA**/1**SA**/1**HDA**) et monodisperses (1**OA**/1**HDA**) de **FeCo**. Les synthèses utilisées au cours de ma thèse ont été élaborées par Lise marie Lacroix qui a notamment adapté la synthèse monodisperse (issue des travaux de Céline Desvaux [579]) pour la réaliser dans un solvant à plus haut point d'ébullition (le toluène est remplacé par le mésitylène). On obtient de telles nanoparticules de **FeCo** en décomposant sous 3 bars de pression de dihydrogène et une température de 150 °C, un précurseur de Fe (le Fer pentacarbonyle $Fe(CO)_5$) et de Co (le cyclooctadiène-cyclooctényle $Co(\eta^3 - C_8H_{13})(\eta^4 - C_8H_{12})$) en présence d'une même chaîne aminée, l'**HDA** et d'un ou deux acides carboxyliques. La synthèse "S7" utilisée notamment pour l'étude des différents paramètres régissant le dépôt capillaire nécessite l'ajout de deux acides (1 **OA** + 1 **SA**). Le mécanisme est résumé sur la figure B.2 en **a)**. Grâce aux clichés **MET** et à une cartographie **EDX** nous savons que ces nanoparticules sont constituées d'un coeur de **Co** et d'une coquille de **Fe** dont les distributions en taille sont centrées sur 25.9 ±

10.4 nm 16.9 ± 3.55 nm. En **b)** on retrouve des nanoparticules synthétisées avec l'ajout d'un seul acide (**OA**) et de la même amine (**HDA**). Ce mécanisme a été utilisé pour les synthèses "S21", "LM105" et "S32" utilisées pour le dépôt de monocouches sur des surfaces de silice, or et résine fine. La distribution en taille de ces nanoparticules est maintenant monodisperse et centrée sur 13.3 ± 1.9 nm avec une distribution de barrière centrée sur 2.2 ± 1.2 nm.

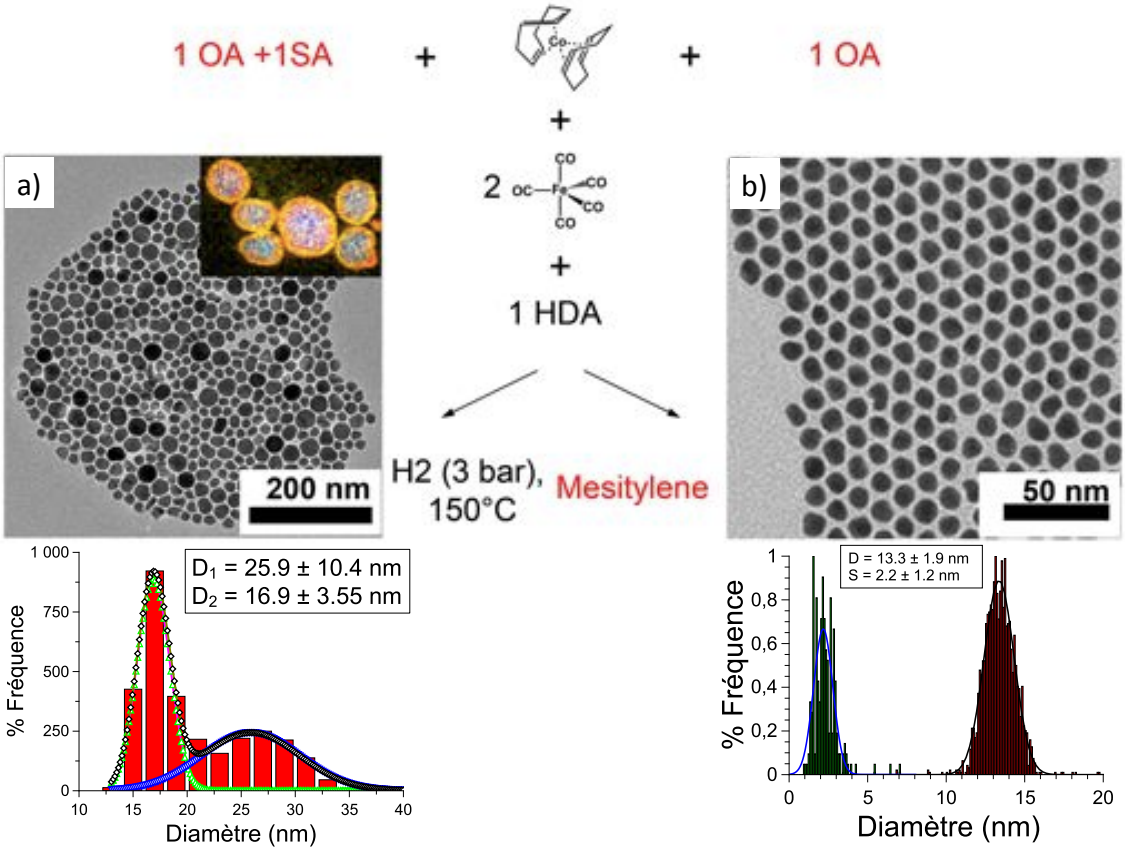


FIGURE B.2 – *Description des mécanismes permettant la synthèse de nanoparicules de **FeCo**. La synthèse polydisperse "S7" est présentée en **a)**. Elle donne lieu à des nanoparticules avec un coeur de **Co** et une coquille de **Fe** dont la distribution de taille est centrée sur 25.9 ± 10.4 nm 16.9 ± 3.55 nm. La synthèse monodisperse "S32" est présentée en **b)**. Elle donne lieu à des nanoparticules dont la distrbution de taille et de barrières sont centrées sur 13.3 ± 1.9 nm et 2.2 ± 1.2 nm respectivement. Les synthèses "S21" et "LM 105" sont faites dans les même conditions.*

B.3.2 Nano-objets à base de Fe

Germes de Fe

On retrouve sur la figure B.3 différentes caractérisations des germes de **Fe** synthétisées sous trois bars de pression de H_2 à 150 °C pendant douze heures. La distribution en taille est monodisperse égale à 1.5 ± 1 nm.

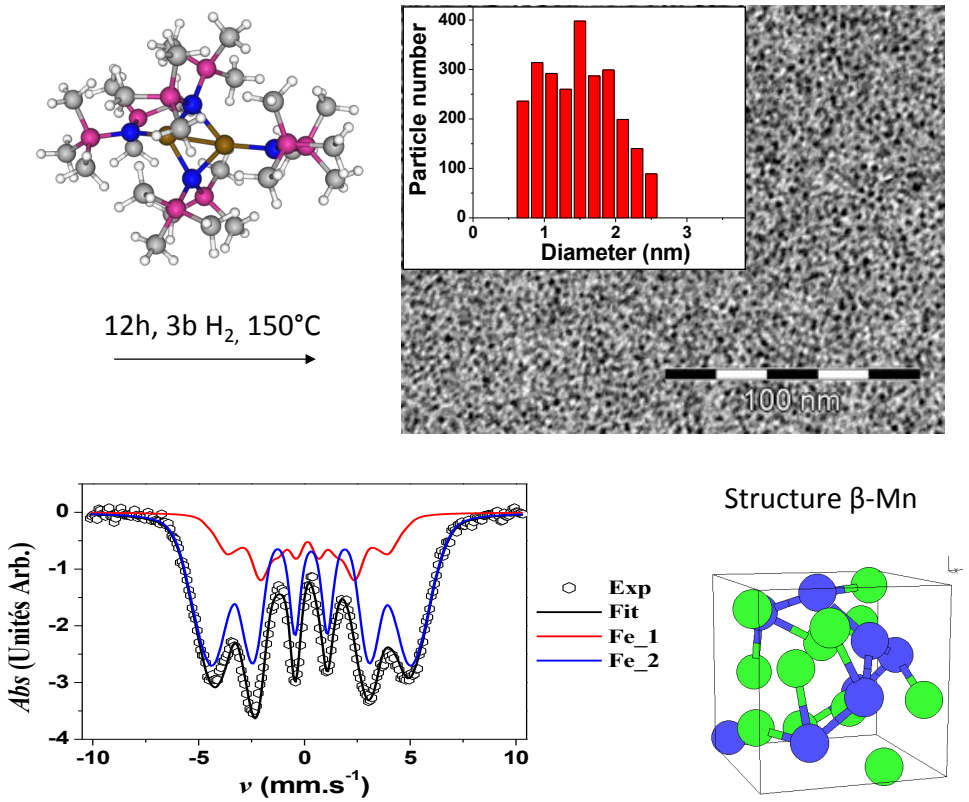


FIGURE B.3 – *Caractérisation des germes de **Fe** synthétisées sous 3 bars de pression de H_2 à 150 °C pendant 12 H. La distribution en taille est monodisperse centrée sur 1.5 ± 1 nm. Leur structures est en $\beta - Mn$ et leur caractère métallique est mis en évidence grâce à des mesures de spectroscopie Mössbauer.*

Nano-objets de Fe avec un couple de ligands acide/amine

Nano-cubes stabilisés par un jeux de ligands de chlorure d'HDA/HCL et d'HDA :

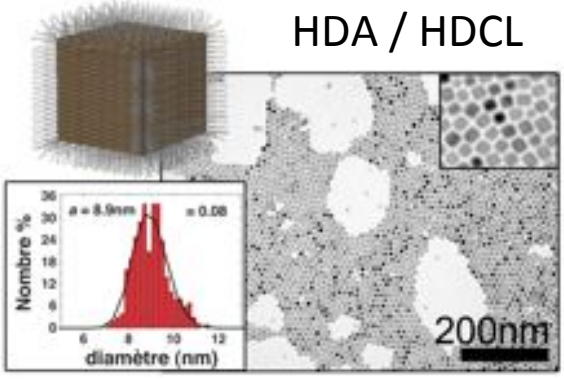


FIGURE B.4 – *nano-objets en forme de cubes stabilisés par un jeux de ligands d'**HDA/HCL/HDA**.*

De l'**HDA/HCL** (1 mmol) a été ajoutée à une solution de $(Fe[N(SiMe_3)_2])_2$ (0.5 mmol) dissout dans 15 ml de mésitylène à l'intérieur d'un récipient Fischer Porter. Ensuite, une solution de molécules d'**HDA** (2 mmoles) dispersées dans du mésitylène (5 ml) a été ajoutée à ce mélange et chauffé à 90 °C pendant 30 mn, refroidi à température ambiante, puis mis sous pression sous 3 bars de dihydrogène et chauffé à nouveau à 150 °C pendant 48 heures. On obtient des nano-cubes de **Fe** avec une distribution de taille monodisperse centrée sur 8.9 nm.

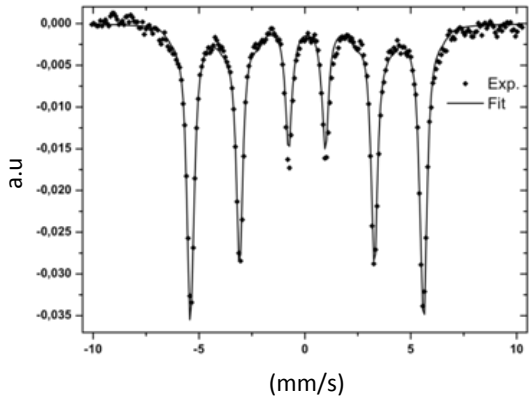


FIGURE B.5 – *Spectre de Mössbauer à basse température de nano-cubes de **Fe** (échantillon I). Un ajustement des spectres permettent de donner une estimation du champ magnétique hyperfin de 338 kG, en bon accord avec les valeurs obtenues pour du **Fe** massif.*

Nanoparticules stabilisées par un jeux de ligands d' HDA/AP :

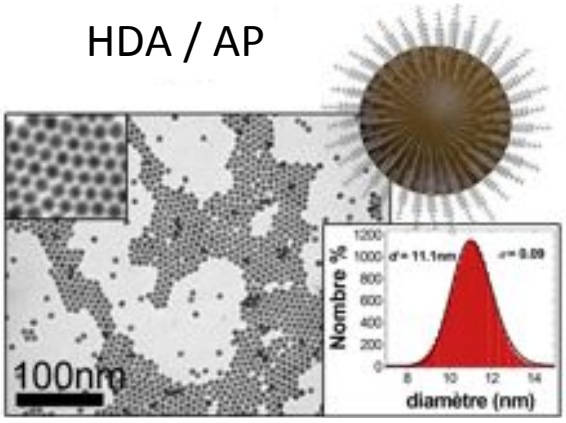


FIGURE B.6 – *Nanoparticules de **Fe** stabilisées par un jeux de ligands acide/amine de chlorure d'**HDA** et d'**AP***

Une solution de molécules d'**AP** (1.3 mmol) dispersée dans du mésitylène (10 ml) a été ajoutée à une solution de $(Fe[N(SiMe_3)_2])_2$ (0.5 mmol) également dispersée dans du mésitylène (5 ml) le tout à l'intérieur d'un récipient Fischer Porter. Le mélange est d'abord chauffé à 90 °C pendant 30 mn puis on a laissé refroidir jusqu'à température ambiante. Ensuite, une solution de molécules d'**HDA** (2 mmoles) dispersées dans du mésitylène (5 ml) a été ajoutée. Ce mélange a été chauffé à nouveau à 90 °C pendant 30 mn, refroidi à

température ambiante sous 3 bars de pression d'hydrogène pendant 10 minutes. Enfin, le milieu réactionnel a été chauffé à 150 °C pendant 48 heures. On obtient des nanoparticules de **Fe** avec une distribution de taille monodisperse centrée sur 11.1 nm.

Nanoparticules de Fe avec de l'amine (HDA) seulement (référence "AM415")

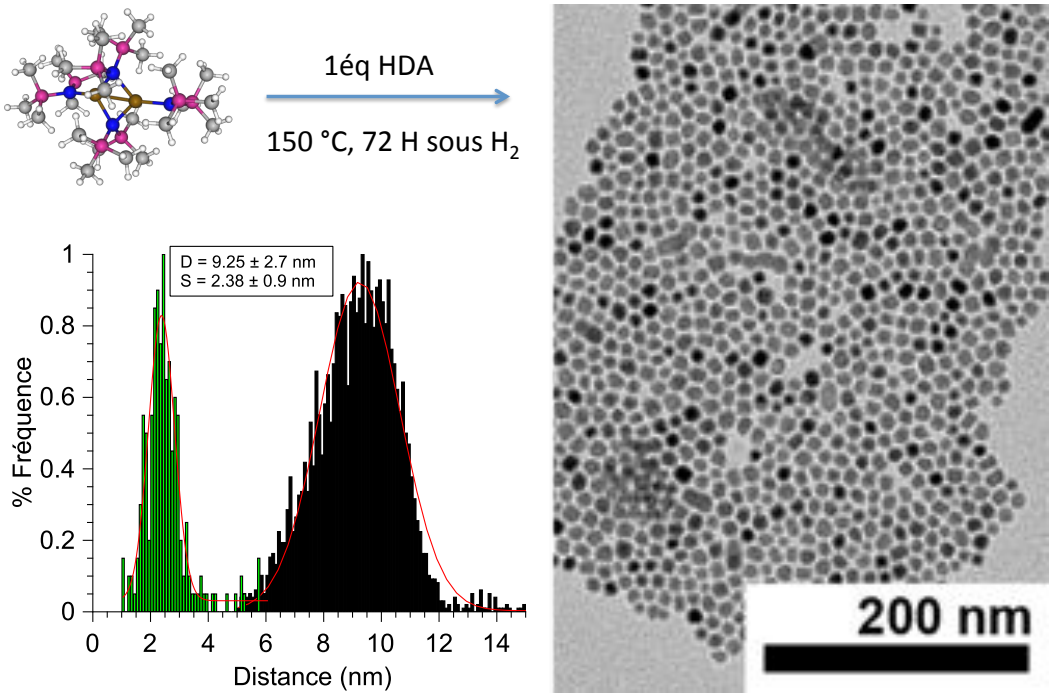


FIGURE B.7 – *Image **MET** des nanoparticules de **Fe** synthétisées sous pression de H_2 à 150 °C pendant trois jours en présence de 15 équivalents d'amine (**HDA**). La distribution en taille est monodisperse égale à 9.25 ± 2.7 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 2.4 ± 0.9 nm.*

On retrouve sur la figure B.7 une image de **MET** des nanoparticules de **Fe** synthétisées sous pression de H_2 à 150 °C pendant trois jours en présence de 15 équivalents d'amine (**HDA**). La distribution en taille est monodisperse égale à 9.25 ± 2.7 nm avec une distribution de taille de barrières centrée sur 2.4 ± 0.9 nm.

Synthèse de nanoparticules de complexe moléulaire à transition de spin (C4)

Les nanoparticules de l'échantillon "C4" ont été synthétisées en utilisant une procédure similaire à celle décrite dans la référence [56]. Du $Fe(BF_4)_2 . 6H2O$ (500 mg, 1.48 mmol) a été dissous dans de l'eau (3 mL) et ajouté à un mélange d'**AOT** (5 g) dans 50 ml d'octane.Du 1,2,4-triazole 1H-(307 mg, 4,44 mmol) a été dissous dans de l'éthanol (1,5

ml) et ajoutées à un mélange d'**AOT** (5 g) dans 50 ml d'octane. Les deux suspensions ont été mélangées et agitées fortement pendant 1 h. Le mélange a ensuite été centrifugé et le solide résultant a été lavé trois fois avec de l'octane. Les nanoparticules ont été caractérisées par MET (voir figure B.8 **b)**), par des mesures de réflectivité optique à une longueur d'onde de 543 nm (voir figure B.8 **a)**). La courbe de transition de spin est comparable à celles obtenues pour les échantillons C2 et C3 (voir [54]).

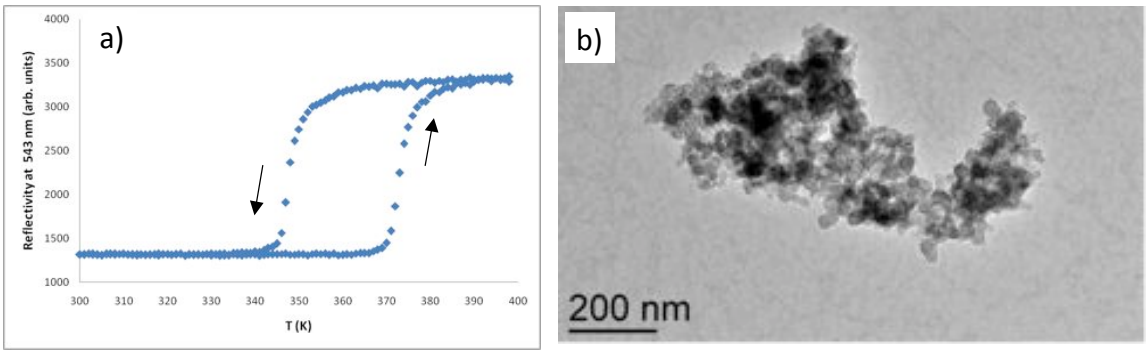


FIGURE B.8 – *Caractérisations des nanoparticules "C4" à base de complexe moléculaire à transition de spin.*
*En **a)** des mesures de réflectivités optiques pour une longueur d'onde de 543 nm qui mettent en évidence un comportement hystérétique avec la température. En **b)** un cliché de **MET** des nanoparticules.*

B.4 Les monocouches auto-assemblées (SAM)

Des surfaces solides homogènes aux propriétés de mouillage contrôlées peuvent être réalisées par "auto-assemblage" de monocouches de molécules organiques (Self Assembled Monolayer, "SAM" [580]. L'auto-assemblage, ou formation spontanée de structures hiérarchiques complexes à partir de "briques" moléculaires est un phénomène omniprésent dans la nature. Lorsque ce processus se produit à l'interface solide/liquide, par adsorption de molécules tensioactives à partir d'une suspension, il donne lieu à des assemblages moléculaires en 2D qui peuvent être très ordonnés. Sous des conditions adéquates (nature et propriétés des solvants, température de la suspension) les monocouches se forment spontanément, dans un temps compris entre quelques minutes et plusieurs heures, par simple immersion d'un substrat solide dans une suspension de molécules actives. Ces molécules sont généralement constituées d'une longue chaîne carbonée terminée par deux groupements chimiques : l'un a une affinité marquée avec la surface (groupement réactif), l'autre a des fonctions chimiques spécifiques qui seront celles de l'interface organique (groupement fonctionnel). La force motrice du processus d'auto-assemblage est la réalisation de liaisons chimiques entre les groupements actifs des molécules de surfactants et la surface solide. Les forces d'interaction de London (voir A.2) entre les chaînes alkyles sont responsables de la compacité et de l'ordre spatial de la monocouche. Par simple variation des groupements réactifs et fonctionnels des molécules, on peut réaliser des surfaces aux fonctionnalités chimiques contrôlées. Ces propriétés remarquables font des **SAM** des systèmes modèles pour l'étude des phénomènes interfaciaux tels que le mouillage, l'adhésion et la lubrification. Ces monocouches ont aussi trouvé une large application en biologie puisqu'elles peuvent être fonctionnalisées avec des molécules biologiquement actives. Ceci permet de mieux comprendre les phénomènes qui régissent l'adhésion des cellules et des protéines. Nombreuses sont alors les applications technologiques de cette classe de matériaux notamment comme capteurs, généralement réalisées par trois techniques différentes d'auto-assemblage : greffage de silanes sur la silice, de thiols sur l'or et de chaînes alkyles sur silicium.

B.4.1 Tapis moléculaires hydrophodes d'OTS (OctadecylTrichloroSilane)

Présentation

L'**OTS** (OctadecylTrichloroSilane) est une molécule amphiphile qui fait partie de la famille des silanes. Sa formule chimique est : $Cl_3Si{-}(CH_2)_{17}{-}CH_3$ voir figure (B.4.1 **a)**). La longueur estimée de la chaîne $Si{-}(CH_2)_{17}{-}CH_3$ est de 2,284 nm. Molécule amphiphile,

elle se compose d'un groupe alkyle à longue chaîne ($C_{18}H_{37}$) et d'un groupe principal polaire ($SiCl_3$). Ce dernier est très réactif et initie la formation de mono-couches auto-assemblées (**SAM**) sur divers substrats oxydés. Cette molécule est stable, inflammable, réagit violemment avec de l'eau et est sensible à l'air. Il faut la manipuler avec précaution car elle est nocive si avalée, inhalée ou absorbée par la peau et incompatible avec des acides forts, bases fortes et oxydants forts.
La molécule d'**OTS** joue un rôle anti-adhésif comme agent démoulant dans l'utilisation des moules silicium pour le **PDMS** mais également comme agent de surface anti-polluant (ou répulsif) très efficace qui reste stable dans le temps. La terminaison méthyle des **SAM** d'**OTS** permet d'obtenir des tapis moléculaires très hydrophobes (l'angle de contact d'une goutte d'eau désionisée est de 110°C).

Pour que la molécules d'**OTS** interagisse avec la surface d'accueil de silicium, il faut que cette dernière présente des groupements silanols (Si-OH) libres à la surface. Ceux ci sont crées naturellement avec l'humidité de l'air mais de manière inhomogène. Il est préférable de forcer leur création par voie sèche via un plasma UV/ozone ou oxygène ou encore à l'aide d'acides forts. L'**OTS** interagit avec les oxydes de silicium via son groupement $SiCl_3$, il remplace les liaisons silanols (Si-OH) par des ponts siloxanes (Si-O-Si). Il semble établi qu'une fine couche d'eau soit nécessaire pour obtenir un auto-assemblage des molécules dense et homogène. Cette dernière serait également à l'origine de la formation de **SAM** sur des électrodes d'or dépourvues de groupement silanols. Un autre point important est que les molécules d'**OTS** ne forment pas toutes une liaison covalente individuelle avec la surface, mais forme plutôt des réseaux de molécules polymérisées (via des liaisons Van Der Waals entre les chaînes carbonées), avec finalement peu de liaison avec la surface.

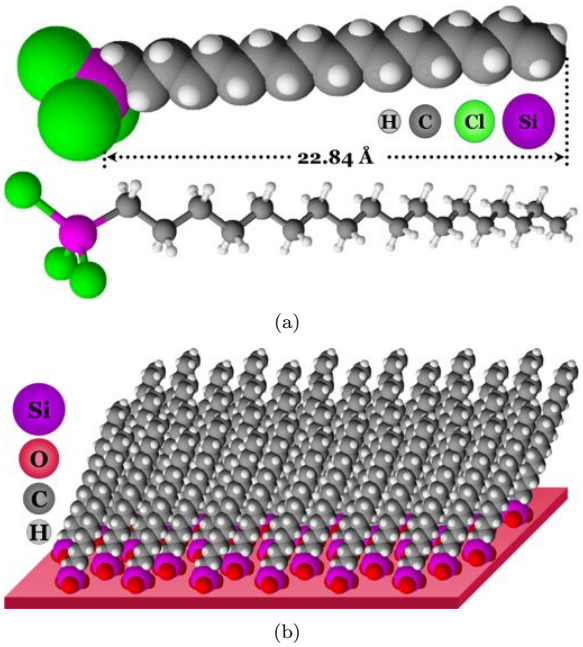


FIGURE B.9 – ***a)*** *Formules développées d'une molécule d'**OTS**.* ***b)*** *Représentation théorique d'une monocouche assemblée d'**OTS** à la surface d'un oxyde de silicium (Issu de [568]).*

Protocole de fonctionnalisation d'OTS

Le protocole qui a été employé pour la fonctionnalisation m'a été transmis par Jean Christophe Cau qui a optimisé ce procédé au cours de sa thèse. Les substrats dont la résine de protection a déjà nettoyé selon ce protocole B.5 doivent être exposés à nouveau à un plasma UV/ozone ou oxygène juste avant la fonctionnalisation, pour que la surface soit la plus réactive possible. Pendant ce temps, sous hotte aspirante, mélanger dans un cristallisoir 9 ml de trichloroéthylène avec 1 ml d'**OTS**. Immédiatement après, comme l'**OTS** polymérise à l'air, il faut injecter un flux d'azote dans le flacon avant de refermer puis le rendre étanche avec de la paraffine avant de le stocker à nouveau. Une température trop basse entraînerait également une polymérisation par conséquent si la température ambiante est inférieure à 25°C, il faudra thermostater le cristallisoir à cette température. Poser un bout de paraffine ou papier d'aluminium (découpé préalablement) sur le cristallisoir et injecter également un flux d'azote. Dès que les substrats ont fini leurs séances d'UV, les plonger dans le cristallisoir puis réinjecter de l'azote en continu pendant 5 minutes tout en remuant (pas facile !). Au bout des 5 minutes, sortir le papier d'aluminium puis rincer en continu chaque substrat lors de leur retrait hors du cristallisoir avec du trichloroéthylène préalablement placé dans une pissette. Les substrats peuvent être séchés sur un papier absorbant avec un flux d'azote. Pour vérifier le bon déroulement du procédé on peut déposer une goutte d'eau sur le substrat. Si la goutte ne mouille pas la surface tout s'est bien déroulé (une goutte d'eau DI doit avoir une angle d'environ 110°).

B.4.2 Tapis moléculaires hydrophiles d'APTES (AminoPropyl-TriEtoxySilane)

Présentation

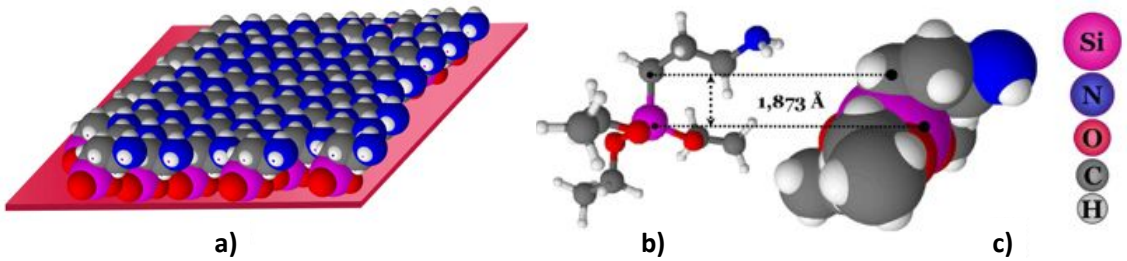


FIGURE B.10 – ***a)*** *Représentation idéalisée d'un tapis moléculaire d'**APTES** en 3D sur une surface d'oxyde de silicium.* ***b)*** *Formule chimique sous forme développée.* ***c)*** *Représentation en 3D de la molécule (Issu de [568]).*

La molécule **APTES** de formule chimique structurale :
$H_2N-(CH_2)_3-Si-O-(CH_2)_3$ est représenté sur la figure B.10 **a)**. La longueur estimée de la chaîne $Si-CH_2$ est de 0.1873 nm. Elle correspond sensiblement à la hauteur d'une

monocouche du tapis formé par les molécules d'**APTES**.En raison de leur terminaison amine NH_2 libre, ce tapis moléculaire permet de rendre un substrat d'oxyde hydrophile (30° avec une goutte d'eau DI) de manière stable dans le temps. Ce tapis moléculaire permet de former des liaisons fortes (grâce au deux électrons disponibles sur l'atome d'azote) avec des centres métalliques. Pour un pH adéquat de la suspension (compris entre 5 et 9) des nanoparticules portant des groupements citrates par exemple (chargés négativement) seront attirées électrostatiquement par les groupement $R-NH_3^+$.
Comme pour l'**OTS**, il faut que des groupements -OH libres soient présent à la surface du substrat pour que la molécule d'**APTES** interagisse avec la surface. La figure B.10 en **c)** montre une représentation idéalisée des mécanismes chimiques du greffage des molécules d'**APTES**. L'épaisseur du dépôt peut aller de 0.2 nm à plusieurs centaines de nanomètres dans le cas de multicouches polymérisées.

Protocole

Pour le protocole de fonctionnalisation, vous pouvez vous reporter à celui de l'**OTS** qui est identique.

B.5 Protocole de nettoyage de substrats pour mesures électriques

A la fin de l'élaboration des wafers par lithographie optique et/ou électronique, nous déposons par spin coating une résine de protection d'épaisseur micrométrique avant la découpe de ces derniers en substrats carrés grâce à une scie diamant (300 échantillons par wafer). Cette protection est indispensable pour éviter l'adsorption sur la surface des substrats de poussières microniques de silicium. Le protocole de retrait de cette résine consiste à immerger un ou plusieurs substrats dans un bain d'acétone (on pourra forcer la dissolution de la résine grâce aux ultrasons mais attention aux décollement des électrodes si l'épaisseur d'or et trop fine !), puis dans un bain d'alcool pour éviter les traces de séchage de l'acétone. On peut finir par un bain d'eau désionisée notamment si l'on veut fonctionnaliser la surface de silice à postériori. Enfin pour être sûr d'éliminer toute trace organique, on décontamine systématiquement les surfaces des substrats grâce à un four UV/ozone pendant une durée de 15 minutes. En effet ces molécules d'ozone sont générées lorsque des molécules de dioxygène sont exposées à un rayonnement assez énergétique comme le rayonnement UV. Cette interaction entraîne la conversion du dioxygène en molécules d'ozone qui devient un oxydant très puissant permettant la dégradation des molécules organiques présentent sur la surface issue des résidus de résine et de la pollution

de l'atmosphère où ils sont exposés et stockés (air, BAG...).

Bibliographie : Annexe de Chimie

[54] Aurelian Rotaru et al. « Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials ». Dans : *Chem. Commun.* 48 (35 2012), page(s): 4163–4165. URL : http://dx.doi.org/10.1039/C2CC30528C (cf. p. XVII, 113, 114, 248, 340, 345, 410).

[56] Ferry Prins et al. « Room-Temperature Electrical Addressing of a Bistable Spin-Crossover Molecular System ». Dans : *Advanced Materials* 23.13 (2011), page(s): 1545–1549. URL : http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003821 (cf. p. XVII, 113–116, 345, 362, 409).

[568] Mike Genevieve. « Assemblage Dirigé d'Objets à Partir de Solutions Colloïdales ». Thèse de doct. Université de toulouse, 2009 (cf. p. 383, 412, 413).

[578] I. M. Smallwood. « Handbook of Organic Solvents ». Dans : *Halsted Press, New York* (1996) (cf. p. 402, 403).

[579] Céline desvaux. « Synthèse et propriétés physiques de super-cristaux millimétriques de nanoparticules de fer/cobalt : vers des inducteurs intégrés ». Thèse de doct. LCC, 2007 (cf. p. 405).

[580] Abraham Ulman. « Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers ». Dans : *Chemical Reviews* 96.4 (1996), page(s): 1533–1554. URL : http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9502357 (cf. p. 411).

Acronymes

OA	L'acide oléique est un ligand organique de formule $C_{18}H_{34}O_2$	21, 26, 28, 30, 31, 161–167, 184, 195, 216–220, 222, 223, 272, 275, 310, 339, 341, 342
AOT	L'Na(AOT) ou bis-(2-ethylhexylsulfosuccinate) de sodium est un des tensioactifs les plus utilisés pour l'étude des systèmes micellaires inverses car il est susceptible de former des phases inverses sans utilisation de cosurfactant. Une microémulsion ternaire (Eau, Alcane, Tensioactif) est donc suffisante pour former des systèmes inverses	288, 345, 346

APTES	L'aminopropyltriethoxysilane, de formule chimique $H_2-N(CH_2)_3-Si-O(CH_2)_3$, est souvent utilisée pour augmenter l'adhésion entre la silice et des composés organiques ou métalliques.	34, 36, 42, 171–175, 184, 186–188, 190, 211, 299, 304, 349, 350
HDA/HCL	Le chlorure d'hexadecylammonium est issu de l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCL) sur l'**HDA** $CH_3-(CH2)_{15}-NH_3^+Cl^-$	194, 195, 245, 246, 269, 274, 275, 343, 344

Co Cobalt XI, XV, 6, 11, 13, 17, 37, 64, 67, 77, 88, 89, 94–96, 98–100, 102, 104, 109, 110, 113, 138, 147, 161, 176, 180, 183–185, 188–190, 211, 215–219, 233–237, 241, 242, 253, 258, 262, 267, 272, 274–278, 280, 285, 286, 299–301,

CoPt	Alliage de cobalt et de platine	16, 17
DEG	Le diéthylène glycol est un solvant polaire protique de formule $HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$	7, 9, 16, 66
EDX	Analyse dispersive en énergie de rayon X	249, 250, 341
EELS	La spectroscopie des pertes d'énergie (ou energy electrons loss spectroscopy en anglais) est une technique d'analyse dans laquelle le matériau à analyser est exposé à un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est située dans une plage relativement étroite. Certains de ces électrons seront soumis à des interactions inélastiques avec l'échantillon, ce qui signifie qu'ils perdront de l'énergie et que leurs trajectoires subiront une déflexion faible et aléatoire. Cette perte d'énergie peut être mesurée par un Analyseur en énergie et interprétée par certains phénomènes physiques ce qui permettra finalement de donner des informations sur l'échantillon.	217–219

Fe Fer XIV, XV, 11, 31, 33, 34, 89, 96, 109, 113, 139, 140, 147, 161, 176, 181, 184, 185, 188, 189, 199–201, 211, 215–220, 230, 244–259, 261–263, 266–268, 271–275, 278, 287, 295, 299, 301, 305, 307, 314, 337, 341–345

Fe2O3	La maghémite est un oxyde de fer ferrimagnétique. Elle est utilisée comme composants dans les ferro-fluides. Présente avec la magnétite **Fe3O4** dans des dendrites nerveuses du bec des pigeons, elle serait liée à leur faculté d'orientation	17, 21, 30, 39, 42
Fe3O4	La magnétite est un oxyde de fer ferrimagnétique qui se trouve dans des couches rocheuses où il existe des gisements de fer. Cette roche permet par exemple, lorsque le magma est libéré par les volcans, d'enregistrer lors de son refroidissement la mémoire du champ magnétique terrestre à l'époque des éruptions, nous donnant la possibilité de reconstruire l'histoire magnétique de la Terre et la dérive des continents. Elle a été également utilisée comme la première boussole de l'histoire	7, 8, 10, 12–14, 16, 17, 26–28, 30, 37, 41, 43, 45, 46, 190
FeC	Nanoparticules en structure coeur/coquille respectivement de Fer et de Carbone	196, 197, 265, 272, 275

FeCo Alliage de fer et de cobalt XII, XV, 11, 95, 96, 116, 126, 138–141, 147, 148, 152, 154, 157, 161, 162, 168–170, 173, 176–179, 182, 184–190, 197, 198, 211, 215–218, 220, 222, 223, 225, 232, 241, 243, 253, 262, 267, 269, 272, 273, 275,

FePt	Alliage de fer et de platine	7, 8, 10, 13, 14, 17, 19, 20, 29, 30, 33, 34, 37, 39, 40, 42
FFT	La transformée de Fourier rapide (sigle anglais : FFT ou Fast Fourier Transform) est un algorithme de calcul de la transformée de Fourier discrète (TFD)	8, 173, 176, 177, 180–185
FIB	La Sonde ionique focalisée, plus connue sous le nom du sigle anglais FIB (Focused ion beam) est une technique destructrice utilisée pour la micro-fabrication	197, 249, 250, 265, 305
GBF	Un GBF (générateur basse fréquence) permet de délivrer un signal avec la fréquence désirée sous forme de sinusoïdes, de créneaux, ou de triangles.	191
GISAXS	(Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering) est un outil polyvalent pour la caractérisation de nano-matériaux et corrélations de densité et/ou la forme des objets nanoscopiques au niveau de leurs surfaces, au niveau des interfaces profondes, ou dans des films minces. La technique de GISAXS combine un dispositif de **SAXS** et de diffraction en incidence rasante (GID pour Grazing incidence diffraction).	14

Glycol	L'éthylène glycol ou glycol ou encore éthane-1,2-diol est le plus simple composé chimique de la famille des glycols. C'est un solvant polaire protique de formule $HO-CH_2-CH_2-OH$. On notera qu'il est aussi fréquemment employé en tant qu'antigel, dans le liquide de refroidissement des automobiles.	16, 66
HAADF	Dans le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau d'électrons incidents n'est plus parallèle mais au contraire condensé en une sonde focalisée balayant la surface de l'échantillon. Un détecteur annulaire est placé dans le plan focal de la lentille objectif, permettant ainsi de collecter les électrons diffusés élastiquement aux grands angles par l'échantillon et d'obtenir une image de champ sombre annulaire, aussi appelée image en contraste de Z (High Angle Annular Dark Field ou HAADF)	217, 218

HDA	L'hexadecylamine est un ligand organique de formule $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$	66, 161–167, 184, 194, 195, 203, 216–220, 222, 223, 245, 246, 257, 258, 261–263, 269, 271, 272, 274–277, 287, 340–345
HMDS	La bis(triméthylsilyl)amine ou hexaméthyldisilazane (HMDS) est un composé organique de formule semi-développée $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$	194
LSMO	(LSM ou LSMO) est un matériau céramique de type oxyde ayant la formule générale $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, où x indique le niveau de dopage et est habituellement dans la gamme de 10-20%.	96, 98–100

MAB	La microscopie à angle de Brewster est une nouvelle et très puissante technique d'étude des films mono-moléculaires à la surface de l'eau. Son principe est basé sur les propriétés de réflectivité des interfaces. Elle est sensible à l'épaisseur, la densité et l'anisotropie optique des films	16

MEB Microscopie Electronique à Balayage 6, 8, 10–14, 16, 19, 20, 23–25, 28, 30–34, 38, 39, 44–46, 60, 80, 110, 117, 130, 131, 149, 153, 155–157, 161–165, 169, 173, 174, 176, 177, 179–183, 185–187, 189, 196, 198, 200, 201, 203–205, 207, 208, 217, 218, 290–293, 295,

MET	Microscopie Electronique en Transmission	XIV, 7, 8, 10, 14, 16, 23, 24, 27, 28, 64, 67, 85, 110, 139, 140, 185, 188, 196, 197, 216, 218, 229, 233–238, 240, 241, 246, 249, 250, 262–265, 295, 305, 341, 345, 346

MFA	Microscopie à Force Atomique	10, 13, 14, 27, 28, 36, 38, 40–43, 45, 132–134, 136, 137, 140, 141, 150, 152–157, 287, 304
NaYF4 Yb Er	Les composés à base d'Ytterbium (Yb) et d'erbium (Er) codopés d'ion fluorure d'yttrium (Y) sont les luminophores les plus efficaces pour convertir un rayonnement infrarouge en rayonnement visible [**Yi_2004**]	7, 8, 10
Ni	Nickel	37, 89, 94, 96, 97, 109
OY	L'oleylamine est un ligand organique de formule $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_8 - NH_2$	184, 193, 233, 234, 272, 275

OTS	L'octadecyltrichlorosilane est un composé organométallique de formule chimique : $Cl_3Si-(CH_2)_{17}-CH_3$	34, 37, 42, 169–172, 174, 304, 323, 347–350
AP	L'acide palmitique est un ligand organique de formule $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	194, 245, 246, 257, 261, 269, 274, 344
PbS	Alliage de plomb et de souffre	10
PbTe	Alliage de plomb et de tellure	10
Pd	Palladium	56
PDMS	Le polydiméthylsiloxane est utilisé pour former un moule ou un tampon, dont on se sert pour reproduire le motif d'une structure nanométrique à la surface d'un matériau. Sa formule chimique est $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ où n est le nombre de monomère $[SiO(CH_3)_2]$ répété	36–39, 43–45, 323, 348
PEG	On appelle polyéthylène glycol ou PEG des polymères polyéthers linéaires de formule $HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2-)_nCH_2-OH$	317, 318

PMMA	Le polyméthacrylate de méthyle (souvent abrégé en PMMA, de l'anglais Polymethyl Methacrylate) est un thermoplastique transparent dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM). Ce polymère est plus connu sous son premier nom commercial de Plexiglas (nom déposé) de formule $[C_5H_8O_2]_n$	41, 45, 129
SAM	Self Assembled Monolayers ou monocouches auto-assemblées	29–38, 40–42, 57, 98, 165, 169–174, 190, 304, 347, 348
SAXS	La diffusion des rayons X aux petits angles (ou Small Angle X-rays Scattering) est une technique expérimentale qui permet d'étudier les propriétés structurelles des matériaux	185
SQuID	Le squid (« superconducting quantum interference device ») est un système électronique qui utilise un anneau supraconducteur dans lequel on a inséré une ou deux petites tranches isolantes. Ce dispositif, basé sur l'effet Josephson qui utilise un sandwich supraconducteur-isolant-supraconducteur et la quantification du flux dans l'anneau, le rend ultra-sensible à tout champ magnétique. Sa sensibilité magnétique est une des meilleures et atteint environ 5×10^{-18} T. Elle permet par exemple de suivre l'activité magnétique d'un cerveau humain en temps réel (magnétoencéphalographie) ou encore de suivre la dynamique de retournement de l'aimantation d'un aimant moléculaire [21]	138, 221, 229, 264, 336

STEM	Microscopie Electronique en Transmission à balayage (ou scanning transmission electron microscopy en anglais) consiste à focaliser le faisceau électronique en une sonde électronique aussi petite que possible et à donner à cette sonde un mouvement de balayage. Cette technique est similaire à celle utilisée en microscopie électronique à balayage, sauf qu'ici le volume d'interaction est beaucoup plus petit, étant donné que l'échantillon est mince.	217, 218
STM	Le microscope à effet tunnel (en anglais, scanning tunneling microscope, STM) utilise un phénomène quantique, l'effet tunnel (voir 2.1.1), pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes.	42, 76
SA	L'acide stéarique est un ligand organique de formule $CH_3 - (CH2)_{16} - COOH$	195, 216–220, 222, 223, 272, 275, 341

THF	Le tetrahydrofurane est un solvant peu polaire aprotique	48, 49, 136, 146, 147, 161, 162, 166, 167, 171, 172, 174, 191, 192, 338, 340
VSM	Le VSM pour (vibrating sample magnetometer en anglais) est une technique de magnétométrie qui consiste à détecter la variation d'induction magnétique, produite par le mouvement oscillant d'un échantillon à travers des bobines de mesure. Plus précisément, on le fait vibrer dans la direction du champ magnétique appliqué à une fréquence f. Le signal induit de cette vibration est mesuré au moyen d'un amplificateur à détection synchrone dont la référence est la fréquence de la vibration de l'échantillon	336
XPS	La spectrométrie photo-électronique X, ou spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique. La méthode était anciennement nommée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique).	219, 220, 272