



HAL
open science

De l'élaboration de nanoparticules ferromagnétiques en alliage FePt à leur organisation médiée par autoassemblage de copolymères à blocs

Thomas Alnasser

► **To cite this version:**

Thomas Alnasser. De l'élaboration de nanoparticules ferromagnétiques en alliage FePt à leur organisation médiée par autoassemblage de copolymères à blocs. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14871 . tel-00969035

HAL Id: tel-00969035

<https://theses.hal.science/tel-00969035v1>

Submitted on 2 Apr 2014

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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1



ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Thomas ALNASSER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

De l'élaboration de nanoparticules ferromagnétiques en alliage FePt à leur organisation médiée par autoassemblage de copolymères à blocs.

Directeurs de thèse : Graziella Goglio, Stéphane Mornet

Soutenue le 21 octobre 2013

Après avis favorable de:

Mme. C. AMIENS, Professeur, Université Paul Sabatier, LCC, Toulouse

Mme. S. BEGIN-COLIN, Professeur, Université de Strasbourg, IPCMS, Strasbourg

Devant la commission d'examen formée de:

M. M. MAGLIONE, Directeur de Recherche, CNRS, ICMCB, Bordeaux

Mme. C. AMIENS, Professeur, Université Paul Sabatier, LCC, Toulouse

Mme. S. BEGIN-COLIN, Professeur, Université de Strasbourg, IPCMS, Strasbourg

M. E. DUGUET, Professeur, Université de Bordeaux I, ICMCB, Bordeaux

M. G. FLEURY, Maitre de Conférences, Université de Bordeaux I, LCPO, Bordeaux

Mme. G. GOGLIO, Maitre de Conférences, Université de Bordeaux I, ICMCB, Bordeaux

M. F. GRASSET, Maitre de Conférences, Université de Rennes I, SPM, Rennes

M. S. MORNET, Chargé de Recherche, CNRS, ICMCB, Bordeaux

Président

Rapporteurs

Examineurs

Les travaux présentés au cours de cette thèse ont été réalisés au sein de l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB). De ce fait, je tiens tout d'abord à remercier M. Mario Maglione, directeur de cet institut, pour m'avoir accueilli au cours de ces trois années et permis la concrétisation de mes recherches. J'adresse également mes remerciements à mes rapporteurs et examinateurs de thèse : Catherine Amiens, Sylvie Begin, Fabien Grasset, Guillaume Fleury et Etienne Duguet qui ont accepté de juger et d'évaluer mon travail.

Tout naturellement, je tiens également à remercier mes directeurs de thèse Mme. Graziella Goglio et M. Stéphane Mornet ainsi que M. Etienne Duguet, directeur du groupe V de l'ICMCB (Chimie des nanomatériaux). Leurs fortes compétences dans les divers domaines de recherches abordés au cours de cette thèse ainsi que leurs suivis réguliers tout au long de ces trois ans m'ont permis de faire grandir mon esprit scientifique. Je tiens également à les remercier pour m'avoir permis de participer à plusieurs reprises à des congrès scientifiques et écoles d'été, lieux de rencontres avec des chercheurs d'horizons et de cultures bien différents mais ayant en commun un même langage universel. On y mange également très bien.

Je tiens par ailleurs à adresser mes sincères remerciements à nos collaborateurs du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), M. Georges Hadziioannou, M. Guillaume Fleury et M. Karim Aissou, sans qui rien n'aurait été possible. Je remercie également toutes les personnes qui m'ont permis de mener à bien les multiples caractérisations au cours de cette thèse : E. Lebraud et S. Pechev (DRX), E. Durand et D. Denux (ATG), S. Gomez et J. Majimel (MEB et MET/ EDX), L. Etienne (ICP-OES), C. Labrugère (XPS), O. Toulemonde et O. Nguyen (SQUID), J-L. Bobet (BET), A. Fargues (DRIFT), A. Wattiaux (Spectroscopie Mössbauer). Enfin, j'adresse une pensée à M. Brice Basly (alias le *Post-Doc du grenier*) qui a assuré un rôle essentiel en formant un lien entre nos deux entités tout en mettant un point d'honneur à faire disparaître les gâteaux préparés par Mlle. Nathaly Ruiz, qui restera, quoiqu'il arrive, ma toute première étudiante.

Il existe plusieurs façons d'envisager et de concevoir le cheminement que nous réalisons chacun au cours de nos thèses: l'aboutissement d'un cycle d'étude, un parcours de recherche et de réflexion scientifique, une aventure humaine bien plus limitée dans sa durée qu'elle ne l'est par la richesse de ses rencontres. Dès lors, salutations à tous les membres et ex-membres du groupe V de l'ICMCB qui m'auront laissé, par leurs grands apports ou leurs petits quelque choses, de beaux souvenirs. Parmi ces membres, me viens une pensée spéciale aux Post-Doc, étudiants et aux membres de l'ADOC avec qui j'ai partagé le même quotidien au labo: Filou, Madhu, Solange, Aurélie, Hakim, Brice, Nora, David, Stéphanie, Quentin, Isa, Alexis, Hélène, Anthony, Manu, Isadora, Laurent, Christophe, Gilles, Baptiste, Cynthia, Véronica, Laetitia, Cyril, Pascal.

Enfin, j'adresse un dernier remerciement à mes sponsors : le café « Commerce équitable », le pub « Le Central », la « boulangerie rouge », les produits antillais tels que la banane, *etc* ; sponsors sans qui, rien n'aurait été possible...

Pardon pour tous ceux que j'ai pu oublier et bonne lecture bien sur.

Introduction generale	1
Chapitre 1	7
<i>Les nanoparticules de fer-platine pour le stockage magnétique de l'information : état de l'art</i>	
Introduction	9
I. Application des nanoparticules magnétiques à l'optimisation du stockage de l'information	9
I.1. Le disque dur : principe, évolution, challenges.....	10
I.1.1. Histoire du disque dur.....	10
I.1.2. Principe de fonctionnement du disque dur	12
I.1.3. Problématique de miniaturisation du stockage de l'information	14
I.1.4. Conclusion	18
I.2. Propriétés magnétiques des nanoparticules.....	19
I.2.1. Du ferromagnétisme au superparamagnétisme.....	19
I.2.2. Influence des effets d'anisotropie	22
I.3. Sélection d'un matériau pour le stockage magnétique ultra haute densité	23
II. Sur l'élaboration de nanoparticules de FePt	25
II.1. Etude du système binaire FePt.....	25
II.1.1. Structures cristallographiques de l'alliage FePt	25
II.1.2. Propriétés magnétiques de l'alliage FePt-L1 ₀	28
II.1.3. Conclusion	29
II.2. Etat de l'art sur les voies de synthèse de la variété γ	30
II.2.1. Synthèse par thermolyse.....	30
II.2.2. Synthèse par voie Polyol	34
II.2.3. Synthèse par voie solvothermale.....	36
II.2.4. Conclusion	37
II.3. Contrôle de la composition chimique et de la taille des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse	38
II.3.1. Contrôle de la composition chimique des nanoparticules de FePt	38
II.3.2. Contrôle du diamètre des nanoparticules de FePt.....	40
II.3.3. Conclusion	44
III. Vers l'obtention de la phase ordonnée L1₀	44
III.1. Principe et intérêt du recuit	44
III.2. Limitation de la coalescence des nanoparticules.....	46
III.2.1. Description des différentes stratégies	46
III.2.2. Dispersion des nanoparticules de FePt dans une matrice.....	47
III.2.3. Encapsulation par une écorce stable d'oxyde	48
III.2.4. Conclusion	52
Conclusion	53

Chapitre 2 55

Synthèse contrôlée de nanoparticules FePt- γ et transition vers la phase L1₀

Introduction57

I. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de Fe_xPt_{1-x}- γ de composition chimique et de taille contrôlées57

I.1. Protocole de synthèse de nanoparticules de Fe_xPt_{1-x}- γ par décomposition de précurseurs organométalliques 58

I.1.1. Description du protocole de référence..... 58

I.1.2. Modification du protocole de référence en vue de contrôler le diamètre des nanoparticules..... 59

I.2. Caractérisations des nanoparticules de FePt 60

I.2.1. Caractérisations morphologiques et structurales 60

I.2.2. Caractérisation de la composition chimique des nanoparticules..... 64

I.2.3. Ajustement de la composition chimique des nanoparticules 76

I.2.4. Caractérisation physico-chimique de la surface des nanoparticules modifiée par des ligands 77

I.2.5. Caractérisations des propriétés magnétiques 83

I.2.6. Conclusion 85

II. Transition vers la phase ordonnée L1₀ par recuit protégé dans une matrice de NaCl.....86

II.1 Limitation de la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit 86

II.1.1. Mise en forme et caractérisation de la matrice de NaCl 86

II.1.2. Etude de l'influence du ratio NaCl/FePt sur la taille et les propriétés structurales des nanoparticules de FePt recuites..... 88

II.1.3. Procédure de dispersion et de recuit des nanoparticules de FePt- γ dans une matrice de NaCl..... 88

II.1.4. Caractérisation de la composition chimique des nanoparticules FePt-L1₀ 92

II.1.5. Caractérisations magnétiques des nanoparticules FePt-L1₀ 93

II.1.6. Conclusion 96

II.2. Redispersion des nanoparticules FePt-L1₀ à l'issue du recuit dans une matrice de NaCl.....96

Conclusion99

Chapitre 3 101

Vers la stabilisation colloïdale de nanoparticules de FePt ayant transité vers la phase L1₀

Introduction103

I. Transition $\gamma \rightarrow L1_0$ induite par recuit protégé dans des écorces de SiO₂103

I.1. Synthèse de nanoparticules FePt- γ @SiO₂ mono-cœurs en micro-émulsion inverse 104

I.1.1. Mécanisme de synthèse en micro-émulsion inverse..... 104

I.1.2. Protocole de synthèse.....	105
I.1.3. Encapsulation de nanoparticules FePt- γ de différents diamètres.....	106
I.1.4. Conclusion	108
I.2. Caractérisation des nanoparticules de FePt après recuit	109
I.2.1. Protocole de dissolution des écorces de silice	109
I.2.2. Caractérisations morphologiques et structurales	111
I.2.3. Caractérisations magnétiques	114
I.2.4. Conclusion	115
I.3. Optimisation de la transition vers la phase L1 ₀ lors du recuit	115
I.3.1. Influence de la température de recuit.....	115
I.3.2. Influence de la durée du recuit.....	122
I.3.3. Synthèse d'une seconde écorce de silice par voie Sol-Gel	123
I.3.4. Conclusion	130
II. Transition $\gamma \rightarrow L1_0$ induite par un recuit protégé en ecorce de MgO.....	131
II.1.Synthèse de nanoparticules de FePt- γ @MgO par thermolyse.....	131
II.1.1. Protocole de synthèse.....	131
II.1.2. Caractérisations structurales et morphologiques	132
II.1.3.Conclusion.....	134
II.2. Récupération et caractérisations des nanoparticules de FePt-L1 ₀ après recuit.....	134
II.2.1. Recuit des nanoparticules FePt@MgO et dissolution des écorces	134
II.2.2. Caractérisations morphologiques et structurales.....	138
II.2.3. Caractérisations magnétiques	142
II.2.4. Etude par spectroscopie Mössbauer des nanoparticules de FePt- γ et FePt-L1 ₀ @MgO	143
II.2.5. Conclusion	147
Conclusion	148
Chapitre 4	149
<i>Organisation de nanoparticules FePt-L1₀ médiée par auto-assemblage de macromolécules copolymères a blocs</i>	
Introduction	151
I. Prérequis nécessaires à l'étude de l'auto-assemblage de nanoparticules dans des films copolymères	151
I.1. Description phénoménologique de l'auto-organisation supramoléculaire des macromolécules copolymères diblocs	152
I.2. Auto-assemblage de films hybrides à partir d'une encre de nanoparticules/macromolécules CPBs.....	154
I.2.1. Description de la stratégie d'organisation des nanoparticules	154
I.2.2. Paramètres influençant l'incorporation des nanoparticules	154
I.2.3. Modification de la morphologie des films CPBs en présence de nanoparticules.....	156

I.3. Définition des paramètres expérimentaux pour l'organisation des nanoparticules FePt-L1 ₀	157
I.3.1. Choix des macromolécules copolymères à blocs.....	157
I.3.2. Estimation de la fraction massique optimale en nanoparticules	158
I.3.3. Choix des greffons en surface des nanoparticules FePt-L1 ₀	158
I.3.4. Conditions d'élaboration des films hybrides	159
I.3.5. Bilan des paramètres expérimentaux retenus.....	159
II. Localisation de nanoparticules FePt-L1₀ au sein de la phase cylindrique de films minces de PS-b-POE	160
II.1. Formulation des encres magnétiques.....	161
II.1.1. Modification de surface des nanoparticules FePt-L1 ₀	161
II.1.2. Stabilisation colloïdale des nanoparticules en présence de macromolécules PS-b- POE	157
II.1.3. Conclusion	167
II.2. Essais préliminaires d'organisation de nanoparticules FePt-L1 ₀ au sein de films PS-b-POE	167
II.2.1. Elaboration des films hybrides FePt-L1 ₀ /PS-b-POE.....	167
II.2.2. Caractérisation des films hybrides FePt-L1 ₀ /PS-b-POE.....	168
II.2.3. Conclusion	173
CONCLUSION.....	174
CONCLUSION GENERALE.....	177
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	183
TABLE DES FIGURES.....	203
LISTE DES TABLEAUX	213
LISTE DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	217
ANNEXES.....	221
Annexe A.....	223
Annexe B.....	224
Annexe C.....	225
Annexe D.....	227
Annexe E	229

Introduction générale

Les nanoparticules magnétiques font l'objet de nombreuses recherches en raison de la diversité de leurs champs d'application, que ce soit dans le domaine des biotechnologies, de la médecine (agents de contraste en IRM, médiateurs pour l'hyperthermie magnétique, vecteurs de médicaments) ou du stockage magnétique de données (disque dur).

Concernant cette dernière application, le challenge majeur auquel peut permettre de répondre l'utilisation de nanoparticules magnétiques réside dans l'augmentation de la capacité de stockage des disques durs. Celle-ci impose de diminuer la taille du support de l'information passant de l'échelle du micromètre à celle du nanomètre. Le support de l'information tend lui-même à évoluer, passant de matériaux magnétiques continus à des médias discrets composés de « plots » magnétiques organisés et isolés les uns des autres et dans lesquels chaque « plots » est porteur d'un bit d'information. Dans le cas de médias discrets, cette miniaturisation consiste alors à diminuer la taille de chaque plot magnétique. L'objectif est alors d'aller vers une nouvelle génération de disques durs capables d'atteindre des capacités de stockage au-delà de 1Tbit/in².

A l'heure actuelle, les techniques de nanolithographie permettant de structurer ces assemblées organisées de plots magnétiques rencontrent des limites de résolution à des échelles de quelques dizaines de nanomètres. De plus, pour que la technologie des médias discrets soit implantée à l'échelle industrielle, la réalisation d'une assemblée de nanoparticules structurée sur de larges surfaces à haut rendement et à bas coût doit être possible. Dans ce contexte, les propriétés d'auto-assemblage supramoléculaire de macromolécules copolymères à blocs (CPBs) s'avèrent particulièrement prometteuses en vue de guider la formation d'un réseau de nanoparticules sur de longues distances et avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

L'organisation optimale du réseau de bits d'information et l'homogénéité des propriétés magnétiques d'un bit à l'autre nécessitent l'utilisation de nanoparticules de petites dimensions (proche du nanomètre), de tailles et de morphologies contrôlées. Outre le choix fondamental de la voie de synthèse utilisée qui impactera sur la maîtrise de chacun de ces critères, l'effet de superparamagnétisme¹ inhérent aux très petites tailles constitue une limite physique inférieure néfaste à la pérennité de l'information et la réalisation de médias magnétiques à de ultra hautes densités et devra être pris en compte dans la sélection des matériaux. Ainsi, la capacité de conserver une aimantation stable à des dimensions les plus réduites possibles nécessite le choix d'un matériau présentant une forte constante d'anisotropie magnétocristalline (K_u). Parmi les différents matériaux recensés dans la littérature, l'alliage de FePt, dans la phase quadratique « chimiquement » ordonnée L1₀, présente une valeur de K_u particulièrement élevée ($K_u \approx 7.10^6 \text{ J.m}^{-3}$) garantissant une stabilité de l'aimantation de chaque bit, à température ambiante, jusqu'à des diamètres de nanoparticules de l'ordre de 3,6 nm².

Les travaux réalisés au cours de cette thèse répondent au besoin d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, UPR 9048 UBI/CNRS), le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, UMR 5629

UBI/CNRS), ARKEMA et le CEA LETI et s'inscrivent dans le cadre de l'ANR MAGNIPHICO (« MAGNetic storage media and lithograPHic processes based on block-Copolymer self-assembly ») visant à étudier la faisabilité de l'organisation de nanoparticules de FePt ferromagnétiques médiée par l'autoassemblage de copolymères à blocs pour la réalisation de médias magnétiques discrets. Les étapes de synthèse et de caractérisation des nanoparticules FePt- γ et FePt-L1₀ seront réalisées au sein de l'ICMCB, institut possédant à la fois une expertise en termes de synthèse de nanoparticules, d'étude des propriétés structurales et magnétiques des matériaux et de physico-chimie. Les travaux sur la phase d'autoassemblage seront réalisés en partenariat avec le LCPO, laboratoire présentant de larges compétences en termes de synthèse et de physico-chimie des polymères et d'ARKEMA, industrie spécialisée dans la synthèse de polymères, qui fournira les macromolécules copolymères à blocs. Enfin, la collaboration avec le CEA-LETI a lieu parallèlement aux travaux réalisés au cours de cette thèse et vise à la réalisation de substrats nanolithographiés sur lequel seront organisées les encres composites nanoparticules/copolymères à blocs.

Au sein de cette collaboration, cette thèse devra satisfaire aux objectifs suivants :

- 1) Synthétiser des nanoparticules de FePt de taille et de composition chimique contrôlées et ayant transité de la variété γ vers L1₀ afin de garantir des propriétés ferromagnétiques fortes à température ambiante. La voie de synthèse retenue devra de surcroît permettre l'obtention de nanoparticules monodisperses de taille contrôlée afin d'accéder à des propriétés magnétiques homogènes sur l'ensemble d'un lot de nanoparticules
- 2) Stabiliser colloïdalement les nanoparticules de FePt-L1₀ et formuler des encres composites nanoparticules magnétiques/copolymères à blocs destinées à être déposées sur un substrat en vue d'accéder à des systèmes organisés
- 3) Vérifier si les nanoparticules de FePt-L1₀ modifiées en surface peuvent être localisées sélectivement au sein d'un film auto-assemblé de macromolécules copolymères à blocs (CPBs), première étape vers la réalisation d'un réseau de nanoparticules ferromagnétiques sur un substrat (futur média discret).

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres :

- ❖ Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art au cours duquel seront présentés le principe de fonctionnement des disques durs, les limitations actuelles des médias magnétiques et les solutions envisageables afin d'atteindre des densités de stockage supérieures à 1 Tbit/in². Afin de satisfaire à nos objectifs, nous identifierons parmi les multiples voies de synthèse présentées dans la littérature depuis une dizaine

d'années, un protocole permettant l'obtention de nanoparticules de FePt- γ monodisperses, de composition chimique et de taille contrôlées. Par la suite, les méthodes de transition de la variété γ vers $L1_0$ seront étudiées et nous identifierons les voies les plus prometteuses.

- ❖ Dans le second chapitre, la synthèse des nanoparticules de FePt- γ de taille et de composition contrôlées par thermolyse de précurseurs organométallique sera décrite. Nous chercherons à étudier la microstructure des nanoparticules (hétérogénéité de composition en fer et platine au sein de chaque nanoparticule, présence d'une éventuelle couche d'oxyde de fer en surface, *etc*) et la couche de ligands de surface des nanoparticules, à l'origine de leur stabilité colloïdale. Par la suite, nous présenterons nos travaux sur la transition de la variété γ vers $L1_0$ par recuit protégé en matrice de NaCl pour différents diamètres de nanoparticules. Les leviers permettant de transiter très majoritairement vers la variété $L1_0$ tout en minimisant la coalescence des nanoparticules seront identifiés.
- ❖ Le troisième chapitre sera consacré à l'étude et l'optimisation de protocoles de recuits basés sur l'encapsulation de nanoparticules de FePt- γ par une écorce d'oxyde. Le taux de transition $\gamma \rightarrow L1_0$ sera optimisé tout en minimisant la coalescence des nanoparticules de FePt. Une fois les écorces dissoutes, les nanoparticules FePt- $L1_0$ seront redispersées et stabilisées dans un solvant.
- ❖ Enfin, dans un quatrième chapitre, une solution colloïdale de nanoparticules de FePt- $L1_0$ en présence de chaînes de copolymères à blocs (CPBs) sera formulée. Par la suite, cette dispersion sera déposée sur un substrat et des essais préliminaires d'élaboration de films composites nanoparticules/CPBs organisés seront réalisés. L'objectif principal de ce chapitre sera de valider le protocole d'élaboration de ces films et de démontrer la faisabilité de la localisation sélective des nanoparticules de FePt au sein de l'une des phases du film copolymère.

Chapitre 1

**Les nanoparticules de fer-platine pour le
stockage magnétique de l'information :
État de l'art**

Introduction

Ce chapitre vise à situer ce sujet de thèse dans le contexte plus général du stockage magnétique de l'information à ultra-haute densité. A l'heure actuelle, l'augmentation de la capacité de stockage des disques durs repose sur une diminution de la taille du support de l'information. L'élaboration de médias discrets constitués d'une assemblée organisée de nanoparticules magnétiques formant chacune un bit d'information permettrait d'accroître les capacités de stockage au-delà de 1Tbit/in². Notre stratégie consiste alors à maîtriser l'élaboration de ces bits d'information de morphologie contrôlée, puis la formulation d'encre composites de nanoparticules magnétiques/copolymères à blocs afin d'accéder à une organisation de ces nanoparticules à grande échelle au sein de films minces.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une brève description du disque dur et à son évolution au cours du temps puis nous discuterons des contraintes imposées par la miniaturisation du matériau. L'accent sera mis sur l'élaboration de médias discrets à partir de nanoparticules ferromagnétiques. Nous décrirons les origines du superparamagnétisme et la notion de taille critique pour un matériau donné (à composition et structure définies). Les propriétés magnétiques des nano-objets seront discutées à la lueur des effets d'anisotropie et de taille. Afin de remédier à l'effet de superparamagnétisme apparaissant à des tailles des nanoparticules proches du nanomètre, il s'avère essentiel d'identifier des matériaux présentant une constante d'anisotropie magnétocristalline la plus élevée possible. Ainsi, dans la perspective des médias discrets, les matériaux susceptibles de satisfaire au cahier des charges du stockage de l'information seront présentés, mettant alors en exergue les fortes potentialités de l'alliage FePt.

Dans une seconde partie, après avoir plus précisément décrit le système FePt et insisté notamment sur la nécessité d'accéder *in fine* à la variété polymorphique L1₀, un état de l'art sur les différentes voies de synthèse de nanoparticules de FePt sera proposé. Celles-ci seront discutées au regard des paramètres principaux influant sur les critères géométriques (taille, morphologie), chimiques (composition de l'alliage) et magnétiques des nanoparticules. Enfin, au cours d'une troisième partie, nous expliquerons la nécessité de procéder à un traitement thermique afin d'induire la transition structurale $\gamma(\text{Fe,Pt}) \rightarrow \text{L1}_0$. Cette étape de recuit induisant une forte coalescence des nanoparticules, nous présenterons et comparerons les solutions développées pour pallier ce problème.

I. Application des nanoparticules magnétiques à l'optimisation du stockage de l'information

Les méthodes de stockage de l'information ont fortement évolué au fil du temps et reposent sur des technologies de plus en plus complexes. De l'invention de l'imprimerie

en passant par les systèmes de microfiches jusqu'aux technologies de mémoires électroniques, il apparaît clairement que les supports de l'information n'ont eu de cesse d'être miniaturisés alors que les densités de stockage de l'information s'accroissaient.

Les différents types de support de l'information se différencient par leur nature, par leur utilisation et le besoin auquel ils répondent (fréquence d'utilisation, besoin capacitaire, etc). On distingue ainsi deux principales catégories de systèmes de stockage de l'information :

- les médias de stockage de masse, permettant de stocker une quantité importante d'information de manière pérenne. Les premiers exemples de ce type de support sont les cartes et rubans perforés (employés lors des premières heures de l'informatique) puis viennent ensuite les supports d'enregistrement magnétique tels que la bande magnétique, la disquette et enfin le disque dur, largement répandu à l'heure actuelle. Enfin, on distingue les supports optiques tels que les disques compacts (CD, CD-R, CD-RW), le DVD et le Blu-ray.

- Les médias de stockage à accès rapide, plus récents, issus des technologies de la microélectronique et utilisés en informatique afin de faciliter le traitement des informations. On distingue les systèmes de mémoire vive RAM (Random Access Memory) ou de mémoire morte ROM (Read-Only Memory) et enfin les mémoires de type EPROM et EEPROM (mémoire morte réinscriptible) à l'origine des mémoires flashs utilisées dans les clés USB.

Bien que n'étant pas aussi rapide et compact que les supports de type mémoires flash, le disque dur présente des avantages majeurs le rendant incontournable dans le stockage en masse d'informations. En effet, cette technologie demeure très fiable et a la capacité de stocker de grandes quantités d'informations dans un faible espace. De plus, ces supports de l'information sont peu coûteux avec un prix des systèmes HDD (Hard Disk Drive) dix fois inférieur à celui des systèmes DRAM ou de mémoire Flash^{3,4} en raison de l'optimisation des méthodes de production et des gains d'espace générés par leur miniaturisations.

I.1. Le disque dur : principe, évolution, challenges

I.1.1. Histoire du disque dur

Le premier modèle de disque dur fut créé par l'entreprise IBM en 1956⁵. Le RAMAC 305 (*Random Access Method of Accounting and Control*) était constitué de 50 disques magnétiques de 61 cm de diamètre (lui conférant une capacité totale de cinq millions de caractères) et de deux têtes de lecture/écriture fixes. En 1961 apparaît le disque dur commercial « *IBM 1301 Disk Storage* » inaugurant le design des disques durs actuels. Ce disque dur est constitué de modules comprenant chacun 20 plateaux (28 Mo de stockage

par module) superposés sur un axe et sur lequel sont fixées des têtes de lecture/écriture effleurant la surface des plateaux séparés par un coussin d'air. Pour des raisons de commodités et d'amélioration des vitesses d'accès à l'information, sont mis au point au début des années 1970 des disques durs à plateaux fixes (modèle Winchester) et à têtes de lectures mobiles (HP-7900A). Entre les années 1970 et 1990, ce type de disque dur, rendu de plus en plus performant, va progressivement remplacer les systèmes de sauvegardes par tambours et bandes magnétiques.

A partir des années 1980, l'utilisation des disques durs se généralise au sein de nombreux appareils électroniques (caméscopes, ordinateurs domestiques, etc). L'année 1998 voit la commercialisation par IBM du premier disque dur atteignant 25 Gigaoctet (Deskstar 25 GP). Enfin depuis 2007, des capacités de stockage dépassant le Téraoctet (Hitachi, WesternDigital ou Seagate) ont été atteintes.

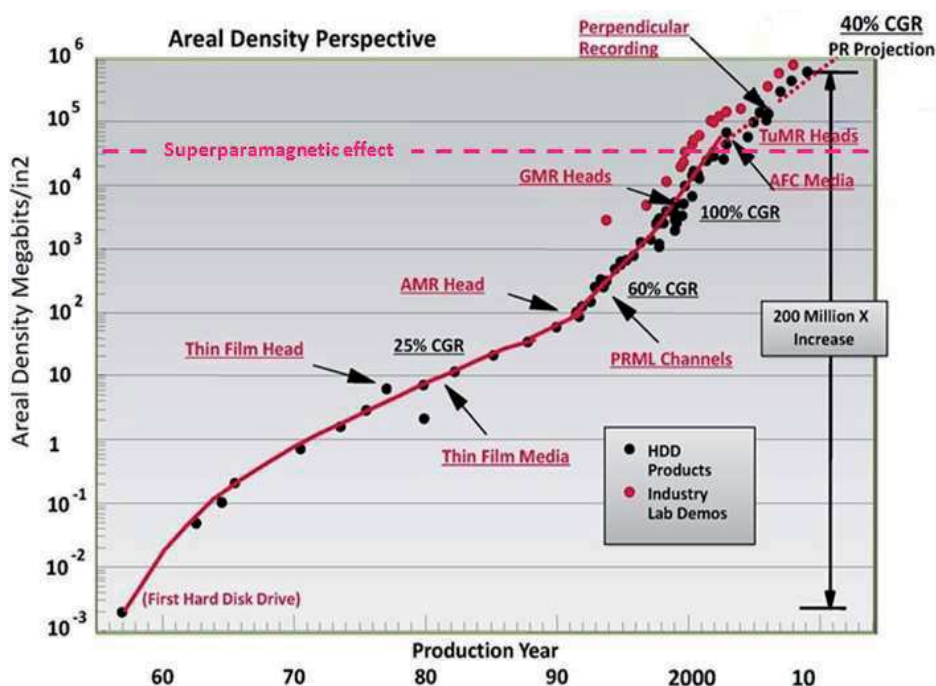


Figure I.1: Graphique représentant l'évolution de la densité de stockage des disques durs (source WesternDigital, 2010).

L'optimisation de la capacité de stockage des disques durs (multipliée par un facteur 200 millions en 50 ans)⁵ est une conséquence directe d'une série d'avancées technologiques réalisées sur les différents composants (voir Figure I.1). Ces optimisations ont également engendré une diminution considérable de la masse des systèmes HDD, passant de \approx 1 tonne pour le RAMAC 305 à quelques grammes pour les modèles les plus récents⁶ ; de plus, le temps moyen d'accès à l'information a lui aussi été réduit, passant de 100 millisecondes à quelques millisecondes pour les disques durs les plus performants. Jusqu'à la fin des années 90, l'augmentation de la densité de stockage d'information résultait principalement des progrès réalisés dans la conception des têtes de lecture (par exemple, le passage de la magnétorésistance à la magnétorésistance géante). Les innovations les plus récentes dans ce domaine se sont davantage axées sur la nature du média et de l'enregistrement avec en

particulier le passage d'un système d'écriture longitudinal à perpendiculaire (voir figure I.1). Ces technologies seront décrites plus en détail au cours de cette partie.

I.1.2. Principe de fonctionnement du disque dur

Un disque dur est constitué d'un support d'enregistrement d'information (disque magnétique) autour duquel sont intégrés des systèmes d'écriture, d'effacement et de lecture (tête de lecture/écriture) des données⁷ (voir Figure I.2). La rotation du disque magnétique autour de son axe ainsi que le mouvement du bras (actionneur) supportant la tête de lecture/écriture sont assurés par des moteurs. Enfin, une interface permet la connexion et le transfert d'information avec un système informatique (ordinateur).

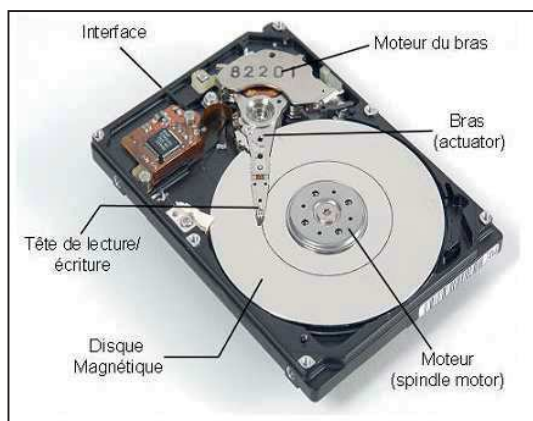


Figure I.2: Schéma illustrant les différentes parties d'un disque dur.

Dans ce type de système, les données sont stockées dans un matériau présentant un comportement de type ferromagnétique, c'est-à-dire possédant une aimantation non-nulle même en l'absence d'un champ magnétique extérieur (aimantation rémanente). Ce matériau magnétique, déposé en couche mince, est constitué de nombreux domaines magnétiques d'épaisseur, de largeur et de longueur précisément définies. Chaque domaine possède un moment magnétique global orientable et reconnaissable par la tête de lecture/écriture. Cette tête de lecture est constituée, d'une part, d'un aimant permettant d'orienter le champ magnétique des domaines et, d'autre part, d'une partie sensible aux changements d'aimantation entre deux domaines. C'est cette dernière partie qui permet la lecture de l'information (bit) stockée sous forme magnétique.

Ce support magnétique de l'information a évolué en raison de la miniaturisation des systèmes, passant d'un matériau continu constitué d'une couche épaisse (CoCrPtTaB par exemple) à un matériau fait de couches minces granulaires où chaque domaine est constitué d'une centaine de grains ferromagnétiques (voir Figure I.3)⁸. Le regroupement de nombreux grains dans un même domaine permet de compenser la forte dispersion statistique de leurs tailles et donc de leurs propriétés magnétiques et permet également d'accroître les moments magnétiques mesurés (rapport signal sur bruit amplifié)⁸.

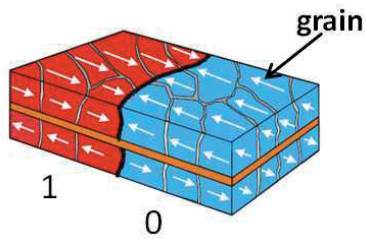


Figure I.3: Schéma représentant la disposition des domaines magnétiques en couche mince granulaire (1 bit \approx 100 grains, taille d'un grain \approx 10 nm) dans un système d'enregistrement dit longitudinal

Concernant la lecture et l'enregistrement de l'information, nous distinguons actuellement deux procédés distincts employés dans les disques durs : l'enregistrement de type longitudinal et l'enregistrement de type perpendiculaire (Voir Figure I.4). L'enregistrement de type longitudinal est le premier système utilisé et tire son nom de la disposition des domaines magnétiques orientés selon le plan du disque (Voir Figures I.3 et I.4). Dans le cas de l'enregistrement perpendiculaire, les domaines magnétiques sont orientés perpendiculairement au substrat, permettant de minimiser l'espace occupé par les bits d'information au sein de la couche mince granulaire. Ces bits d'information sont séparés entre eux par des zones de transition dont l'épaisseur est d'une dizaine de nanomètres pour les disques durs les plus récents. Contrairement aux médias longitudinaux, les lignes de champ magnétiques vont être émises au niveau de l'étroit sabot de la tête d'écriture puis vont traverser les domaines magnétiques et une couche inférieure magnétiquement douce avant d'être collectées par un sabot de plus grande largeur.

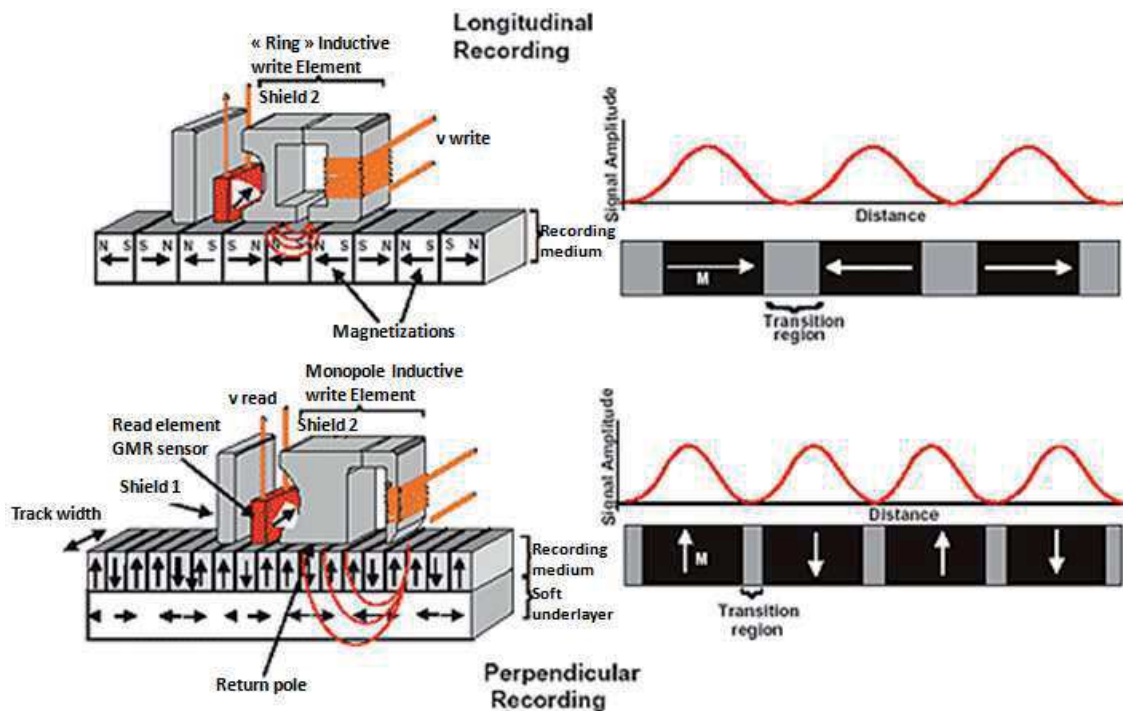
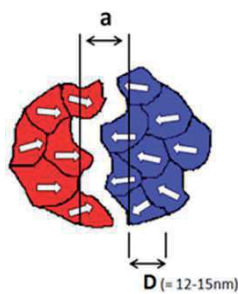


Figure I.4: Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'enregistrement magnétique longitudinal et perpendiculaire⁴.

Plus encore que le simple gain d'espace procuré par l'arrangement des domaines magnétiques, le mode d'enregistrement perpendiculaire a permis l'accroissement récent des capacités de stockage des disques durs. Ainsi, tandis que les densités accessibles pour

l'enregistrement longitudinal se limitent à $\approx 100 \text{ Gb/in}^2$, l'enregistrement perpendiculaire permet d'atteindre des densités de stockages proches de 1 Tbit/in^2 et devrait conduire à des capacités proches de 10 Tbit/in^2 dans les années à venir.

Le principal avantage de l'enregistrement perpendiculaire est qu'il permet d'accéder à des dimensions limites des grains magnétiques plus faibles qu'en mode longitudinal. Ainsi, dans le cas de l'enregistrement longitudinal, les domaines magnétiques ne peuvent excéder une taille minimale en dessous de laquelle la transition entre domaines voisins devient indétectable par la tête de lecture (Voir Figure 1.5)^{9,10,11}. Cette limite (a) est reliée à la taille D des grains des domaines et au paramètre de Williams-Comstock a_{wc} (voir équation ci-dessous)¹².



$$a \cong \sqrt{0.35 \cdot a_{wc}^2 + \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

$$a_{wc} = \sqrt{\frac{Mr \cdot h \cdot (d + \frac{h}{2})}{\pi \cdot H_c}}$$

Figure 1.5: Schéma d'une zone de transition séparant deux domaines magnétiques dans le cas de médias granulaires longitudinaux.

avec h l'épaisseur de la couche magnétique, $d+h/2$ la « hauteur de vol » (distance entre la tête et la surface du support), H_c le champ coercitif du matériau et Mr son aimantation rémanente (par unité de volume). D'après ces équations, nous constatons que la distance de transition « a » augmente avec le paramètre a_{wc} pour une taille de grain D donnée. Une diminution de la largeur de transition peut ainsi être obtenue par une réduction de la hauteur de vol. A l'heure actuelle, les distances de vol atteintes sont déjà très réduites (de l'ordre de 10 nm) et leur réduction pourrait entraîner des problèmes de frottements et d'usure. Il est également possible de réduire l'aimantation par unité de surface ($Mr \cdot h$) mais cela est limité par la sensibilité des têtes de lecture. Enfin, la solution la plus réalisable consiste à employer des matériaux de forte anisotropie magnétocristalline (CoPt, FePt, FePd, etc) afin d'augmenter la valeur du champ coercitif H_c de la couche mince à la condition de rester à des valeurs inférieures à celles du champ magnétique de la tête d'écriture.

I.1.3. Problématique de miniaturisation du stockage de l'information

Le nombre important de grains par domaine (de l'ordre d'une centaine) est essentiel afin de contrebalancer, par effet de moyenne, les variations de leurs propriétés magnétiques, de leur composition chimique ou bien l'orientation de leurs axes d'anisotropie. Une solution permettant de réduire la densité de stockage consisterait à circonscrire chaque bit d'information à un seul et unique grain, passant ainsi d'un média continu à un média discret. Celui-ci est composé d'une assemblée organisée de plots magnétiques (bits) séparés et isolés de leurs voisins directs. Afin d'atteindre des densités de stockages record, il est

alors nécessaire de mettre en œuvre des stratégies visant à obtenir ces systèmes organisés à des échelles inférieures à la dizaine de nanomètre.

a. Limitation physique à la miniaturisation du support de l'information

L'augmentation constante des densités de données devrait aboutir, dans les années à venir, à la conception de médias dont la densité de stockage atteint plus de 1 Tbit/in². Il s'avère alors nécessaire de réduire les dimensions des bits d'information en diminuant la taille et le nombre de grains. Cependant, la réalisation de médias magnétiques avec des tailles de grains inférieures à une dizaine de nanomètres se heurte alors à des limites physiques qui fixent la densité de stockage accessible pour les technologies actuelles à environ 500 Gbit/in². En effet, à cette échelle apparaît alors un nouveau comportement appelé le superparamagnétisme¹ (voir paragraphe I.2).

Dans le cas de nanoparticules magnétiques monodomaines ayant une seule direction de facile d'aimantation, en dessous d'un diamètre et d'une température critiques, la barrière d'énergie séparant les deux états stables d'aimantation devient inférieure à l'énergie d'agitation thermique. L'aimantation du matériau va alors pouvoir fluctuer sous l'effet de l'agitation thermique, l'empêchant ainsi de conserver l'information magnétique stockée. La particule se comporte alors comme un spin géant dont la direction fluctue aléatoirement. La barrière d'énergie magnétique se définit comme le produit de la constante d'anisotropie effective du matériau (K_{eff} qui tient compte des anisotropies magnétocristalline, de forme et de surface) par le volume de la particule monodomaine (V). L'énergie thermique, quant à elle, est égale au produit $k_B T$ (avec k_B la constante de Boltzmann). Le rapport entre ces deux énergies peut donc être exprimé sous la forme suivante :

$$\frac{E_m}{E_T} = \frac{K_{eff} \cdot V}{k_B \cdot T}$$

Dans l'optique de l'application de telles nanoparticules monodomaines pour le stockage de l'information, le rapport entre la barrière d'énergie magnétique (E_m) et l'énergie thermique (E_T) va être déterminant notamment dans le choix d'un matériau. Parmi les solutions envisageables, un fonctionnement du disque dur à basse température n'est pas adaptable pour des raisons pratiques. L'augmentation du volume des particules va, elle, à l'encontre de l'accroissement de densité recherché. La solution la plus évidente réside donc dans la sélection de matériaux à forte anisotropie magnétocristalline, l'énergie magnétique E_m étant d'autant plus élevée que K_{eff} est grand.

b. Principales voies d'élaboration de médias discrets

Une assemblée organisée de plots magnétiques nanométriques isolés peut être obtenue par gravure du substrat suivi du dépôt du matériau magnétique (voie « top-down ») ou bien encore par création d'une matrice organisée par voie chimique (voie « bottom-up »).

Nanolithographie (voie Top-Down):

La gravure d'un substrat selon un réseau ordonné à des échelles sub-micrométriques peut être obtenue selon diverses techniques de nanolithographie. La gravure par photolithographie est un procédé peu coûteux et rapide utilisé dans l'industrie microélectronique¹³. Sa rapidité repose principalement sur le fait qu'il s'agit d'une technique de gravure parallèle, permettant la gravure simultanée de l'intégralité du motif sur le substrat par l'intermédiaire d'un masque formé au préalable. Cependant, cette technique présente une résolution de gravure se limitant à quelques dizaines de nanomètres en raison des phénomènes de diffraction du faisceau LASER incident apparaissant à ces dimensions et pour les longueurs d'onde utilisées ($\lambda > 150 \text{ nm}$)¹³.

Afin d'atteindre des résolutions de motifs proches du nanomètre, une solution consiste à recourir à des sources de plus faibles longueurs d'onde telles que les photons UV ($\lambda < 150 \text{ nm}$) ou les rayons X ($\lambda < 10 \text{ nm}$)^{13,14,15}. Cependant, la réalisation de masques présentant des motifs de dimension nanométrique s'avère longue et coûteuse car elle repose sur des techniques de lithographie électronique ou ionique¹⁶ de nature séquentielle (le faisceau va graver domaine après domaine sur le support). Cet inconvénient majeur est également manifeste dans le cas des techniques de gravure en champ proche (résolution de l'ordre de 0,1 nm) par contact d'une pointe AFM (Atomic Force Microscopy)¹⁷ ou STM (Scanning Tunneling Microscopy)¹⁸.

L'optimisation des temps de lithographie rend ainsi nécessaire l'emploi exclusif de techniques de gravure parallèles. Parmi les techniques développées ces dernières années nous distinguons la technique dite de nano-impression^{19,20,21} au cours de laquelle un premier réseau (mis en forme par lithographie électronique conventionnelle) servira d'empreinte pour la réalisation en série de réseaux finis dans une résine polymère. Cependant ce procédé engendre des défauts de fabrication (défauts de démoulage²²) et nécessite des traitements préalables de surface du motif d'impression afin de contrôler son affinité avec la résine.

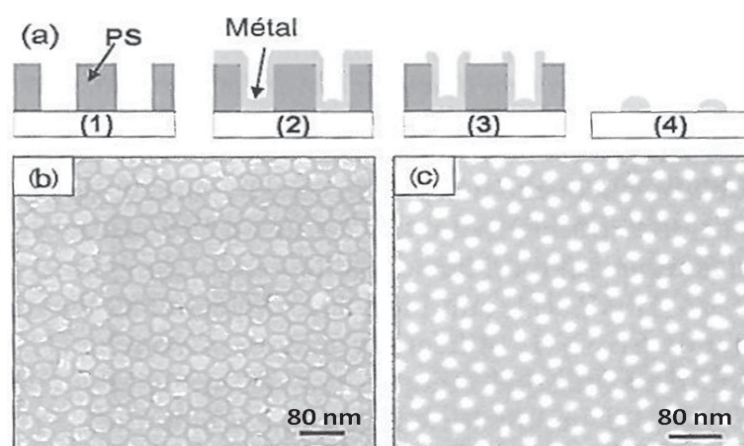


Figure 1.6: a) Schéma de fabrication de plots métalliques par *lift-off* élaborée par Thurn-Albrecht et al.²⁶: (1) formation d'un masque poreux de PS à partir d'un film PS-b-PMMA, (2) dépôt de métal, (3) élimination de l'excédent de métal par plasma Ar (4) élimination du PS par plasma O₂. Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un réseau de plots de b) platine et c) d'or sur un substrat de SiO₂²⁵.

Il s'avère ainsi difficile d'identifier une technique offrant à la fois une bonne résolution et une vitesse de gravure satisfaisante. Dans ce contexte, les propriétés d'auto-assemblage de films minces de macromolécules copolymères à blocs (CPBs) à des échelles nanométriques pourraient enfin permettre de passer outre les limitations actuelles de la nanolithographie.²³ Certains films CPBs (avec des blocs de type polystyrène (PS), polyméthylmethacrylate (PMMA), Polyoxyde d'éthylène (PEO), etc) s'auto-assemblent sur un substrat en formant un réseau hexagonal de cylindres orientés perpendiculairement au substrat. Le diamètre des cylindres et les distances inter-cylindres dépendent de nombreux paramètres (condition de préparation des films, nature chimique et masses molaires des macromolécules CPBs, nature du substrat)²⁴ que nous décrirons plus en détails lors du chapitre IV.

En utilisant ces films auto-assemblés comme masques de dépôt, de nombreux protocoles ont été optimisés afin de permettre la formation d'un réseau organisé de plots métalliques par une technique dite de *lift-off*^{25,26,27,28,29}. Une fois les films CPBs organisés sur le substrat, les domaines cylindriques sont dissous (traitement par irradiation UV, attaque acide, etc) puis une couche métallique va être déposée par évaporation d'une cible de même nature. Par la suite, les couches excédentaires de métal et de macromolécules CPBs peuvent être éliminées par un traitement plasma aboutissant à un réseau hexagonal de plots métalliques de tailles uniformes (voir figure I.6).

Auto assemblage par voie chimique (voie bottom-up):

Des motifs similaires sont obtenus par l'auto-organisation de nanoparticules magnétiques sur un substrat, chacune de ces nanoparticules jouant le rôle d'un bit d'information (Voir figure I.7). Ces nanoparticules sont généralement obtenues par voies chimiques^{30,31,32} et se caractérisent alors par une grande homogénéité de leurs diamètres, de leurs compositions chimiques et donc de leurs propriétés magnétiques.

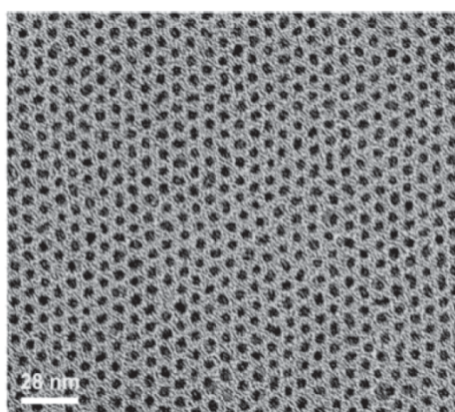


Figure I.7: Cliché de microscopie électronique en transmission (MET) d'un réseau hexagonal en deux dimensions de nanoparticules de FePt- γ ($\varnothing = 4\text{nm}$) synthétisées par Sun et *al.* et modifiées en surface par l'acide oléique et l'oleylamine³⁵.

Après dépôt sur un substrat, ces nanoparticules s'auto-organisent selon un réseau (hexagonal, cubique, etc.) en deux ou trois dimensions (formation d'édifices dit « cristaux colloïdaux »). Le type d'arrangement et la valeur de la distance interparticulaire résultent du greffage de molécules à leurs surfaces. Comme lors de l'auto-assemblage de macromolécules CPBs, cette technique permet d'obtenir rapidement et avec une très bonne

résolution une structure organisée et, qui plus est, directement constituée des plots magnétiques. Cependant, en dépit d'innovation apportées³³, l'ordre observé reste à courte distance et de nombreux défauts dans l'organisation des nanoparticules apparaissent à localement ainsi qu'à de plus longue distance ($\approx \mu\text{m}$).

Afin d'obtenir un réseau de nanoparticules magnétiques sur des distances supérieures au micromètre, une perspective prometteuse consiste à utiliser les propriétés d'auto-organisation des macromolécules CPBs afin de faciliter ou de médier l'assemblage des nanoparticules. Les stratégies élaborées dans la littérature, consistant à insérer sélectivement des nanoparticules magnétiques dans les domaines de l'une des phases d'un film CPBs seront présentées au cours du Chapitre IV.

I.1.4. Conclusion

Afin d'augmenter la capacité de stockage des disques durs au-delà de plusieurs Tbit.in^{-2} , l'élaboration de médias discrets constitués de matériaux à forte constante d'anisotropie magnétocristalline (imposée par l'effet de superparamagnétisme) constitue une voie prometteuse. Le graphe présenté ci-dessous (voir Figure I.8)³⁴ nous permet de classer les différentes techniques de nanolithographie abordées dans cette partie en fonction de leur résolution, de leur cadence d'écriture et de leur principe d'assemblage (séquentiel ou parallèle). Il est à noter que les techniques telles que l'AFM ou la STM apparaissent comme les plus précises mais également comme les plus lentes en raison de leur nature séquentielle. L'apparition de méthodes d'écriture utilisant une multitude de pointes AFM montées en parallèle permettrait cependant de circonvier en grande partie à cette lenteur. Il apparaît également sur ce graphe que l'organisation de nanoparticules magnétiques au travers de leurs propres propriétés d'auto-assemblage ou médiée par l'auto-assemblage de macromolécules CPBs sont les techniques présentant à la fois la meilleure résolution (inférieure au nanomètre) et une vitesse d'écriture plus élevée (mise en forme très rapide).

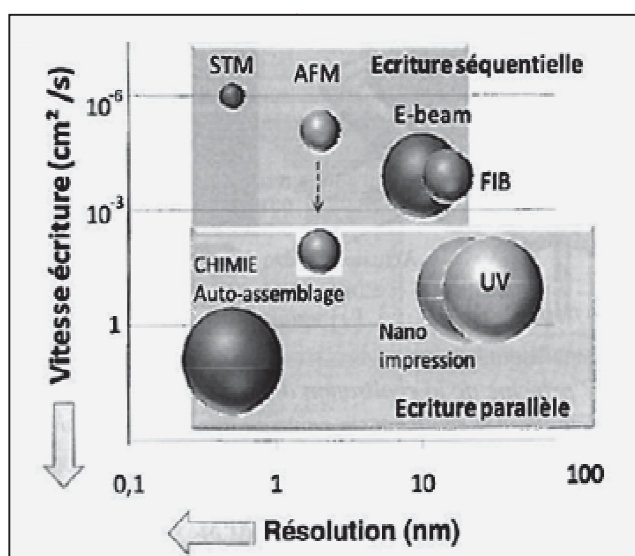


Figure I.8: Graphe récapitulatif de l'ensemble des techniques d'élaboration incluant les méthodes « top-down » et « bottom-up ».

I.2. Propriétés magnétiques des nanoparticules

I.2.1. Du ferromagnétisme au superparamagnétisme

Les matériaux magnétiques peuvent être décrits d'un point de vue énergétique par une série de contributions de diverses natures. Parmi ces contributions on distingue tout d'abord une énergie d'échange E_{ech} intense et de courte portée tendant à aligner dans une même direction les moments atomiques voisins. L'énergie d'anisotropie E_a quant à elle favorise l'alignement des moments magnétiques selon une direction particulière propre au matériau. L'énergie dipolaire E_d intervient à longue distance et contribue à la formation des boucles de flux magnétique. Enfin l'énergie Zeeman E_z représente l'interaction entre les moments atomiques et un champ magnétique extérieur. Dans un matériau ferromagnétique la minimisation des différentes contributions énergétiques (notamment l'énergie d'anisotropie et l'énergie dipolaire) va induire la division du matériau en domaines magnétiques nommés domaines de Weiss et délimités entre eux par des frontières appelées parois de Bloch (Voir Figure I.9.a).

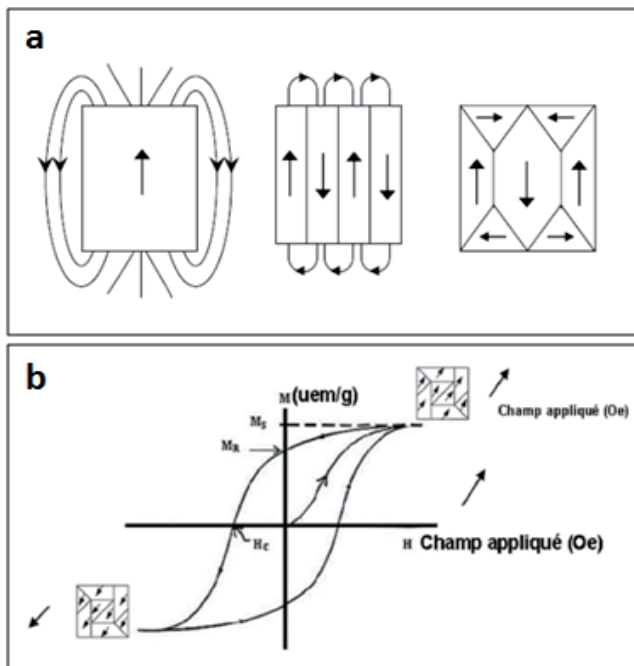


Figure I.9: (a) Schéma de la minimisation de l'énergie magnétique au sein du matériau par internalisation du flux magnétique et création de domaines de Weiss. (b) Variation de l'aimantation M en fonction de l'excitation magnétique H pour un ensemble de nanoparticules ferromagnétiques.

Cette configuration spontanée hors excitation évolue en présence d'un champ magnétique extérieur. En effet, lors de l'application d'un champ, les parois de Bloch vont se déplacer et étendre progressivement les domaines de Weiss de même orientation que la direction du champ magnétique appliqué alors que les domaines d'orientations différentes disparaissent³⁵. Ce comportement induit un cycle d'hystérésis lors de la mesure de l'aimantation du matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique. Ce cycle se caractérise par une aimantation rémanente M_R , une aimantation à saturation M_s et un champ coercitif H_c (voir figure I.9.b)³⁶.

Cependant, pour des domaines magnétiques de faibles dimensions, la formation de parois de Bloch devient défavorable d'un point de vue énergétique. Ainsi, en dessous d'un

certain rayon critique r_c le matériau tendra vers une configuration plus stable en un seul et unique domaine magnétique dont l'aimantation sera orientée selon une direction particulière dite de facile aimantation. Un matériau de dimension inférieure mais proche de ce rayon critique sera ainsi monodomaine, c'est-à-dire constitué d'un seul domaine magnétique, et présentera une aimantation non nulle à 300 K. En fonction de la nature du matériau, des conditions de synthèse et des interactions dipolaires la valeur de ce rayon critique va varier entre une dizaine et une centaine de nanomètres^{37,38}. Enfin, pour un rayon inférieur à une valeur r_0 , l'énergie thermique (à température ambiante) va être assez intense pour débloquer l'aimantation du domaine et la faire fluctuer, annulant ainsi les valeurs d'aimantation rémanente et de champ coercitif. Le matériau adopte alors un comportement de type superparamagnétique (voir Figure I.10.a). L'aimantation mesurée suit alors une loi de Langevin présentant un cycle fermé (voir Figure I.10.b).

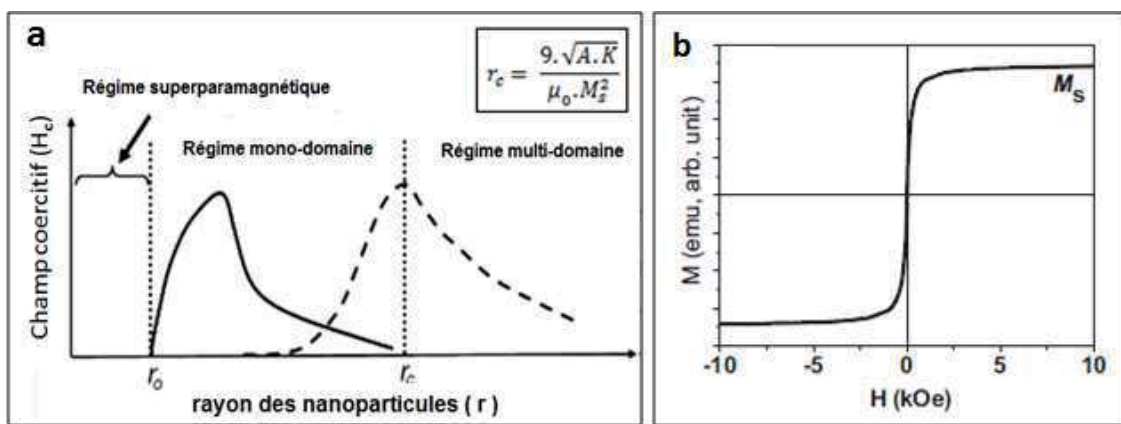


Figure I.10: (a) Graphe représentant les variations du champ coercitif d'un matériau ferromagnétique en fonction du rayon des nanoparticules¹. En insert, équation du rayon critique r_c (A : constante d'échange, μ_0 : perméabilité du vide, K : constante d'anisotropie magnétocristalline, M_s : aimantation à saturation). (b) Aimantation d'un ensemble de nanoparticules superparamagnétiques en fonction de l'excitation magnétique³⁶.

Le rapport $K_{eff} \cdot V / k_B T$ décrit précédemment permet alors de calculer le temps de basculement de l'aimantation τ_N (ou temps de relaxation de l'orientation magnétique) à partir de l'équation de Néel¹ :

$$\tau_N = \tau_0 e^{K_{eff} V / k_B T}$$

Avec τ_0 une constante définie par M.L.Néel dont la valeur est intrinsèque au matériau étudié. Dans le cas du modèle de Stoner-Wohlfarth³⁹ pour des nanoparticules isolées de Cobalt de 30 nm de diamètre, τ_0 est égal à $2,5 \cdot 10^{-10} s$ ^{8,40}. Pour une telle valeur de τ_0 , cette équation montre qu'un rapport $K_{eff} \cdot V / k_B T$ supérieur à 40 assure la stabilité de l'aimantation de la particule sur une durée de 10 ans (ce qui constitue un critère typiquement utilisé pour les médias magnétiques). Afin d'augmenter au maximum la densité de stockage de données tout en conservant des temps de basculement très longs on cherchera à atteindre les tailles de particules les plus faibles possibles tout en ayant une valeur de K_{eff} élevée.

Pour une taille de nanoparticule suffisamment élevée, ou pour une température suffisamment basse, le temps τ_N est plus important que le temps de mesure τ_m et l'aimantation apparaît constante. La nanoparticule est alors dans un état dit monodomaine bloqué. Inversement, dans le cas d'une température suffisamment élevée ou d'une taille de nanoparticule faible, le temps de relaxation τ_N est inférieur au temps de mesure τ_m , correspondant au régime superparamagnétique. L'aimantation des nanoparticules fluctue à plusieurs reprises durant une mesure conduisant à une aimantation (apparente) nulle. La température de transition entre le régime superparamagnétique et le régime bloqué est appelée température de blocage (T_b) définie par l'expression suivante :

$$T_b = \frac{K_{eff} \cdot V}{k_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right)}$$

D'après cette équation, la valeur de T_b va dépendre à la fois de la nature du matériau, de la taille et de la morphologie des nanoparticules mais également du temps de mesure τ_m (de l'ordre de 10^2 s pour des mesures en SQUID DC (*Superconducting Quantum Interference Device en mode Direct Current*)). La mesure de T_b peut être effectuée par des méthodes d'analyse appelées « Field-Cooled » (FC) et « Zero Field Cooled » (ZFC) (Voir Figure I.11), permettant entre autres de mettre en évidence l'apparition du phénomène de superparamagnétisme sur un ensemble de nanoparticules.

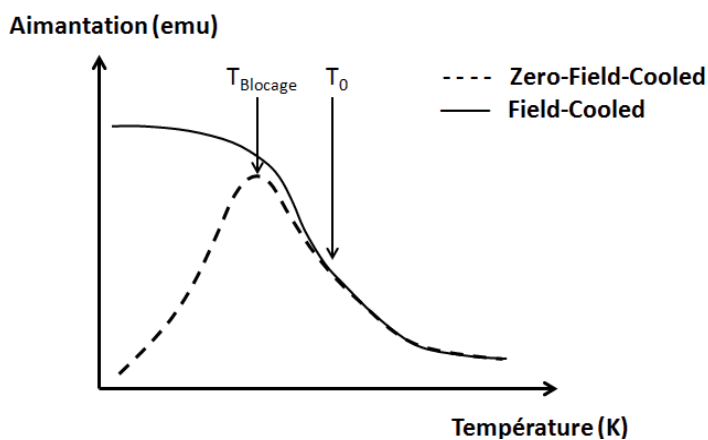


Figure I.11: Variation du moment magnétique d'une assemblée de nanoparticules en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC.

La mesure ZFC est réalisée par refroidissement de l'échantillon, à partir de la température ambiante, en l'absence d'excitation magnétique. Le refroidissement se poursuit jusqu'à une température T_{min} inférieure à la température de blocage. Le refroidissement progressif de l'échantillon entraîne le blocage de l'aimantation de chaque nanoparticule suivant une direction aléatoire et l'aimantation globale des nanoparticules présente une valeur nulle. Un champ magnétique relativement faible (100 Oe) est alors appliqué puis l'on mesure, à partir de T_{min} , le moment magnétique de l'échantillon lors de l'augmentation de la température jusqu'à atteindre la température ambiante. L'augmentation de la température de l'échantillon va faire croître l'énergie d'agitation thermique $k_B T$ jusqu'à une valeur proche de la barrière d'énergie magnétique $K_{eff} \cdot V$. Le moment magnétique de chaque nanoparticule va alors progressivement s'orienter dans la direction du champ magnétique

appliqué, causant une augmentation de l'aimantation totale. La valeur maximale de l'aimantation est atteinte à la température de blocage T_b . Au delà de T_b , l'énergie d'agitation thermique devient supérieure à la barrière énergétique et génère une fluctuation de la direction du moment des nanoparticules et donc une décroissance de l'aimantation.

La mesure FC est réalisée dans un second temps par refroidissement de l'échantillon, à partir de la température ambiante, sous le même champ magnétique. L'affaiblissement de l'agitation thermique induit une augmentation progressive de l'aimantation globale mesurée jusqu'à la saturation totale des moments magnétiques. La température de blocage d'une particule étant liée à sa taille, la présence d'une distribution large des diamètres dans une assemblée de nanoparticules génère un fort décalage entre T_B et T_0 (température en dessous de laquelle les courbes ZFC et FC divergent).

1.2.2. Influence des effets d'anisotropie

Afin que les nanoparticules magnétiques puissent remplir le rôle d'un bit d'information, celles-ci doivent être monodomaines et présenter un rayon inférieur au rayon critique r_c mais supérieur au rayon minimal r_o afin de garantir la stabilité temporelle de l'aimantation des domaines et donc des bits d'informations (voir Figure I.10.a). Ce rayon r_o est relié par l'équation de Néel à l'énergie d'anisotropie magnétique du matériau sous la forme de sa constante d'anisotropie effective K_{eff} . Pour une stabilité temporelle (τ_N) fixée, cette constante d'anisotropie impacte la valeur minimale de la taille des nanoparticules et a pour origine plusieurs contributions. Ces contributions sont l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie magnétique de surface (impactée par une diminution importante de la taille des nanoparticules) et l'anisotropie magnétique de forme (liée à leur morphologie, voir Annexe A). Au cours de cette thèse, nous nous restreindrons aux nanoparticules de morphologie isotrope où l'anisotropie de forme est minoritaire.

a. Anisotropie magnétocristalline

Dans le cas de matériaux cristallins constitués de métaux de transition (Fe, Ni, Co, etc), les couplages existant entre, d'une part, le spin et le mouvement orbitalaire des électrons 3d (couplage spin-orbite) et, d'autre part, les orbitales électroniques et le champ cristallin du matériau sont à l'origine de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline⁴¹. Pour des nanoparticules monocristallines, l'aimantation est plus facile à saturer si l'on applique un champ magnétique le long de certaines directions cristallographiques. Ces directions sont appelées axes de facile aimantation et sont liées à la structure cristalline du matériau. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'exprime alors sous la forme^{42,43} :

$$E_{am}^{uni} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + \dots$$

Avec K_1 et K_2 les constantes d'anisotropies au premier et second ordre, V le volume d'un cristallite et θ l'angle entre l'axe de facile aimantation et l'aimantation du matériau. Dans le

cas d'une nanoparticule monodomaine ne présentant qu'un seul axe de facile aimantation, l'expression de cette énergie n'est exprimée qu'au premier ordre ($K_2 \ll K_1$). Il en découle que l'aimantation d'une nanoparticule présente deux valeurs d'angle minimisant l'énergie ($\theta = 0$ et π). Les valeurs d'énergie minimale sont séparées par une barrière d'énergie E_B égale à $K_u \cdot V$ pour $\theta = \pi/2$ (avec K_u la constante d'anisotropie magnétocristalline par unité de volume de cristallite⁴¹).

b. Anisotropie de surface et effets de surface

Dans le cas d'une nanoparticule de faible dimension, la plus faible coordination des atomes localisés à la surface ainsi que le désordre du réseau cristallin engendré par les contraintes de surface font apparaître une anisotropie dite de surface K_s . L'expression de l'énergie associée est la suivante :

$$E_{an}^{surf} = K_s \cdot V \cdot \sin^2 \alpha$$

Avec K_s la constante d'anisotropie de surface, V le volume de la particule monodomaine et α l'angle entre l'aimantation du matériau et la normale à la surface de la nanoparticule.

c. Constante d'anisotropie effective

Il s'avère en fait compliqué de dissocier les différentes formes d'anisotropie. Celles-ci sont alors prises en compte dans la constante d'anisotropie dite effective K_{eff} qui dépend des anisotropies de surface et de volume (magnétocristalline et de forme)^{44,45} :

$$K_{eff} = K_u + \frac{S}{V} K_s = K_u + \frac{6}{d} K_s$$

Avec V , S et d le volume, la surface et le diamètre des nanoparticules. Cette expression de K_{eff} laisse apparaître sa dépendance avec la taille des nanoparticules et cette équation sera rediscutée au paragraphe II.1.2.

I.3. Sélection d'un matériau pour le stockage magnétique ultra haute densité

La littérature fait état de différents matériaux magnétiques (essentiellement métaux et alliages) permettant de satisfaire aux problématiques de la miniaturisation du stockage des données (fortes valeurs de K_u induisant une faible valeur de r_0)^{8,,46,47,48,49,50}. On distingue les métaux purs (Co) et alliages (CoPtCr) conventionnellement utilisés dans les disques durs actuels ou d'autres alliages aux perspectives prometteuses tels que ceux à base de métaux

de transitions cristallisant dans la phase $L1_0$ (FePt, FePd, CoPt, MnAl) et enfin des alliages incluant des terres rares (Nd, Sm). L'anisotropie magnétocristalline K_u , le rayon limite r_0 des nanoparticules (frontière en les régimes monodomaine et superparamagnétique), le champ coercitif (H_c) et l'aimantation à saturation (M_s) mesurés à température ambiante des matériaux sont regroupés dans le Tableau I.1. Ces valeurs ont été mesurées sur des échantillons massifs (H_c , M_s) ou calculées à partir des propriétés intrinsèques à ces matériaux à 300 K (r_0 , K_u).

Tableau I.1: Anisotropie magnétocristalline (K_u), rayon limite (r_0), champ coercitif (H_c) et aimantation à saturation (M_s) de matériaux applicables au stockage magnétique de donnée⁸

Matériau	K_u (10^6 J/m ³)	rayon limite r_0 (nm)* à 300K	H_c (kOe)	M_s (emu/cm ³)	réf
CoPtCr	0,2	5,9	13,7	298	51
Co	0,45	4,5	6,4	1400	52
Co ₃ Pt	2	2,7	36	1100	52
FePd ($L1_0$)	1,8	2,8	33	1100	47, 48
FePt ($L1_0$)	7	1,8	116	1140	2
CoPt ($L1_0$)	4,9	2	123	800	53
MnAl ($L1_0$)	1,7	2,9	69	560	47, 48
Fe ₁₄ Nd ₂ B	4,6	2,1	73	1270	47, 48
SmCo ₅	11-20	1,5 - 1,3	240-400	910	54

*valeurs que nous avons calculé pour des nanoparticules sphériques de telle sorte que $K_u V/k_B T = 40$ à 300K, assurant en théorie une aimantation stable pendant 10 ans.

Parmi les matériaux cités, les alliages de Cobalt-Platine et de Fer-Platine ainsi que ceux à bases de terres rares (Fe₁₄Nd₂B et SmCo₅) semblent particulièrement intéressants en raison des très fortes valeurs de K_u et des faibles valeurs de rayon limite (r_0 inférieur à 4 nm dans tous les cas). Cependant, les alliages nécessitant l'utilisation de matériaux rares et donc coûteux (le métal noble platine et des terres rares tels que le Samarium et le Néodyme) augmentent les coûts des supports de l'information. Depuis la dernière décennie, ces coûts ont de plus augmenté du fait de leur raréfaction. Bien qu'élevé et en augmentation, le prix du platine ne subit pas un accroissement aussi important que celui des terres rares dont l'augmentation quasi-exponentielle des prix est reliée à différents facteurs géoéconomiques (alignement du prix des terres rares sur celui du pétrole, demande croissante des pays émergents, position de monopole de la Chine qui a récemment réduit ses exportations). Ainsi, le prix moyen des terres rares a été multiplié d'un facteur 10 en 10 ans tandis que celui du platine n'a été multiplié que par 4 en l'espace de 20 ans (voir Annexe B). Les perspectives moins sombres de l'évolution du prix du platine favorisent le choix d'alliage de type CoPt et FePt. Si ces deux alliages sont très intéressants du fait de leur grande stabilité chimique, l'importante anisotropie magnétocristalline de l'alliage FePt ($L1_0$) associée à un rayon limite très faible en fait un matériau de choix pour la réalisation de médias à haute densité de stockage.

II. Sur l'élaboration de nanoparticules de FePt

La première étape de la réalisation d'un disque dur basé sur l'utilisation de nanoparticules en alliage FePt-L1₀ consiste à identifier un protocole de synthèse permettant de contrôler précisément leur composition chimique, leur taille et leur dispersion en taille dans la mesure où chacun de ces critères influe sur les propriétés magnétiques du matériau. Dans une première partie, nous nous intéresserons au système binaire Fer-Platine. Nous mettrons en exergue la nécessité de synthétiser des nanoparticules de composition proche de Fe₅₀Pt₅₀ puis de faire transiter ces particules chimiquement désordonnées (variété γ) vers la phase ordonnée L1₀ ferromagnétique à température ambiante. Dans un second temps, nous présenterons un état de l'art sur les voies d'élaboration de la variété γ , notre attention se portant alors spécifiquement sur celles susceptibles de permettre un contrôle simultané de la taille, de la dispersion en taille et de la morphologie des nanoparticules. Enfin, nous décrirons les procédés permettant d'induire la transition $\gamma \rightarrow L1_0$ sans coalescence ni croissance particulaire.

II.1. Etude du système binaire FePt

II.1.1. Structures cristallographiques de l'alliage FePt

Le diagramme de phase de l'alliage FePt⁵⁵, pour des températures supérieures à 600 °C (voir Figure I.12) révèle que cet alliage se présente sous plusieurs phases : une phase « chimiquement » désordonnée (FePt- γ) stable aux hautes températures (et donc métastable à température ambiante) et trois solutions solides ordonnées Fe₃Pt- γ_1 et FePt₃- γ_3 (FePt-L1₂) et FePt- γ_2 (FePt γ_3 -L1₂) stables à température ambiante.

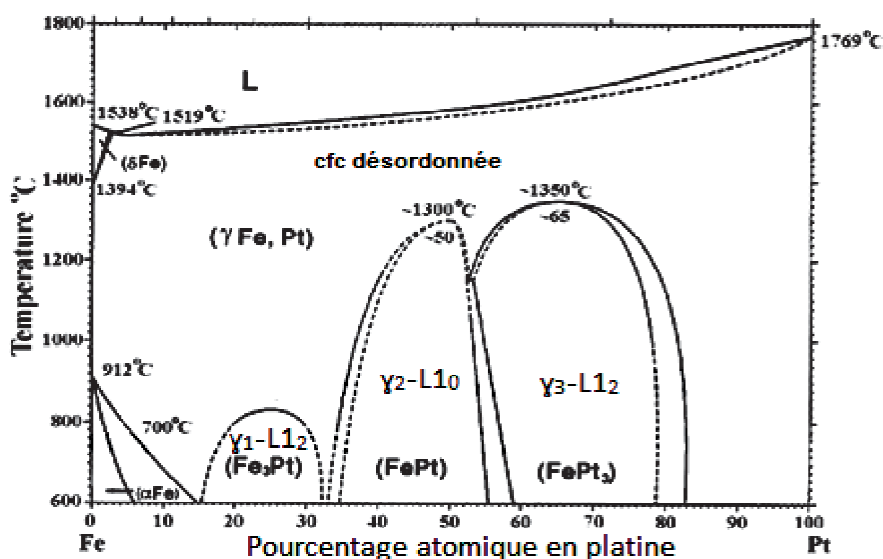


Figure I.12: Diagramme de phase de l'alliage FePt⁵⁵.

Pour des raisons cinétiques, les alliages de FePt obtenus à l'issue des voies de synthèses présentés ultérieurement cristallisent dans la phase « chimiquement » désordonnée FePt- γ dans une maille cubique à faces centrées (groupe d'espace Fm-3m). Le terme « chimiquement » désordonnée fait ici référence au positionnement aléatoire des atomes de fer et de platine dans le réseau (Voir Figure I.14)⁵⁶. L'absence d'ordre chimique est à l'origine de la plus faible valeur de la constante d'anisotropie magnétocristalline ($K_u \approx 3,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$) en comparaison de la phase L1₀ (Voir Tableau I.1), le rendant inapproprié vis-à-vis du cahier des charges du stockage magnétique de l'information⁵⁵.

Comme dans toute solution solide, le paramètre de maille a de la phase FePt- γ varie avec la composition en fer dans l'alliage selon une loi de Végard (Voir Figure I.13)^{57,58}. Cependant, cette loi de Végard établie pour des films minces ne peut être étendue sans précaution au cas de nanoparticules de tailles proches du nanomètre où, en raison de la forte augmentation du nombre d'atomes de surface par rapport au volume, les défauts et les contraintes générées peuvent modifier le paramètre de maille moyen mesuré.

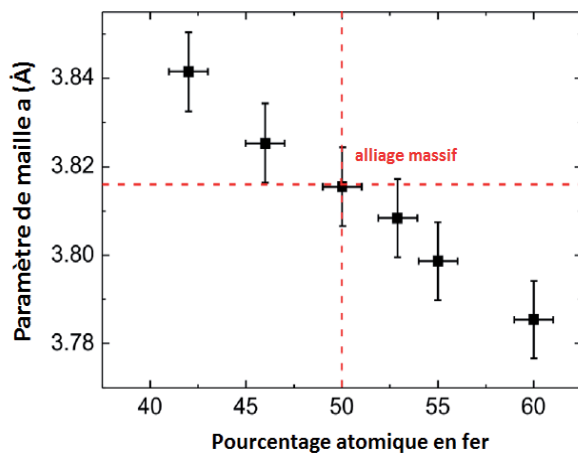


Figure I.13: Graphique montrant la variation du paramètre de maille a en fonction de la composition x d'un film de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ - γ (loi de Végard) déposé par pulvérisation (épaisseur $\approx 20 \text{ nm}$)⁵⁸.

La phase ordonnée L1₂ est obtenue lorsque le pourcentage atomique en platine est inférieur à 35 % (Fe_3Pt) ou supérieur à 60 % (FePt_3) (Voir Figure I.12). Le matériau cristallise alors dans une maille cubique (groupe d'espace Pm-3m) avec, dans le cas de Fe_3Pt (respectivement FePt_3) une succession de plans de fer (respectivement de platine) puis de plans contenant autant de fer que de platine. Tout comme dans le cas de la phase chimiquement désordonnée γ , la phase L1₂ présente une constante d'anisotropie et une température de curie plus faibles que pour la phase L1₀. Les valeurs de K_u et de T_c de cet alliage pour différentes compositions en fer et platine seront présentées dans le paragraphe II.1.2.

La phase ordonnée L1₀ (structure quadratique) est obtenue lorsque le pourcentage atomique en platine varie de 35 à 60 % (Voir Figure I.12). Le matériau cristallise alors dans une structure quadratique (paramètres $c < a$) dans laquelle les atomes de Fer et de platine se réordonnent selon une succession de plans de fer puis de platine selon l'axe c (groupe d'espace P4/mmm). Cette anisotropie de la maille cristalline est à l'origine des fortes valeurs de constante d'anisotropie magnétocristalline K_u (Voir Tableau I.1) et de température de curie ($T_c \approx 750 \text{ K}$ pour l'alliage FePt-L1₀ massif).

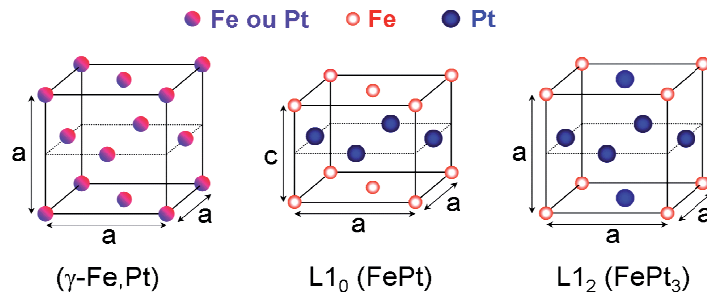


Figure I.14: Structures cristallographiques des différentes phases de l'alliage FePt⁵⁶.

La nature « chimiquement organisée » de la phase L1₀ peut être exprimée de façon quantitative au travers d'un paramètre d'ordre à longue distance S. Ce paramètre d'ordre est compris entre 0, pour un alliage de Fe₅₀Pt₅₀ totalement désorganisé « chimiquement » (phase γ), et 1, pour un alliage de Fe₅₀Pt₅₀ entièrement organisé « chimiquement » constitué d'une alternance de plans d'atome de fer purs et de plans d'atomes de platine purs selon l'axe c (phase L1₀). Une valeur de S comprise entre 0 et 1 traduit une organisation partielle de ces plans atomiques, avec la présence d'atome de fer au sein des plans de platines et d'atomes de platine au sein des plans de fer. Ce paramètre d'ordre est calculé à partir de l'équation suivante^{59,60,61}:

$$S \cong 0,85 \cdot \sqrt{\frac{I_{001}}{I_{002}}}$$

Avec I_{001} et I_{002} les intensités intégrées des réflexions (001) et (002) mesurés par diffraction des rayons X (DRX). D'après Rong et al.⁶², la valeur de ce paramètre d'ordre est fortement dépendante du diamètre des nanoparticules de FePt (Voir figure I.15).

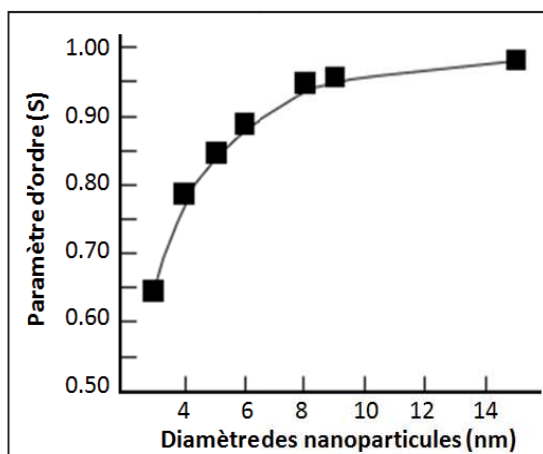


Figure I.15: Graphe montrant l'évolution de la valeur moyenne du paramètre d'ordre à longue distance S avec le diamètre des nanoparticules de FePt (Fe₅₅Pt₄₅) cristallisant dans la phase L1₀⁶².

Le paramètre d'ordre, tout d'abord constant et proche de 1 pour des diamètres de nanoparticules compris entre 15 et 10 nm décroît fortement pour des diamètres inférieurs à 10 nm. Une telle évolution de S s'explique par l'existence de fortes contraintes sur le réseau cristallin pour des diamètres proches du nanomètre. Pour ces faibles diamètres, le nombre important d'atomes de surface par rapport aux atomes constituant le volume des cristallites limite l'ordre chimique au sein du réseau cristallin.

II.1.2. Propriétés magnétiques de l'alliage FePt-L1₀

a. Influence de la composition chimique sur les propriétés magnétiques des nanoparticules

Les propriétés magnétiques de l'alliage FePt, telles que la constante d'anisotropie magnétocristalline, l'aimantation à saturation et la température de Curie, dépendent de sa structure cristalline (phase γ , L1₀ ou L1₂). Comme nous l'avons déjà décrit précédemment, la structure cristalline dépend quant à elle de la composition chimique. L'évolution de la température de Curie T_c (fct-FePt et Fe₃Pt, ferromagnétiques) ou de Néel T_N (Pt₃Fe, antiferromagnétique) ainsi que les valeurs de champ coercitif (H_c) et d'aimantation à saturation (M_s) en fonction de la composition de l'alliage sont présentées sur la figure I.16⁶².

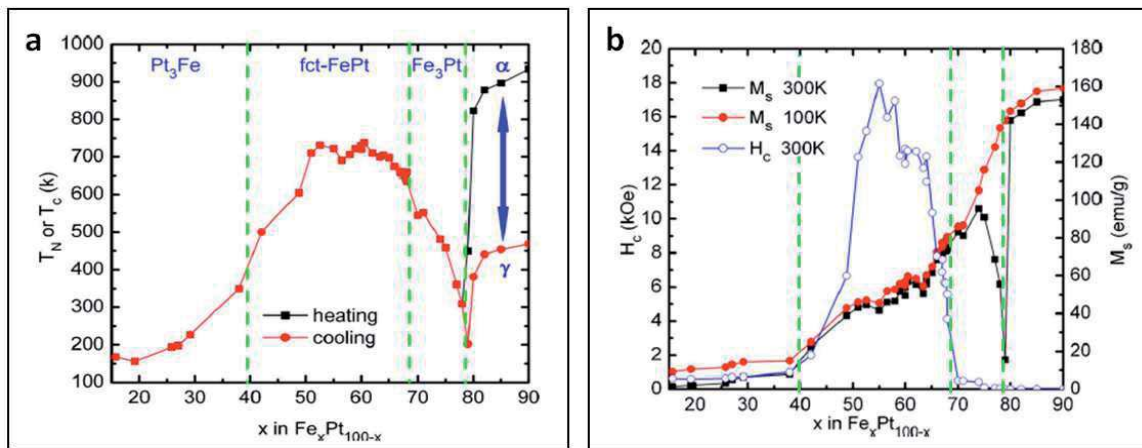


Figure I.16: Graphes montrant l'évolution de la température de Curie T_c (fct-FePt) ou de Néel T_N (FePt₃, Fe₃Pt) (a) et du champ coercitif (H_c) et d'aimantation à saturation (M_s) (b) de nanoparticules de FePt ($\phi = 4$ nm) en fonction de leur composition chimique⁶².

Les nanoparticules de FePt cristallisant dans une structure quadratique ($40 < x_{Fe} < 65$) présentent des valeurs de T_c et de H_c les plus élevées en raison de leur fortes valeurs de constante d'anisotropie. Le maximum de ces valeurs est atteint pour une composition de l'ordre de Fe₅₅Pt₄₅ avec une valeur de T_c proche de celle de l'alliage massif (≈ 750 K) et un champ coercitif de 18 kOe. Pour une composition en fer supérieure à 65 % ou inférieure à 40 %, T_N chute brutalement jusqu'à des valeurs inférieures à 300 K tandis que H_c devient nul. Un tel comportement provient d'une diminution de la constante d'anisotropie magnétocristalline⁶³ de l'alliage FePt-L1₂. Enfin, l'accroissement de l'aimantation à saturation avec le taux de fer s'explique par l'augmentation de la proportion d'atomes de fer au sein des nanoparticules, augmentant de ce fait leur moment magnétique total. La chute brutale de M_s , à 300K et pour $x_{Fe} = 79$, correspond à la chute de T_N à cette même composition.

b. Influence de la taille des nanoparticules sur la constante d'anisotropie effective

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline ($K_u \cdot V$) au sein d'un matériau ferromagnétique dépend de la taille des cristallites. Dans le cas de nanoparticules de FePt de

faibles diamètres et partiellement ordonnées ($0 < S < 1$), Rohart et al.⁶⁴ ont modélisé (par extension du modèle de Néel⁶⁵) l'évolution de la constante d'anisotropie effective K_{eff} en fonction du nombre d'atomes (et donc de la taille) des nanoparticules de FePt ainsi que du paramètre d'ordre S (voir figure I.17).

Pour $S = 0$, la valeur de K_{eff} augmente lorsque le diamètre des nanoparticules diminue. D'après les auteurs, un nombre d'atomes très réduit (inférieur à 10^4) limite les configurations accessibles entre les différents atomes et leurs voisins ce qui tend à augmenter localement l'ordre atomique. Inversement, pour une valeur de $S \geq 0,5$, la constante d'anisotropie effective diminue lorsque la taille des nanoparticules décroît en raison de l'exacerbation du désordre engendré par les effets de surface. Ainsi, dans le cas d'un ordre parfait ($S = 1$), une diminution de plus de 10 % de la valeur de K_{eff} en comparaison de l'alliage massif ($K_u \approx 7 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$) est observée pour un nombre d'atome inférieur à $2 \cdot 10^3$ (soit $\varnothing \approx 3,5 \text{ nm}$). Enfin, pour des nanoparticules de diamètres supérieurs à 4 nm, le modèle élaboré par ces auteurs laisse apparaître que la valeur du paramètre d'ordre S est davantage déterminante que le diamètre des nanoparticules dans la valeur de K_{eff} .

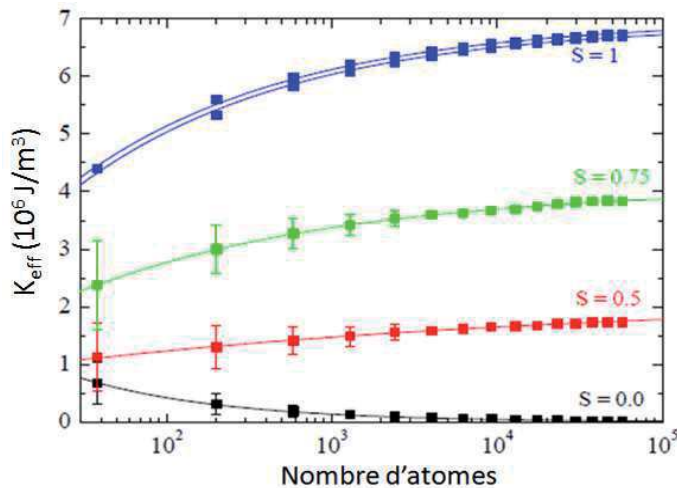


Figure I.17: Variation de la constante d'anisotropie effective modélisée en fonction du nombre d'atomes au sein de nanoparticules de FePt pour différents paramètre d'ordre (S). Un nombre d'atome de $2 \cdot 10^2$, $2 \cdot 10^3$ ou $2,5 \cdot 10^3$ correspond à un diamètre respectivement égal à 1,7, 3,5 et 4,5 nm.

II.1.3. Conclusion

En comparaison d'autres matériaux, la phase $L1_0$ de l'alliage FePt présente l'une des plus fortes constantes d'anisotropie magnétocristalline, pour une composition équimolaire en fer et en platine, et un comportement ferromagnétique à 300 K pour des tailles de nanoparticules supérieures à 3,5 nm. De telles propriétés rendent ce matériau très prometteur pour le stockage magnétique de l'information à ultra haute densité. Les propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt- $L1_0$ (H_c , M_S , T_c) évoluent fortement avec la composition chimique de l'alliage et les valeurs les plus élevées sont mesurées pour une composition comprise entre $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ et $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$. Pour des diamètres de nanoparticules supérieures à 4 nm, la valeur de K_{eff} est majoritairement tributaire du paramètre d'ordre à longue distance S ($S > 0,8$ permet d'atteindre une valeur de K_{eff} proche de l'alliage massif FePt- $L1_0$). Compte tenu de la forte dépendance de S et des propriétés magnétiques des nanoparticules avec leur taille, il s'avérera indispensable de réaliser un compromis entre miniaturisation des médias et performances magnétiques.

II.2. Etat de l'art sur les voies de synthèse de la variété γ

Les voies de synthèse de la variété γ de l'alliage FePt consistent en la formation des nanoparticules de FePt dans un milieu dispersant pouvant être un gaz ou bien un liquide (solvant aqueux ou organique). Alors que les protocoles en phase gazeuse constituent une part faible des travaux publiés à ce jour dans ce domaine^{66,67,68}, la synthèse chimique en solution représente la méthode la plus explorée comme en atteste la quantité très importante d'articles publiés à ce sujet. Les synthèses chimiques de nanoparticules de FePt recensées dans la littérature depuis les années 2000 reposent toutes sur la décomposition et la réduction simultanées de précurseurs de fer et de platine dans un solvant généralement de nature organique. Ces précurseurs peuvent être des sels métalliques (FeCl_2 , FeCl_3 , PtCl_4 et H_2PtCl_6), des précurseurs organométalliques de type acétylacétonate ($\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$), alkoxydes ($\text{Fe}(\text{EtO})_3$) ou bien encore des carbonyles ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). Les principales voies rencontrées sont la synthèse par thermolyse, la voie polyol ou la voie solvothermale mais ce sont les procédés polyol et par thermolyse que l'on retrouve en très grande majorité dans la littérature.

II.2.1. Synthèse par thermolyse

La voie de synthèse par thermolyse a été employée pour la synthèse d'une grande variété de nanoparticules métalliques et d'oxydes métalliques ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³¹, Co, CoPt_3 ⁶⁹, FePd ⁷⁰, FePt ³⁰, etc.). Cette méthode de synthèse conduit notamment à des nanoparticules de tailles très monodisperses, de morphologies contrôlées et fonctionnalisées en surface par des stabilisants organiques.

a. Décomposition du $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Ce protocole, proposé pour la première fois par Sun *et al.*³⁰ et cité à de nombreuses reprises par la suite constitue une avancée majeure dans la synthèse par thermolyse de nanoparticules monodisperses en taille et de compositions chimiques contrôlées. Cette synthèse repose sur la décomposition simultanée à haute température ($\approx 300^\circ\text{C}$) d'un précurseur organométallique (le fer(0) pentacarbonyle : $\text{Fe}(\text{CO})_5$) et sur la réduction d'un précurseur de platine (l'acétylacétonate de platine(II) : $\text{Pt}(\text{acac})_2$) par l'agent réducteur 1,2-hexadécane-1,2-diol dans un solvant organique à haut point d'ébullition (le dioctyléther, $T_{\text{éb}} \approx 290^\circ\text{C}$). La synthèse est réalisée en présence de ligands organiques acide oléique (AO) et oleylamine (OAm) remplissant des rôles clés à différentes étapes de la synthèse. Tout d'abord, ces ligands forment des complexes avec les espèces métalliques dissoutes qui, par la suite, vont être décomposés à plus hautes températures pour conduire à la formation de nanocristaux. Par ailleurs, ces ligands ont la capacité de se lier à la surface de chaque nanoparticule lors de la synthèse et ainsi d'éviter tout phénomène de coalescence. Une fois

la synthèse terminée, ces ligands assurent également une très bonne stabilité colloïdale aux nanoparticules de FePt dans un solvant organique.

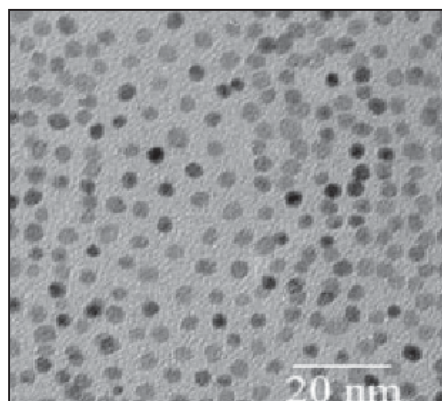


Figure I.18: Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 4 nm de diamètre synthétisées par thermolyse du $\text{Fe}(\text{CO})_5$.⁷¹

Les caractérisations effectuées par microscopie électronique en transmission (MET) montrent la présence de particules de morphologie quasi-sphérique, de diamètre moyen de l'ordre de 4 nm (voir figure I.18)⁷¹ et une dispersité en taille (rapport entre écart-type σ et diamètre moyen \varnothing) de 5%. La composition chimique moyenne des nanoparticules obtenues par analyse élémentaire ICP-OES (Inductively-Coupled-Plasma Optical Emission Spectroscopy) est $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$. La distribution statistique de la composition chimique des nanoparticules au sein d'un même lot a par la suite été caractérisée par EDX (Energy Dispersive X-ray) lors d'études ultérieures⁷³ et révèle que 80 % des nanoparticules de FePt présentent une composition en fer comprise entre 40 et 60 %. Enfin, les analyses réalisées par diffraction des rayons X (DRX) indiquent que les nanoparticules synthétisées cristallisent dans une maille cubique à faces centrées (paramètre de maille $a \approx 3,884 \text{ \AA}$). Cette structure cristalline « chimiquement » désordonnée est cohérente avec le comportement superparamagnétique observé à température ambiante (T_B de l'ordre de 30K).

L'emploi du pentacarbonyle de fer comme précurseur lors de la synthèse de nanoparticules de FePt présente toutefois de nombreux inconvénients : il s'agit d'un composé très toxique et présentant une température d'ébullition relativement basse. Ainsi, la forte volatilité de ce précurseur de fer nécessite, afin d'obtenir des nanoparticules de FePt de composition proche de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$, son utilisation en excès lors de la synthèse par rapport au précurseur de platine (rapport molaire $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2 = 2/1$). Il est alors apparu indispensable de substituer le $\text{Fe}(\text{CO})_5$ par d'autres précurseurs moins volatils.

b. Synthèse par réactif de Collman ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$)

Une première alternative au précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ consiste à utiliser le $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (réactif de Collman) comme précurseur de fer^{72,73}. Lors de réaction, chaque molécule de $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ libère un atome de fer (-II), assurant ainsi la réduction d'un cation de platine et permettant théoriquement la formation de nanoparticules de composition très proches de la stœchiométrie de départ. Contrairement aux protocoles utilisant le $\text{Fe}(\text{CO})_5$, des quantités stœchiométriques de précurseurs $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ sont utilisées en présence d'un

large excès de stabilisant (acide oléique/oleylamine) puis le mélange est homogénéisé par sonication. L'ensemble est ensuite dissous dans un solvant hydrocarboné (solvant lourd possédant un haut point d'ébullition tel que le nonadécane ($T_{éb} = 330^{\circ}\text{C}$), le docosane ($T_{éb} = 369^{\circ}\text{C}$) ou encore le tétracosane ($T_{éb} = 389^{\circ}\text{C}$). Enfin, le milieu réactionnel est chauffé à reflux à une température de 330°C sous atmosphère inerte.

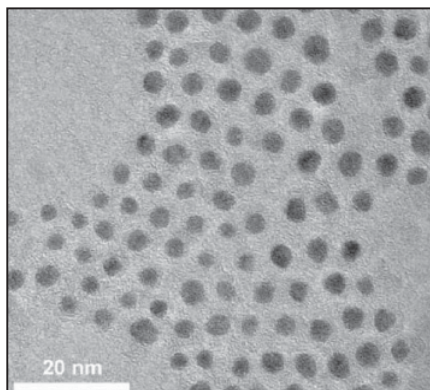


Figure I.19: Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 3 nm de diamètre synthétisées par thermolyse du réactif de Collman.

Les nanoparticules synthétisées par cette voie présentent des diamètres de l'ordre de 3 nm et présentent une dispersité en taille de 15% (Voir Figure I.19). Ce rapport demeure trois fois supérieur à celui obtenu par Sun et al. ($\sigma / \bar{\phi} = 5\%$) traduisant une distribution statistique plus large des diamètres des nanoparticules pour cette dernière voie de synthèse. Par ailleurs, l'analyse de la composition chimique par EDX a montré que, sur un même lot de nanoparticules de FePt synthétisées dans le tétracosane, à une température de 380°C durant 1 heure, seules 60% des nanoparticules de FePt produites d'après ce protocole admettent une concentration atomique en fer comprise entre 40 et 60% (contre plus de 80 % pour le protocole de Sun et al.)⁷³. Une telle dispersion des compositions chimiques entre nanoparticules est préjudiciable en vue de leur transition vers la phase $L1_0$ et de l'obtention de propriétés magnétiques homogènes.

c. Synthèse avec le précurseur $\text{Fe}(\text{OEt})_3$

Afin de mieux contrôler la composition en fer des nanoparticules, Saita *et al.*⁷⁴ ont optimisé un protocole de synthèse basé sur la décomposition de l'éthanoate de fer ($\text{Fe}(\text{OEt})_3$) et du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ à 300°C , en l'absence d'agent réducteur, dans le solvant dioctylether et en présence d'agents stabilisants (acide oléique et oleylamine). Ce protocole de synthèse permet la modification du diamètre des nanoparticules pour des tailles comprises entre 2 et 7 nm au travers des rapports entre ligands et entre précurseurs métalliques. Cependant, les distributions de taille demeurent élevées (comprises entre 16 et 70 %) et augmentent fortement lorsque le ratio acide oléique/oleylamine s'éloigne de 1/1. De même, il est nécessaire de maintenir un rapport entre ligands égal à 1 afin de conserver une composition chimique des nanoparticules de l'ordre de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. De tels résultats s'expliquent par une modification du mécanisme de formation des nanoparticules lors de la variation de ces différents paramètres. En particulier, les ligands présents remplissent un

rôle clé lors de la synthèse qui sera présenté plus en détails par la suite lors du paragraphe II.3.1.b.

En définitive, seul un rapport acide oléique/oleylamine égal à 1 (5 mmol de chaque), un rapport $\text{Fe}(\text{EtO})_3/\text{Pt}(\text{acac})_2$ égal à 2 et une quantité totale de précurseurs égale à 1,5 mmol conduit à la synthèse de nanoparticules présentant une dispersité en taille de 16% et de composition égale à $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$. Bien que les nanoparticules obtenues selon ces conditions optimales présentent un diamètre moyen de 4 nm, la dispersion statistique des diamètres demeure plus élevée que celle obtenue initialement par Sun *et al.* ($\sigma / \varnothing = 5\%$).

d. Synthèse avec le précurseur FeCl_2 ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$

L'utilisation du sel de fer FeCl_2 comme précurseur alternatif à $\text{Fe}(\text{CO})_5$ fut proposée pour la première fois par Sun *et al.*³². Dans ce protocole, les précurseurs métalliques sont réduits dans un premier temps par l'agent réducteur 1,2-hexadécane-1,2-diol puis, dans un second temps, par un réducteur très fort, le LiEt_3H , en présence d'acide oléique/oleylamine comme agents stabilisants dans le solvant phényléther ($T_{\text{éb}} = 259^\circ\text{C}$). Le fer étant très électropositif, le 1,2-hexadécane-1,2-diol ne constitue pas un réducteur assez fort pour réduire les ions Fe^{2+} justifiant l'emploi additionnel de LiEt_3H .

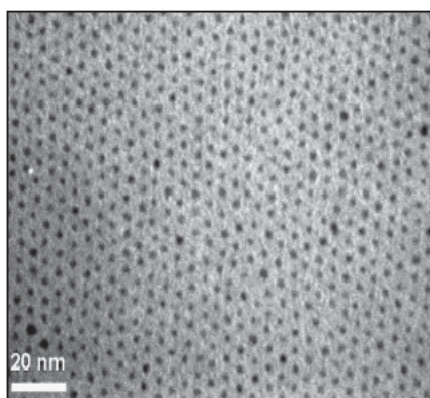


Figure I.20: Cliché de MET de nanoparticules FePt obtenus par réduction de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Ce protocole de synthèse conduit à la formation de nanoparticules de FePt de diamètre égal à 4 nm ($\sigma / \varnothing = 14\%$). La taille des nanoparticules est indépendante de la quantité de stabilisants présents, de la vitesse d'ajout des agents réducteurs, de la température de reflux (comprise entre 200 et 263°C) et du temps de reflux (entre 30 minutes et 2 heures). Quelles que soient les conditions de synthèse, la croissance des nanoparticules ne semble dépendre que de la nature chimique des précurseurs introduits et de l'agent réducteur (LiEt_3H). Le caractère très réducteur de ce dernier pourrait être à l'origine d'une croissance très rapide des nanoparticules lors de la thermolyse conduisant de ce fait à des diamètres de nanoparticules constants. Enfin, la composition en fer est ajustable en modifiant le rapport des quantités de FeCl_2 et $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Contrairement au cas du $\text{Fe}(\text{CO})_5$, le fer réagit totalement et la composition chimique des nanoparticules est identique au ratio molaire entre les précurseurs métalliques introduits. Des résultats similaires en termes de diamètre ($\varnothing \approx 3$ nm) et de composition des nanoparticules ont également été obtenus à l'issue de l'utilisation du précurseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (voir Figure I.20)^{75,76}.

e. Bilan des voies de synthèse par thermolyse

Les travaux précurseurs de Sun et *al.*³⁰ ont montré la possibilité d'obtenir, par thermolyse de précurseurs $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$, des nanoparticules de FePt - γ de 4 nm, calibrées en taille ($\sigma/\varnothing = 5\%$) et de composition chimique proche de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. En plus d'être toxique, le caractère très volatil du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nécessite l'utilisation d'une quantité double de ce précurseur par rapport au $\text{Pt}(\text{acac})_2$ afin d'atteindre la composition $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. Le remplacement du $\text{Fe}(\text{CO})_5$ par un autre précurseur organométallique ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$) ou des sels de fer (FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{acac})_3$) a permis la synthèse de nanoparticules de composition finale identique à la proportion initiale entre précurseurs métalliques. Les nanoparticules obtenues présentent de faibles diamètres ($\approx 3 - 4$ nm) comparable à ceux obtenus à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Lors de l'utilisation du sel de fer $\text{Fe}(\text{Cl}_2)$ comme précurseur, le diamètre des nanoparticules n'a pas pu être contrôlé en raison de la présence, dans le milieu réactionnel, de l'agent réducteur fort LiBEt_3H qui conduirait à une cinétique de formation des nanoparticules très rapide. La thermolyse du $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ sans agent réducteur a permis de contrôler le diamètre des nanoparticules de FePt entre 2 et 7 nm mais se heurte à des distributions en taille plus élevées (σ / \varnothing compris entre 16 et 70 %) que celle obtenue initialement par Sun et *al.* Il s'avère par ailleurs complexe de maîtriser simultanément le diamètre et la composition des nanoparticules. Dans le cas de la synthèse par thermolyse des nanoparticules de FePt , ces deux derniers points seront discutés ultérieurement (voir II.3.).

II.2.2. Synthèse par voie Polyol

Cette voie de synthèse est utilisée pour la production d'une grande variété de nanoparticules métalliques (Au ⁷⁷, Fe , Co et Ni ⁷⁸, FeNi et CoNi ⁷⁹). Le principe de cette synthèse repose sur l'utilisation d'un composé de type polyol (éthylène glycol, diéthylène glycol, tétra éthylèneglycol) servant à la fois de solvant, d'agent réducteur et, parfois, de ligands. Cette voie présente de ce fait l'avantage de simplifier les protocoles de synthèse.

a. Synthèse à partir du précurseur $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Ce protocole a été appliqué à la synthèse de nanoparticules de FePt par Jeyadevan *et al.*⁷⁶ en utilisant le tétra-éthylèneglycol (TEG) comme solvant ($T_{\text{éb}} = 314^\circ\text{C}$). Les précurseurs métalliques $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sont tout d'abord dissous dans du TEG (solvant) seul⁷⁶ ou en présence de molécules stabilisantes telles que le octaéthylène glycol monododécyléther (C_{12}E_8)⁸⁰. Après une phase de dégazage, le mélange réactionnel est porté à reflux à une température de 330°C durant 4 h. Enfin, après refroidissement à température ambiante, les nanoparticules de FePt sont récupérées et dispersées dans une solution d'hexane ou de cyclohexane contenant de faibles quantités d'acide oléique et d'oleylamine. Les observations par MET révèlent que les nanoparticules sont de taille très réduite (4 nm) et fortement agrégées (voir figure I.21.a)^{76,80}.

Afin de remédier à cela Delalande *et al.* ont étudié l'impact de différents ligands ajoutés lors d'un transfert de phase du TEG vers l'hexane après synthèse⁸⁰. Comme l'illustrent les

clichés MET de la Figure I.21, les nanoparticules de FePt demeurent fortement agrégées quel que soit le stabilisant additionnel utilisé ($C_{12}E_8$ seul, $C_{12}E_8$ avec acide oléique et oleylamine et $C_{12}E_8$ avec acide oléique et pentadécanitrile). Cette agrégation semble néanmoins plus limitée lorsque les ligands acide oléique et oleylamine sont ajoutés dans le milieu. Enfin, les nanoparticules synthétisées selon cette voie ont une composition proche de $Fe_{50}Pt_{50}$.

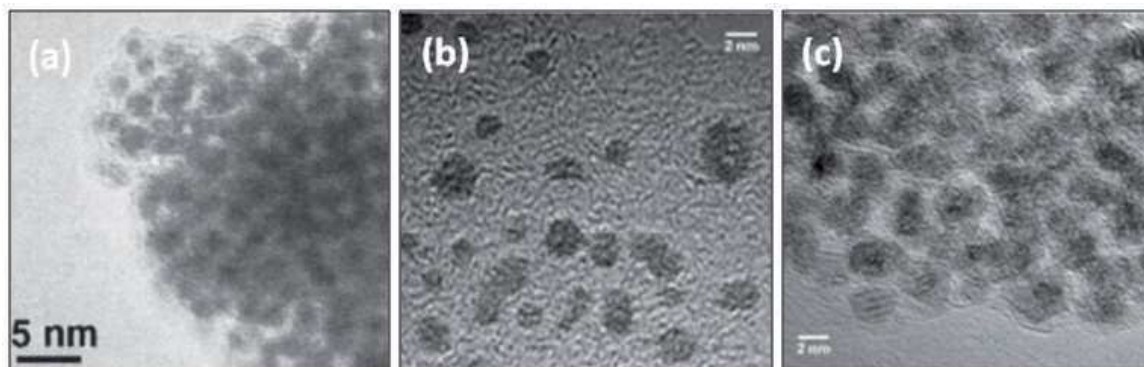


Figure I.21: Clichés de MET de nanoparticules de FePt synthétisées dans le TEG avec différents ligands additionnels (a) $C_{12}E_8$ seul⁷⁶, (b) $C_{12}E_8$ avec acide oléique et oleylamine⁸⁰ et (c) $C_{12}E_8$ avec acide oléique et pentadécanitrile⁸⁰.

Sato *et al.*⁸¹ ont quant à eux optimisé la qualité des dispersions des nanoparticules en effectuant également un échange de ligand à la surface des nanoparticules pour le transfert de phase du TEG vers l'hexane (voir Figure I.22). Néanmoins, des analyses chimiques ultérieures ont révélé que les nanoparticules redispersées présentent une composition en fer plus faible ($x_{Fe}=30$). D'après ces auteurs, cette diminution du taux de fer résulte du fait que seules les nanoparticules riches en platine sont redispersées dans l'hexane.

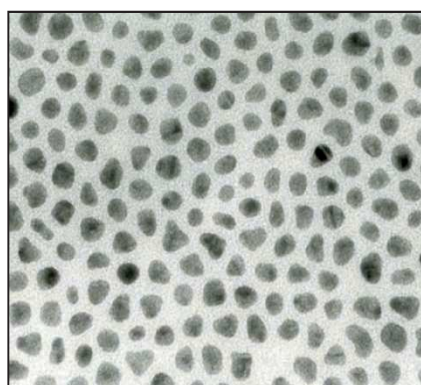


Figure I.22: Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 5 nm de diamètre synthétisées par voie polyol dans le TEG puis transfert dans l'hexane (échelle non représentée par les auteurs).

b. Synthèse à partir du précurseur $Fe_3(CO)_{12}$

L'utilisation du $Fe(CO)_5$ dans le solvant dioctyléther ou hexadécyamine par Kang *et al.*⁸² a mis en exergue les inconvénients importants imposés par l'utilisation de ce précurseur. Le fer pentacarbonyle a alors été remplacé par le dodécarbonyle de trifer ($Fe_3(CO)_{12}$) lors d'un protocole de synthèse par voie polyol⁸³. Ce protocole repose sur la décomposition du $Fe_3(CO)_{12}$ et la réduction du $Pt(acac)_2$ à haute température dans le solvant diéthylène glycol

($T_{éb} = 240^{\circ}\text{C}$) et en présence des surfactants usuels acide oléique/oleylamine. Les analyses chimiques élémentaires indiquent que, comme dans le cas du précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$, la composition finale en fer au sein de chaque nanoparticule varie linéairement entre 30 et 50% avec la quantité initiale de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ introduite (de $n\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}/n\text{Pt}(\text{acac})_2 = 0,4$ à $1,2$). Les nanoparticules synthétisées par cette voie présentent des diamètres variables de 2 à 8 nm, contrôlables par la quantité de ligands introduits. La distribution statistique des diamètres des nanoparticules ($\sigma/\bar{\phi}$), égale à 21 % pour des diamètres de 3,2 nm, n'est pas précisée pour des diamètres de nanoparticules plus élevés.

II.2.3. Synthèse par voie solvothermale

Cette voie de synthèse chimique, bien que peu appliquée à l'heure actuelle pour la synthèse de nanoparticules de FePt, se pose comme une alternative aux protocoles polyol et à la thermolyse. Cette technique repose sur la synthèse de nanoparticules dans une enceinte fermée (autoclave) à températures élevées et sous pression. Le protocole mis au point par Wen *et al.*⁸⁴ prévoit tout d'abord une étape préliminaire avant la synthèse, au cours de laquelle de l'oléate de sodium est préparé par mise en présence de l'acide oléique avec du NaOH durant quelques heures, à une température de 100°C . Par la suite, des sels de fer (1 équivalent) et de platine (2 équivalents), le FeCl_2 et le H_2PtCl_6 , sont dissous dans de l'éthanol sous ultrasons ($V = 3$ ml). La solution est ensuite placée dans un autoclave ($V = 12$ ml) et l'oléate de sodium ($V = 3$ ml), ainsi qu'un agent de transfert de phase (le DB24C8 : dibenzo24couronne-8-éther) et du propylène glycol ($V = 4$ ml) sont ajoutés. L'ensemble est porté à 150°C dans un four durant 10h puis les nanoparticules de FePt sont récupérées au fond de l'autoclave après refroidissement à température ambiante.

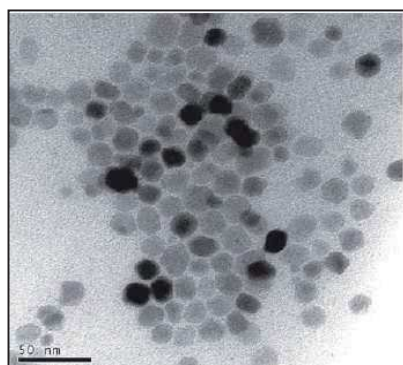


Figure I.23: Cliché de MET de nanoparticules de FePt synthétisées par voie solvothermale⁸⁴.

A l'intérieur du réacteur, trois phases distinctes sont en contact: l'oléate de sodium (solide), un mélange éthanol/acide oléique (liquide) un mélange éthanol/eau contenant les ions Fe^{2+} et Pt^{4+} (liquide). Lors de la synthèse, les ions métalliques se coordonnent avec les molécules de DB_{24}C_8 et forment un complexe Métal- DB_{24}C_8 . Le transfert de phase de ce complexe a ensuite lieu spontanément à l'interface entre l'oléate de sodium et la solution d'éthanol (échange des ions Fe^{2+} et Pt^{4+} avec Na^+) et conduit à la formation d'un nouveau complexe Métal-oléate. Enfin lorsque le mélange est porté à haute température, le propylène glycol de la phase liquide réduit les ions métalliques, formant les nanoparticules.

A l'issue de la synthèse, des nanoparticules de diamètre compris entre 15 et 18 nm et présentant une dispersion de taille de 10 à 15% sont obtenues (Figure I.23). Ces diamètres élevés et les fortes dispersions en taille limitent l'utilisation de ces nanoparticules pour la miniaturisation du stockage magnétique d'information. De plus, aucune information sur leur composition n'est fournie par les auteurs.

II.2.4. Conclusion

Il est possible d'obtenir, selon plusieurs voies de synthèse chimique et au travers de la modification de certains paramètres de synthèse, des nanoparticules de FePt- γ possédant une composition chimique homogène et proche de Fe₅₀Pt₅₀ (voir Tableau I.2). En particulier, la composition finale des nanoparticules est directement liée à la nature des précurseurs métalliques et leurs proportions respectives. Par ailleurs, il apparaît clairement que la taille et le degré d'agrégation des nanoparticules de FePt dépendent fortement de la voie utilisée. Ainsi, la synthèse par voie solvothermale conduit à des nanoparticules de FePt plutôt monodisperses mais de diamètre élevé (diamètre moyen autour de 15 nm). La voie de synthèse polyol semble, quant à elle, conduire à des nanoparticules de FePt fortement agrégées entre elles, polydisperses, ou de trop faible composition en fer après redispersion des nanoparticules. Enfin, la majorité des voies de synthèse par thermolyse conduit à des nanoparticules monodisperses en taille et non agglomérées. En dépit des nombreux protocoles développés, seul ceux élaborés par Sun et *al.* (décomposition du Fe(CO)₅ ou du Fe(Cl)₂ en présence de LiBEt₃H) permettent d'obtenir des nanoparticules Fe₅₀Pt₅₀, de diamètre supérieur au diamètre critique r_0 ($\approx 3,6$ nm) et suffisamment monodisperses en taille ($\sigma/\bar{\phi} < 15\%$). Le remplacement du Fe(CO)₅ par le sel de fer Fe(Cl)₂ permet la synthèse de nanoparticules de Fe₅₀Pt₅₀ à partir d'un rapport molaire entre précurseurs de fer et de platine égal à 1. Cependant, il est très probable que le réducteur fort LiBEt₃H accentue fortement la cinétique de formation des nanoparticules, empêchant de contrôler, aux moyens des divers paramètres de synthèse, le diamètre des nanoparticules de FePt.

Tableau I.2: Paramètres de synthèse et résultats obtenus par les principales voies de synthèse chimiques de nanoparticules de FePt de composition chimique proche de Fe₅₀Pt₅₀.

voie de synthèse	précurseur de fer	agent réducteur	ligands	solvant	Diamètre (dispersion optimale)	N° réf
thermolyse	Fe(CO) ₅	HDD ^a	AO/OAm	dioctylether	4 nm (5%) ^b	30
	Na ₂ Fe(CO) ₄	aucun	AO/OAm	nonadecane, docosane, tetracosane	3 nm (15%)	72,73
	Fe(EtO) ₃	aucun	AO/OAm	dioctylether	4-5 nm (16%-29%)	74
	Fe(Cl) ₂	HDD, LiBEt ₃ H	AO/OAm	phenylether	4 nm (14%)	32
	Fe(acac) ₃	HDD	AO/OAm	dioctylether	2-3 nm (<10%)	75,76
polyol	Fe(acac) ₃	TEG	TEG/C ₁₂ E ₈	TEG	4 nm	76
	Fe ₃ (CO) ₁₂	DEG	AO/OAm	DEG	2-8 nm (21%)	83
solvothermale	Fe(Cl) ₂	aucun	AO	éthanol/propylène glycol	15-18 nm (15 %)	84

a : 1,2-hexadecanediol, b : rapport entre écart-type et diamètre moyen des nanoparticules.

II.3. Contrôle de la composition chimique et de la taille des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse

Nous venons de souligner les difficultés à contrôler simultanément le diamètre, la dispersion en taille et la composition chimique des nanoparticules de FePt. Dans cette partie, nous allons identifier les principaux paramètres étudiés dans la littérature permettant de contrôler, dans le cas de la synthèse par thermolyse, la composition puis la taille des nanoparticules.

II.3.1. Contrôle de la composition chimique des nanoparticules de FePt

a. Modification du rapport des précurseurs métalliques

Au cours de la synthèse suivant le protocole de Sun et *al.*, la composition de l'alliage FePt peut être contrôlée par le rapport des précurseurs $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (Voir Figure I.24)^{30,85}. Or, parce que la température d'ébullition du précurseur de fer ($\approx 100^\circ\text{C}$) est largement inférieure à la température maximale de réaction ($\approx 300^\circ\text{C}$), le précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est majoritairement présent sous forme gazeuse lors de la synthèse. De ce fait, seule une partie du fer est intégrée aux nanoparticules de FePt. L'obtention de nanoparticules ayant une composition en fer de 50 % nécessite alors l'utilisation d'une quantité deux fois plus importante de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ par rapport au $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

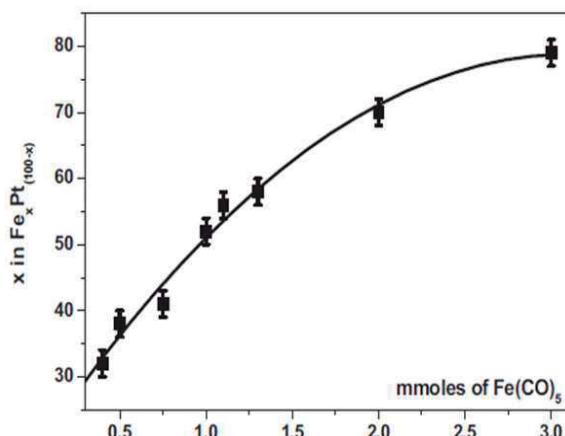


Figure I.24: Evolution de la composition x de fer dans l'alliage $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ en fonction de la quantité de précurseur de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) introduit pour 0,5 mmol de précurseur de platine³⁶.

Par ailleurs, la composition chimique des nanoparticules synthétisées n'est pas tout à fait homogène et seules 80% des nanoparticules présentent un taux de fer compris entre 40 % et 60 %. Comme nous l'avons présenté précédemment, des études menées avec d'autres précurseurs moins volatils (précurseurs organométalliques plus stables, sels de fer) ont été entreprises afin de contrôler plus précisément la composition chimique des nanoparticules. Un tableau comparatif des compositions atomiques en fer obtenues à partir de différents précurseurs est présenté ci-dessous (Voir Tableau I.3). Il apparaît notamment que l'excès de fer indispensable pour parvenir à stœchiométrie équimolaire au sein des nanoparticules

dépend de la nature du précurseur de fer. Ce résultat peut s'expliquer d'une part par les différentes températures d'ébullition des précurseurs pouvant ainsi être partiellement présents en phase gazeuse lors de la synthèse au détriment du milieu réactionnel liquide. D'autre part, des différences sont également avérées en termes de températures de décomposition des intermédiaires réactionnels (complexe métal-ligand).

Tableau I.3: Résultats principaux issus de la littérature sur les compositions chimiques des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse.

précurseur de fer	ratio précurseurs Fe/Pt ^a	% de nanoparticules avec $0,4 < x_{Fe} < 0,6$ ^b	N° réf
Fe(CO) ₅	2/1	> 80 %	30
Na ₂ Fe(CO) ₄	1/1	≈ 60 %	72,73
Fe(EtO) ₃	2/1	≈ 70 %	74
Fe(Cl) ₂	1/1	-	23
Fe(acac) ₃	$2/1 < x < 3/1$	-	65,66

a : ratio de précurseur conduisant à une composition chimique Fe₅₀Pt₅₀

b : fraction atomique en fer dans les nanoparticules de composition Fe_xPt_(1-x) mesurée par EDX-STEM

b. Modification de la nature des ligands

Les stabilisants utilisés lors de la synthèse par thermolyse des nanoparticules de FePt jouent des rôles essentiels lors de la formation de complexes de fer et de platine ainsi que pour la stabilisation colloïdale des nanoparticules. En particulier, Delalande *et al.*^{80,86} ont montré que la formation de nanoparticules de composition sous stœchiométrique en fer ou présentant une structure cœur-écorce (un cœur de FePt appauvri en fer et une écorce d'oxyde de fer) proviendrait des différences de réactivité entre les complexes fer-acide oléique et platine-oleylamine. Dans ce sens, le remplacement de l'oleylamine par un stabilisant formant un complexe plus stable avec le platine, le pentadécanitrile (PN), permettrait de synthétiser des nanoparticules plus homogènes. L'analyse cristallographique par DRX révèle une diminution significative du paramètre de maille, de 3,88 à 3,85 Å, indiquant un enrichissement en fer au cœur des nanoparticules (les rayons atomiques du fer et du platine sont égaux respectivement à 1,25 et 1,39 Å dans la maille cfc⁸⁷).

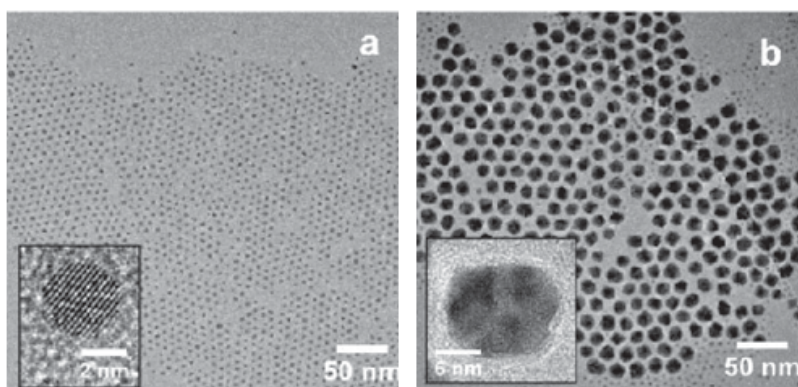


Figure I.25: Clichés de MET de nanoparticules FePt- γ présentant une distribution de taille bimodale synthétisées d'après le protocole de Monnier *et al.*⁸⁶.

Néanmoins, une distribution de tailles bimodale des nanoparticules est observée à l'issue de cette synthèse avec la présence de petites particules de diamètre proche de 4 nm puis de plus grosses d'aspect irrégulier de 15 nm de diamètre (voir Figure I.25). Bien que ces deux populations puissent ensuite être séparées par précipitation sélective, une telle étape supplémentaire constitue le principal écueil de cette voie de synthèse et les paramètres de synthèse permettant de contrôler les diamètres des deux populations de nanoparticules n'ont pas encore été identifiés.

II.3.2. Contrôle du diamètre des nanoparticules de FePt

a. Mécanismes de formation des nanoparticules de FePt

Afin d'évaluer l'influence des différents paramètres de synthèse sur la taille et la dispersion en taille des nanoparticules de FePt, il s'avère nécessaire de comprendre leurs mécanismes de formation. Différents modèles ont ainsi été élaborés afin de rendre compte de la formation de nanoparticules en solution (Figure I.26)⁸⁸.

Parmi ces modèles, ceux décrits respectivement par Ocana et *al.*(II)⁸⁹ et Sugimoto et *al.*(III)⁹⁰ ne sont pas applicables à la croissance des nanoparticules métalliques lors de la thermolyse. Dans le modèle d'Ocana, des nanoparticules de tailles uniformes sont synthétisées au terme d'une étape de nucléation puis d'agrégation de ces nucléi. Or, la présence, tout au long de la réaction, de molécules stabilisantes (acide oléique/oleylamine) permet de minimiser les phénomènes d'agrégation entre nucléi. Le modèle de Sugimoto, quant à lui, est basé sur la croissance de nanoparticules par coalescence de germes au travers d'un processus de murissement d'Ostwald. Or, aucun mûrissement d'Ostwald n'a été observé lors de la synthèse de nanoparticules métalliques car l'ajout d'un « monomère » métallique (issu de la décomposition d'un complexe métal-ligands) à la surface d'une nanoparticule lors de l'étape de croissance s'effectue de manière irréversible, rendant impossible la diffusion d'éléments des petites particules vers les grosses.

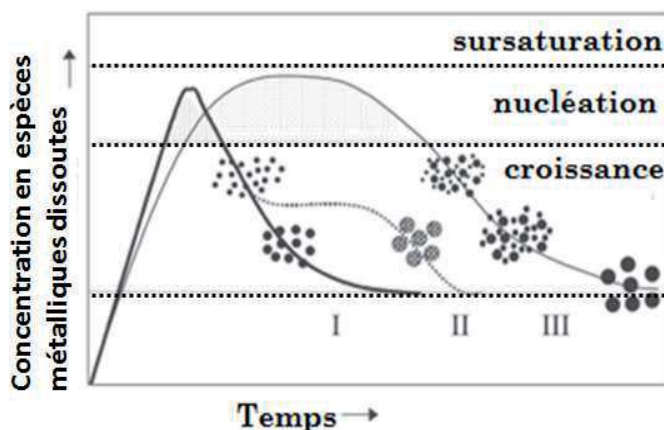


Figure I.26: Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille.

Enfin, le modèle dit de LaMer (I)⁹¹ semble être celui rendant le mieux compte de la formation des nanoparticules de FePt. Ce modèle se décompose en trois phases principales

de pré-nucléation, de nucléation et de croissance. La pré-nucléation voit la concentration des espèces réactives augmenter dans la solution jusqu'à atteindre leur limite de solubilité puis leur concentration de sursaturation. Une fois celle-ci atteinte, un processus de nucléation homogène débute. Dans le cas d'une vitesse de nucléation supérieure à la vitesse de génération des espèces réactives, leur concentration va alors diminuer progressivement en dessous du seuil de sursaturation, marquant l'arrêt de l'étape de nucléation. Par la suite, une étape de croissance des germes alimentée par la diffusion des espèces réactives en solution vers la surface des nanoparticules a lieu. La présence tout au long de la réaction de molécules stabilisantes permet de minimiser les phénomènes d'agrégation entre nucléi.

Sur la base du modèle de Lamer, Shevchenko *et al.*⁶⁹ ont mis au point un modèle décrivant le mécanisme de formation de nanoparticules métalliques (CoPt₃) par voie chimique (thermolyse). Lors de la synthèse, la croissance des nanoparticules métalliques passe tout d'abord par la formation de nucléi riches en platine puis par la consommation d'espèces métalliques dissoutes dans la solution (complexe ligand-métal). La croissance va avoir lieu jusqu'à consommation totale des monomères métalliques. Enfin, les atomes vont diffuser au sein de chaque nanoparticule lors de l'étape de plateau à haute température (300°C) assurant ainsi en théorie l'homogénéité des nanoparticules (Figure I.27).

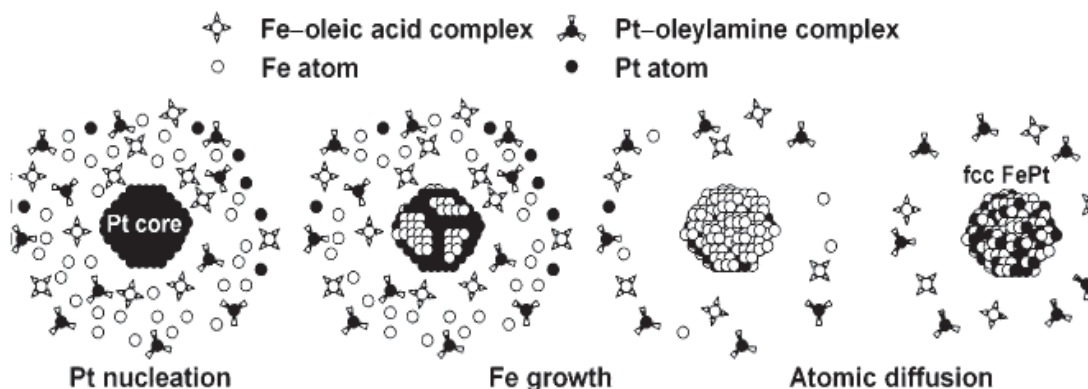


Figure I.27: Modèle de nucléation et de croissance de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique⁷⁴.

Ce modèle implique que la quantité initiale de précurseur métallique fixe le volume total de nanoparticules synthétisées. Shevchenko *et al.* ont alors montré que la taille de chaque nanoparticule est contrôlable en modifiant le rapport entre leur vitesse de nucléation et celle de leur croissance. De fortes vitesses de nucléation conduisent à la formation d'un nombre important de nucléi et donc à un nombre important de nanoparticules. Ainsi, pour une même quantité de précurseurs métalliques et un volume total des nanoparticules formées en fin de synthèse constant, une augmentation du nombre de nucléi a pour effet la diminution du diamètre moyen des nanoparticules. Inversement, une étape de nucléation plus lente diminue le nombre de nucléi formé et conduit à la synthèse de nanoparticules de diamètre plus important (Figure I.28).

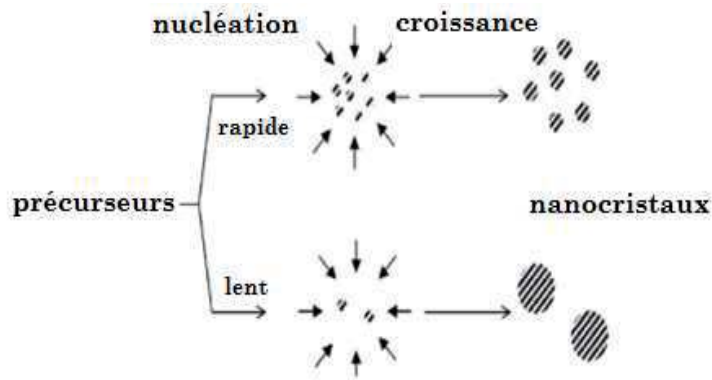


Figure I.28: Contrôle de la taille de nanoparticules en absence de mûrissement d'Ostwald⁷¹.

L'expression de la vitesse de nucléation par unité volumique (J_N) est donnée par l'équation suivante⁹⁰:

$$J_N \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{R \cdot T}\right); \quad \Delta G_N \propto \frac{1}{|\Delta\mu|^2}; \quad \Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln S$$

avec ΔG_N l'énergie d'activation pour une nucléation homogène, γ l'énergie de surface de la nanoparticule, V_m le volume molaire du matériau dans la phase solide, $\Delta\mu$ (<0) la différence entre les potentiels chimiques de la phase solide et des monomères, B_N un facteur dépendant de la solubilité des espèces chimiques et de leurs potentiels chimiques et enfin S le rapport de sursaturation des « monomères » métalliques en solution. Cette sursaturation S constitue la force motrice du processus de cristallisation et est définie comme le rapport entre l'activité a_i du soluté dans le mélange et l'activité a_i^* à saturation ($S = a_i/a_i^* = \gamma_i \cdot C_i/\gamma_i^* \cdot C_i^*$ avec γ le coefficient d'activité de l'espèce et C_i sa concentration dans le milieu réactionnel)^{92,93}.

Cette équation permet de comprendre plus clairement les effets de différents paramètres de synthèse. Ainsi, il apparaît qu'une augmentation de la température fait croître fortement la valeur de J_N , favorisant la formation de nanoparticules de petite taille. En outre, il est également possible de modifier J_N par l'intermédiaire du potentiel chimique. Ainsi, comme l'ont montré les travaux de Momose *et al.*⁹⁴, les ligands servant à stabiliser les nanoparticules en solution forment également des complexes stables avec les atomes métalliques des monomères. La formation de ces complexes stables ligands-monomères augmente la concentration de saturation des espèces métalliques en solution et donc diminue la sursaturation S . Une diminution de S diminue le potentiel chimique μ , tendant à accroître l'énergie d'activation et donc à diminuer J_N ce qui engendre là encore la formation de nanoparticules de grande taille.

b. Influence de la température de synthèse

Chen *et al.*⁹⁵ ont obtenu, sur la base du protocole initial de Sun *et al.*³⁰, des nanoparticules de diamètre modulable au travers des conditions de chauffage au cours de la synthèse. Plus précisément, la valeur de la rampe de montée en température ainsi que la température et la durée du plateau à haute température en sont des paramètres clés. Par rapport au protocole initial, d'autres paramètres de la synthèse ont été modifiés. Ainsi, le

solvant dioctylether a été substitué par le dibenzyléther ($T_{éb} = 298^{\circ}\text{C}$), les quantités de ligands AO/OAm ont été fixées à 8 mmol et aucun agent réducteur n'a été ajouté.

A l'issue de ce protocole modifié, des nanoparticules de 6 nm à 9 nm de diamètre sont obtenues respectivement pour une vitesse de montée en température allant de 15 à 5°C/min (voir Figure I.29). D'après ces auteurs, l'ajout de l'agent réducteur (1,2-hexadécane-1,2-diol) accélère fortement l'étape de nucléation et conduit alors à la formation de nanoparticules de faible diamètre (de l'ordre de 4 nm). D'après le modèle de croissance mis en place par Shevchenko, l'absence de cet élément réducteur diminue sensiblement la vitesse de l'étape de nucléation et favorise alors la croissance d'un nombre moins important de nucléi. De ce fait, la vitesse de montée en température devient prépondérante pour réguler la cinétique de formation des nucléi.

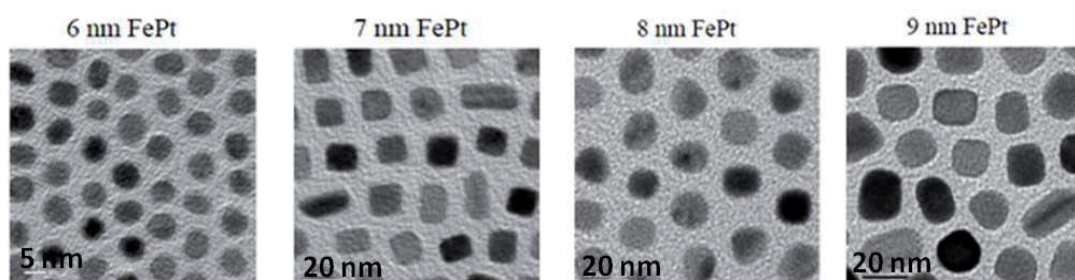


Figure I.29: Clichés de MET de nanoparticules de FePt- γ de diamètre contrôlé (Chen et al.⁹⁵) entre 6 (15°C/min) et 9 nm (5°C/min).

Cependant, l'étude ultérieure menée par Delalande *et al.*⁸⁰ sur cette voie de synthèse révèle une composition chimique moyenne des nanoparticules de l'ordre de Fe₃₃Pt₆₆ au lieu de Fe₅₀Pt₅₀. Les causes de cette composition en fer plus faible n'ont pas encore été clairement identifiées mais pourrait être une conséquence de l'absence d'agent réducteur lors de la synthèse qui modifierait les cinétiques de nucléation des nanoparticules lors de la thermolyse. En accord avec cette étude, les nanoparticules de morphologie cubique ou anisotrope, pour des dimensions supérieures à 7 nm, observées pourrait être imputée à une modification de la composition chimique des nanoparticules et notamment à un enrichissement des nanoparticules en platine pour des diamètres supérieurs à 7 nm.

c. Modification du ratio précurseurs métalliques/ligands organiques

D'après l'expression de la cinétique de nucléation (voir paragraphe II.3.2.a), une augmentation de la quantité de ligands dans le milieu réactionnel diminue la sursaturation des espèces métalliques dissoutes et donc ralentit la cinétique de formation des nucléi. Nandwana *et al.*⁷¹ ont alors confirmé l'influence de la quantité de ligands introduits dans le cas précis de la synthèse de nanoparticules de FePt à partir du protocole initial de Sun et al.. Ces auteurs ont obtenu des nanoparticules de FePt- γ très monodisperses et dont la taille moyenne des cristallites est comprise entre 2 nm et 9 nm. Un rapport entre une quantité totale de ligands (AO et OAm) et de précurseur de platine (Pt(acac)₂) égal à 0,75 conduit à des nanoparticules de diamètres proche de 3 nm tandis qu'un rapport égal à 10 conduit à un diamètre moyen de 9 nm. Bien que les compositions chimiques des nanoparticules

demeurent homogènes au sein d'un même lot, les auteurs constatent cependant, mais sans pouvoir l'expliquer, une diminution progressive de la composition en fer des nanoparticules avec l'augmentation de leurs diamètres. Cette composition passe alors de $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$ à $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ puis $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ pour des nanoparticules de diamètres moyens respectivement égal à 2 nm, 6 nm et 9 nm (Voir Figure I.30).

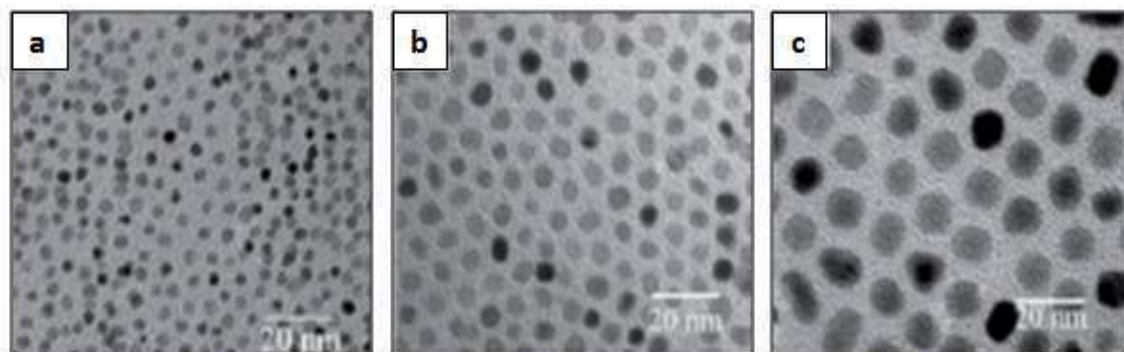


Figure I.30: Clichés de MET de nanoparticules de FePt- γ de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 9 nm⁷¹.

II.3.3. Conclusion

Les travaux précurseurs de Sun *et al.*³⁰ sont à l'origine de nombreuses études visant à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et l'influence de nombreux paramètres lors de la synthèse. Dans ce but, de multiples variantes ont été proposées afin, entre autres, d'acquies un meilleur contrôle de la composition chimique des nanoparticules. En particulier, le précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a été remplacé par d'autres précurseurs aux températures de décomposition plus élevées et permettant la synthèse de nanoparticules de composition $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ avec un ratio entre précurseurs métalliques proche de 1. Cependant, les compositions chimiques les plus homogènes demeurent celles obtenues lors de l'utilisation du précurseur $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec 80% des nanoparticules possédant une teneur en fer comprise entre 40 et 60 %. La modification du rapport précurseurs/ligands à partir du protocole initial de Sun *et al.* a permis un contrôle précis du diamètre des nanoparticules de FePt entre 2 et 9 nm. Contrairement à une modification de la vitesse de chauffage, les nanoparticules obtenues par ce protocole, présentant des diamètres supérieurs à 4 nm, ont une composition moyenne proche de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$.

III. Vers l'obtention de la phase ordonnée L_{10}

III.1. Principe et intérêt du recuit

Les protocoles de synthèse chimique en phase liquide décrits précédemment conduisent tous à l'obtention de nanoparticules de FePt cristallisant selon une structure cubique à faces

centrées chimiquement désordonnée dans laquelle les atomes de fer et de platine sont distribués aléatoirement dans la maille. En raison de la faible anisotropie magnétocristalline de l'alliage de FePt cristallisant selon cette structure, les nanoparticules synthétisées précédemment ne présentent pas un comportement de type ferromagnétique à température ambiante, les rendant incompatibles avec le stockage magnétique de l'information. Il est alors indispensable d'induire la transition vers la phase ordonnée $L1_0$ ferromagnétique à température ambiante jusqu'à de très faibles tailles de nanoparticules ($D_0 \approx 3,6 \text{ nm}$)⁸.

Afin de réaliser cette transition, Sun *et al.*³⁰ ont réalisé le recuit des nanoparticules de FePt seules à des températures supérieures à 400°C et sous une atmosphère inerte (Argon, N_2) ou légèrement réductrice ($Ar/5\%H_2$) afin d'éviter leur oxydation à haute température. Ce recuit à haute température permet la transition de la phase γ (métastable à température ambiante) vers la phase $L1_0$ (thermodynamiquement stable) au travers de la réorganisation des atomes de fer et de platine au sein de chaque cristallite (passage à une structure « chimiquement » ordonnée).

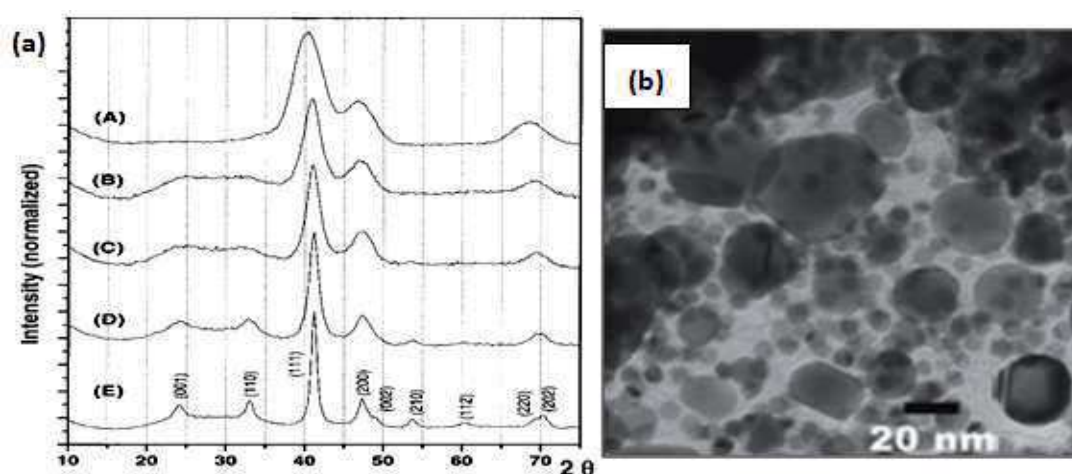


Figure 1.31: (a) Diffractogrammes RX de nanoparticules de FePt après synthèse (A) et recuit à 450°C (B), 500°C (C), 550°C (D) et (E) 600°C (30 minutes/ N_2)³⁰. (b) Cliché de MET de nanoparticules de FePt recuites (700°C, 4 h, Ar/H_2).

A l'issue de cette transition, des pics de surstructure caractéristiques de la structure ordonnée $L1_0$ apparaissent sur les diffractogrammes RX de ce matériau à partir de 450 °C, température minimale pour induire cette transition (voir figure 31.a). L'ordre atomique au sein de la variété $L1_0$ à l'issue de cette transition est corrélée à la valeur du paramètre d'ordre S (voir II.1.1). Des mesures magnétiques (SQUID) réalisées sur ces nanoparticules de FePt après recuit confirment l'apparition d'un comportement ferromagnétique (H_c non nul) pour des particules de taille supérieure à la valeur critique³⁰. Ces analyses confirment là aussi que la température et la durée du recuit constituent les paramètres principaux influant sur la transition $\gamma \rightarrow L1_0$.

En sus de la transition vers la phase $L1_0$ à température croissante (Figure I.31.a), Sun et *al.* ont constaté une diminution de la largeur des pics de diffraction s'expliquant par l'augmentation de la taille des cristallites en raison de la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit. En effet, à haute température les ligands organiques présents à la surface de chaque nanoparticule se décomposent. La disparition de cette barrière organique induit une forte agglomération des nanoparticules, puis leur coalescence qui se traduit par une augmentation de la taille moyenne et de la polydispersité en taille des nanoparticules (voir figure I.31.b). Cette polydispersité en taille contribue à l'accroissement de H_c avec la température de recuit et est à l'origine d'une inhomogénéité des comportements magnétiques des nanoparticules, rendant alors indispensable de minimiser ce phénomène de coalescence. L'objectif est alors d'obtenir des nanoparticules de FePt de structure $L1_0$, présentant une coalescence la plus réduite possible, une faible polydispersité en taille et enfin pouvant être redispersées après traitement thermique en vue d'assurer l'organisation future des nanoparticules sur un substrat.

III.2. Limitation de la coalescence des nanoparticules

III.2.1. Description des différentes stratégies

Afin de limiter les phénomènes de coalescence des nanoparticules de FePt pendant le recuit, plusieurs voies sont proposées dans la littérature.

Une première stratégie consiste à passer outre l'étape de recuit et à synthétiser des nanoparticules de FePt cristallisant directement selon la phase $L1_0$ par synthèse directe (voie polyol⁷⁶ ou thermolyse^{73, 96, 97}) à haute température dans un solvant à très haut point d'ébullition TEG ($T_{éb} = 300^\circ\text{C}^{76}$), l'hexadécylamine (360°C^{97}), le tétracosane (389°C^{73}) ou la paraffine (400°C^{96}).

Une seconde stratégie consiste à abaisser la température de recuit en facilitant la réorganisation des atomes de fer et de platine lors de la transition. Pour cela, il est tout d'abord possible de procéder par dopage des nanoparticules de FePt avec un troisième élément métallique. Les éléments utilisés pour le dopage des nanoparticules de FePt sont de nature très variées telles que l'or^{83,98}, l'argent^{82,99}, l'antimoine, le nickel^{79,100}, le palladium¹⁰¹, le chrome¹⁰¹ ou bien encore le cuivre^{99,101}. Ces éléments doivent posséder de faibles miscibilités dans l'alliage FePt afin de pouvoir migrer lors du traitement thermique à températures modérées ($< 600^\circ\text{C}$) et ségréger en surface des nanoparticules¹⁰². Cette migration engendre la création de lacunes dans le réseau cristallin et facilite la diffusion des atomes lors de la transition. Il est également possible de favoriser cette transition au travers de l'irradiation d'un dépôt de nanoparticules de FePt^{103,104,105} par un faisceau d'ions légers de nature variable (He^+ , Ar^+ , Al^{3+} , *etc.*). L'exposition des nanoparticules à ce faisceau conduit à un échauffement direct du matériau (transfert d'énergie entre les cations et les atomes de

fer et de platine) et engendre l'apparition de nombreux défauts au sein de la structure cristalline des nanoparticules (formation de défauts dits de Frenkel¹⁰⁶). Ces lacunes vont présenter une très forte diffusivité et permettre par la suite d'accroître la vitesse de réorganisation des cristallites lors du recuit (abaissement de plus de 100°C de la température de transition).

Enfin, une dernière stratégie consiste à réaliser un recuit à haute température (> 600°C) en ayant, au préalable, isolé physiquement les nanoparticules de FePt. Les nanoparticules de FePt sont alors soit dispersées dans une matrice inerte (NaCl) soit enrobées d'une écorce protectrice (SiO₂, MgO, ZnO, etc) stable à haute température.

Au regard des résultats présentés dans la littérature, il apparaît que les différentes stratégies visant à supprimer l'étape de recuit (synthèse polyol à haute température) ou à minimiser la température de recuit (dopage, irradiation ionique) conduisent à des nanoparticules n'ayant que partiellement transité vers la phase L1₀ et ne pouvant ainsi satisfaire pleinement aux critères requis pour le stockage de l'information. Par ailleurs, la synthèse directe de la phase L1₀ (voie polyol ou thermolyse) dans un solvant à haut point d'ébullition aboutit à des nanoparticules fortement agrégées et polydisperses en taille. L'irradiation par des ions légers présente, quant à elle, le défaut de n'être applicable que sur un dépôt mince de nanoparticules, limitant les quantités manipulables et rendant difficile la redispersion de celles-ci, après recuit, dans un solvant. La stratégie du recuit protégé à haute température semble alors la plus prometteuse.

III.2.2. Dispersion des nanoparticules de FePt dans une matrice

Les méthodes décrites précédemment, bien que présentant chacune leurs propres avantages, partagent le même inconvénient de ne parvenir qu'à des transitions incomplètes vers la phase L1₀ pour des échelles de temps de quelques heures. Le recours à des recuits à haute température semble alors inévitable et, dans ce sens, une des premières méthodes mises au point consiste à disperser les nanoparticules de FePt dans une matrice de NaCl. Cette matrice doit remplir la fonction de barrière de diffusion lors du recuit afin de minimiser la coalescence des nanoparticules. De surcroît, elle présente les avantages d'être très économique et facilement éliminable après recuit par dissolution dans l'eau.

Elkins *et al.*¹⁰⁷ incorporent dans une poudre micrométrique de NaCl préalablement broyée une dispersion de nanoparticules de FePt dans l'hexane. L'ensemble est séché sous agitation puis recuit à 700°C durant 4 h sous atmosphère réductrice (Ar+H₂). Après dissolution dans l'eau de la matrice, les nanoparticules de FePt-L1₀ sont alors récupérées (Figure I.32.a). Afin de maintenir les nanoparticules suffisamment dispersées dans la matrice, minimisant ainsi leur coalescence, le rapport massique NaCl/FePt est supérieur à 40/1^{108, 109}.

Les mesures magnétiques réalisées sur des nanoparticules de FePt-L1₀ de différents diamètres révèlent de très fortes valeurs de champ coercitif (H_c varie de 10 kOe à 25 kOe) (voir figure I.32.b) cohérentes avec un ordre atomique élevé dans la phase L1₀ (S ≥ 0,6). D'après Rong *et al.*¹¹⁰, la chute de la valeur de champ coercitif observée pour des

nanoparticules de 15 nm de diamètre serait due à la polycristallinité des nanoparticules de FePt, les nanoparticules n'étant plus monodomaines au-delà de 8 nm. Dans ce cas, il se crée alors des interactions de couplage entre les différentes cristallites d'une même nanoparticule. Enfin, une fois le recuit réalisé, Delattre *et al.*¹¹¹ ont montré qu'il est possible de fonctionnaliser directement les nanoparticules de FePt lors de l'étape de dissolution du NaCl par des molécules de L-cystéine, leur assurant ainsi une stabilité colloïdale satisfaisante.

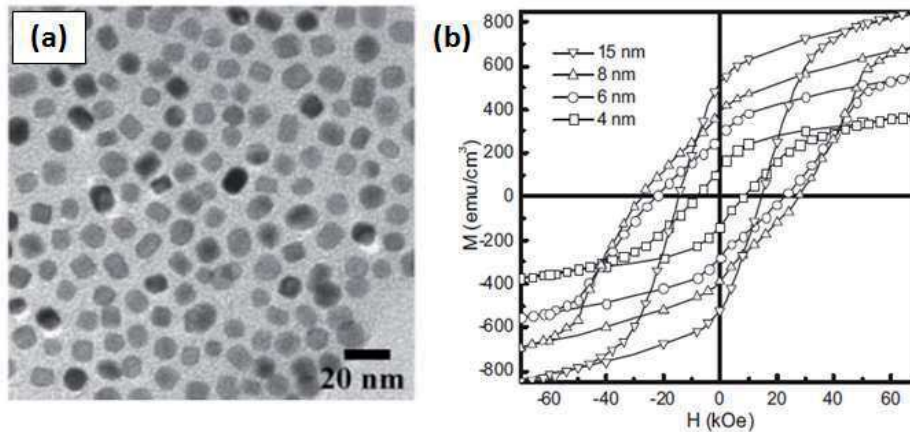


Figure I.32: (a) Cliché de MET de nanoparticules de FePt après recuit dans une matrice de NaCl (la matrice a été préalablement dissoute dans l'eau). (b) Hystérèses d'aimantation de nanoparticules de FePt de différents diamètres recuites dans une matrice de NaCl¹¹⁰.

III.2.3. Encapsulation par une écorce stable d'oxyde

Le phénomène de coalescence est fortement influencé par la cinétique de diffusion entre particules et l'énergie de surface des nanoparticules. Afin d'annihiler ce phénomène, de nombreuses recherches ont été menées afin de développer une couche de matériau faisant office de barrière à la diffusion autour de chaque nanoparticule de FePt lors du recuit. Les matériaux sélectionnés doivent présenter une grande stabilité à haute température (voir. Tableau I.5) et une forte inertie chimique vis-à-vis des nanoparticules de FePt.

a. Encapsulation par une écorce de silice

L'utilisation de la silice amorphe comme matériau d'encapsulation de nanoparticules est avantageuse en raison de sa grande stabilité en température (annoncée jusqu'à 900°C^{112,113}) ainsi que du nombre important de voies permettant sa synthèse.

Une première voie repose sur la synthèse de nanoparticules cœur-écorce de FePt@SiO₂ par voie Sol-Gel. Ces protocoles de synthèse se déclinent en deux étapes principales. Compte tenu du caractère hydrophobe de la surface des nanoparticules de FePt, un échange de ligand est tout d'abord réalisé. Au cours de cette étape, l'oleylamine est remplacée par de nouveaux ligands tels que le 3-aminopropyl-triméthoxysilane (APTS)¹¹⁴, le 3-mercaptopropyl-triméthoxysilane (MPTS)¹¹⁵ ou par le polyvinylpyrrolidone (PVP)^{116,117}. Dans le cas de l'APTS et du MPTS, les fonctions chimiques terminales nucléophiles (R-SH, R-NH₂) de ces molécules

forment des liaisons donneur-accepteur avec les atomes de platine de surface permettant de fonctionnaliser les nanoparticules avec des groupements triméthoxysilyl (SiO-CH₃). Ces groupements serviront par la suite de point d'ancrage des oligomères de silice durant l'encapsulation. La dispersion de ces particules dans un mélange eau/éthanol est ensuite réalisée par hydrolyse des ligands, faisant apparaître des fonctions silanols déprotonables en silanolates en milieu basique. Au cours d'une seconde étape, la croissance de l'écorce de silice a lieu en milieu aqueux par addition du tétraéthylorthosilicate (TEOS) et d'ammoniaque (NH₄OH) agissant comme catalyseur de l'hydrolyse et de la condensation (voir Figure I.33).

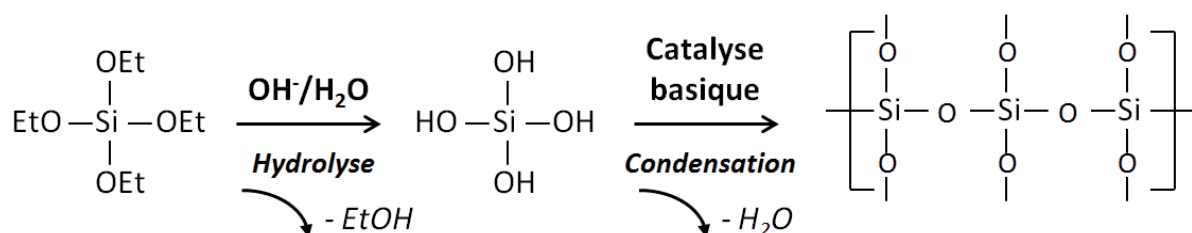


Figure I.33: Mécanisme d'hydrolyse/Condensation du TEOS en milieu basique conduisant à la formation de silice amorphe.

Une seconde stratégie, appliquée pour la première fois aux nanoparticules de FePt par Lee *et al.*¹¹⁸, consiste à conserver les ligands conventionnels (acide oléique/oleylamine) à et à réaliser la synthèse de l'écorce de silice dans un milieu confiné micellaire^{119,120, 121, 122, 123,124,125}. Les auteurs ont mis en place une microémulsion inverse dans laquelle de fines gouttelettes d'eau sont formées dans une phase principale organique par ajout d'un tensioactif non-ionique (IGEPAL-CO520). Ce système thermodynamiquement stable permet de former des micelles de faibles dimensions (d'une dizaine de nanomètres) contenant la phase aqueuse et dispersées dans une phase principale (cyclohexane) contenant, quant à elle, les nanoparticules de FePt¹²⁶. Après injection du TEOS, la réaction a lieu à température ambiante durant 72 heures. Ce système ainsi que le processus d'encapsulation des nanoparticules seront décrits plus en détail au cours du chapitre III.

A l'issue de cette synthèse, des nanoparticules de FePt@SiO₂ monodisperses en taille et présentant une épaisseur de silice uniforme sont obtenues. De plus, les nanoparticules s'avèrent majoritairement « mono-cœur », c'est-à-dire que chaque nanoparticule de FePt a été encapsulée individuellement par la silice, permettant ainsi de limiter la coalescence des nanoparticules lors du recuit. Ces auteurs ont également mis en évidence deux paramètres permettant de contrôler l'épaisseur des écorces: la concentration en nanoparticules de FePt et la quantité de TEOS injecté (voir Figure I.34.b).

Au terme de recuits réalisés à hautes températures (> 600°C) et sous atmosphère réductrice, aucune coalescence entre nanoparticules n'est observée jusqu'à des températures de recuit de 800 °C comme le confirme les largeurs à mi-hauteur constantes des pics de diffraction enregistrés pour différentes température de recuit (voir figure I.34.c).

Cependant, quelle que soit la méthode employée pour la synthèse des nanoparticules FePt@SiO₂, aucun protocole d'élimination des écorces de silice après recuit n'a été proposé dans la littérature. Ainsi, sur les diffractogrammes enregistrés sur ce type de

poudre (voir figure 34.c), nous constatons la présence d'un très large pic de diffraction, pour des valeurs de 2θ comprises entre 20 et 30°, correspondant à la silice amorphe et localisé dans le même domaine angulaire que les pics de surstructure (001) et (110) associé à la phase $L1_0$. Ce second pic est indiqué sur les diffractogrammes par des pointillés. A terme, la présence de ces écorces empêche la fonctionnalisation et la stabilisation colloïdale des nanoparticules de FePt- $L1_0$ après recuit. Par ailleurs, dans le cas de nanoparticules de FePt@SiO₂ synthétisées par voie micro-émulsion, la silice cristallise à 1000°C et la taille des nanoparticules de FePt augmente (diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction) indiquant que l'écorce de silice ne remplit plus son rôle de barrière protectrice. Ainsi, la température de recuit ne devra pas dépasser 1000°C pour cette méthode.

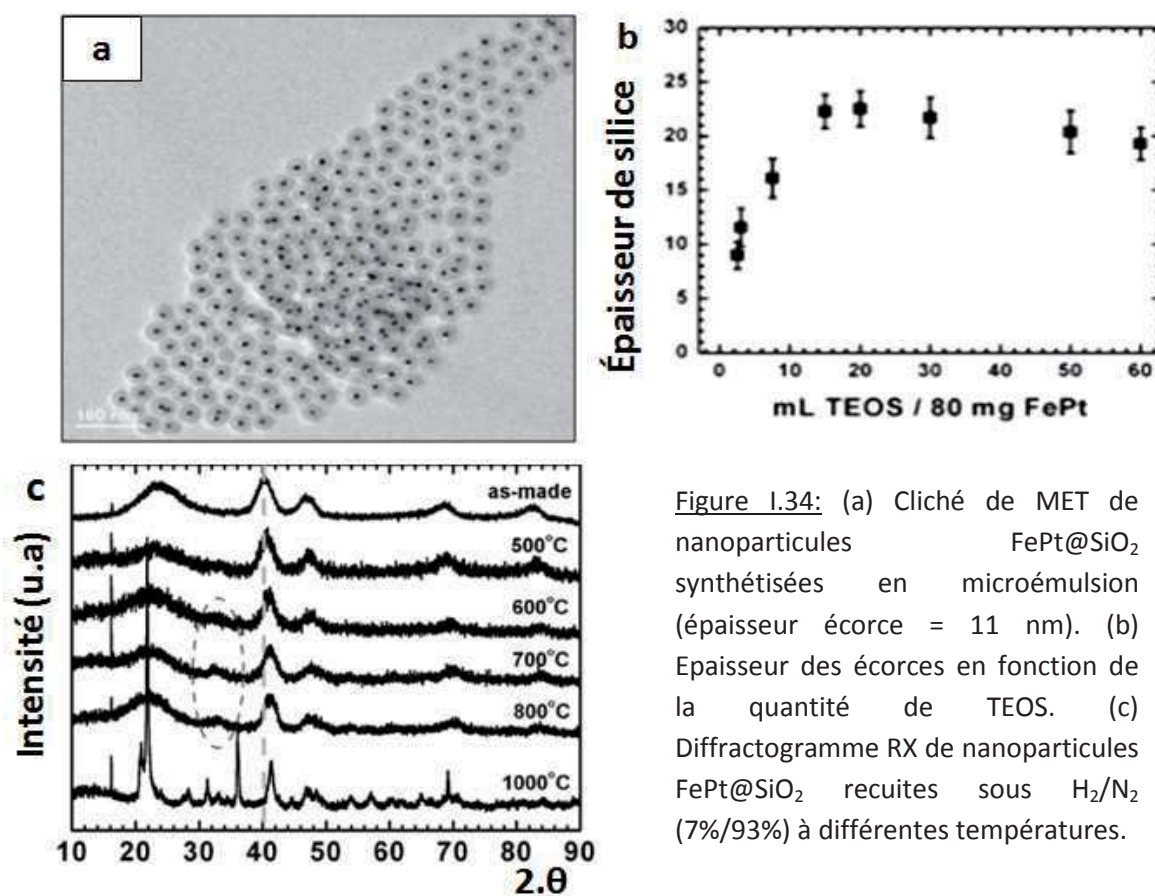


Figure 1.34: (a) Cliché de MET de nanoparticules FePt@SiO₂ synthétisées en microémulsion (épaisseur écorce = 11 nm). (b) Epaisseur des écorces en fonction de la quantité de TEOS. (c) Diffractogramme RX de nanoparticules FePt@SiO₂ recuites sous H₂/N₂ (7%/93%) à différentes températures.

Les caractérisations magnétiques, réalisées sur des nanoparticules FePt@SiO₂ recuites, révèlent une température de blocage proche de 150 K alors qu'une valeur supérieure à 300 K est attendue dans le cas de nanoparticules FePt- $L1_0$. Des travaux similaires menés par Colak et *al.*¹²⁷ indiquent une valeur de champ coercitif de l'ordre de 2 à 3 kOe contre 10 kOe mesurés pour les recuits sur NaCl. Nous nous efforcerons de comprendre ces propriétés dans le Chapitre III.

b. Encapsulation par une écorce d'oxyde métallique

Des écorces d'oxydes métalliques de quelques nanomètres peuvent être élaborées, autour de nanoparticules de FePt- γ primaires ($\varnothing \approx 6$ nm), par thermolyse de précurseurs

métalliques. Ces protocoles de synthèse, mis en œuvre à une température proche de 300°C, en présence d'un agent réducteur, sous atmosphère inerte et dans un solvant à haut point d'ébullition (dioctyléther, dibenzyléther, diphenyléther) permettent la formation d'écorces inertes de l'alliage FePt. Ces écorces sont constituées d'oxyde de zinc¹²⁸, de manganèse¹²⁹ ou de magnésium^{130,131,132}. A titre d'exemple, une écorce de MgO a été synthétisée autour de nanoparticules de FePt- γ ($\varnothing \approx 7$ nm) préalablement dispersées dans le dibenzylether suivant un protocole reposant sur la thermolyse du précurseur Mg(acac)₂ à 300°C en présence de l'agent réducteur 1,2-tétradécanediol et des ligands acide oléique et oleyl amine¹³⁰.

Les observations au MET révèlent la formation d'une écorce irrégulière encapsulant les nanoparticules FePt (voir Figure I.35.a). Un recuit est ensuite réalisé à 750°C suivi de la dissolution de l'écorce de MgO en milieu acide (HCl, 0,5 M). Par la suite, un transfert de phase a pu être effectué grâce à l'emploi de l'hexadécanethiol (HDT) et l'acide oléique comme molécules stabilisantes. A l'issue de ce protocole, les nanoparticules de FePt récupérées ont très peu coalescé (voir figure I.35.b) et semblent présenter, d'après les auteurs de ces travaux, une très bonne stabilité colloïdale dans le chloroforme.

L'absence de coalescence observée par MET est confirmée par des largeurs à mi-hauteur élevées des pics de diffraction RX en comparaison de nanoparticules de FePt recuites dans les mêmes conditions mais sans écorce protectrice (voir figure I.35.c). Par ailleurs, la forte intensité des pics de structure (001) et (110) correspond à la transition des nanoparticules vers la phase L1₀. Les caractérisations des propriétés magnétiques au SQUID révèlent une valeur du champ coercitif H_c \approx 10 kOe similaire à celui mesuré à l'issue du recuit dans NaCl.

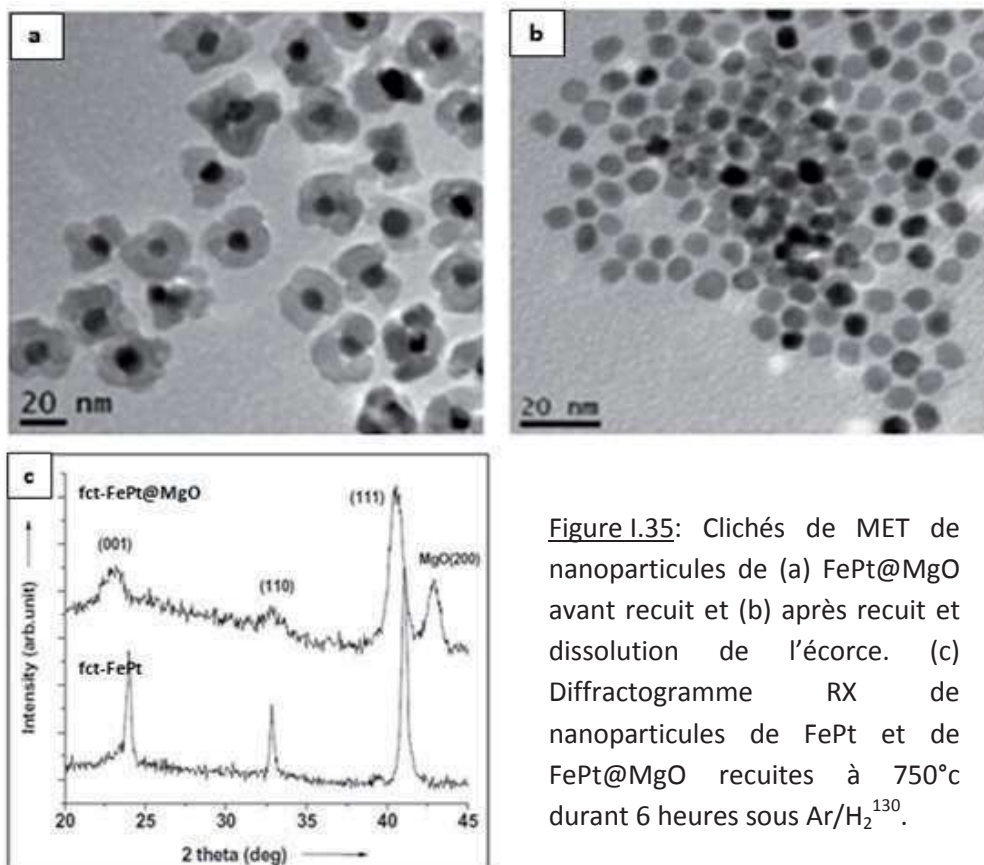


Figure I.35: Clichés de MET de nanoparticules de (a) FePt@MgO avant recuit et (b) après recuit et dissolution de l'écorce. (c) Diffractogramme RX de nanoparticules de FePt et de FePt@MgO recuites à 750°C durant 6 heures sous Ar/H₂¹³⁰.

II.2.4.Conclusion

Plusieurs stratégies, reposant sur une étape de recuit, permettent l'obtention de nanoparticules de FePt non coalescées et ayant transité vers la phase L1₀ (comportement ferromagnétique fort à température ambiante). Parmi ces méthodes, l'utilisation d'une matrice de NaCl semble être fiable, rapide, peu coûteuse et permet d'obtenir un fort taux de conversion de la variété γ vers L1₀ tout en minimisant la coalescence des nanoparticules de FePt. En raison de la décomposition lors du recuit des ligands organiques acide oléique et oleylamine, la stabilisation colloïdale en milieu aqueux de ces nanoparticules recuites doit avoir lieu en présence de nouveaux ligands adaptés¹¹¹.

La stratégie du recuit protégé par une écorce d'oxyde semble être la méthode la mieux contrôlée et la plus efficace. Que ce soit par thermolyse de précurseurs métalliques (écorce de MgO, ZnO, MnO, etc), par voie sol-gel ou en micro-émulsion inverse (écorce de silice), il est possible de former une barrière individuelle autour de chaque nanoparticule. La stabilité théorique des différents matériaux d'écorces annoncée dans la littérature (Tableau I.4) laisse envisager la réalisation de recuits à des températures supérieures à 600°C, permettant des taux élevés de transition vers la phase L1₀. De plus, il est possible dans la plupart des cas de dissoudre l'écorce d'oxyde métallique et de redisperser les nanoparticules mise en présence d'une phase organique contenant de nouveaux ligands. Notons que le choix de l'écorce sera également guidé par son aptitude à être dissoute à la suite du recuit ainsi que par la facilité de redispersion des nanoparticules FePt-L1₀.

Tableau I.4: Températures maximales de stabilité annoncées des différents matériaux d'écorce envisagés pour les recuits protégés.

nature de l'écorce	température maximale de stabilité de l'écorce*	références
γ -Fe ₂ O ₃	600°C	133
MgO	2000°C	130
ZnO	1975°C	128
MnO	1600°C	129
SiO ₂	1000°C	114,115,118,134

* valeur attendue pour un matériau massif

Conclusion

Afin de répondre aux problèmes posés par la miniaturisation des systèmes de stockage de données, notamment la contrainte liée à l'apparition du superparamagnétisme pour les nanoparticules les plus petites, des matériaux tels que les alliages métalliques (CoPt, FePt, *etc*) ont été envisagés. Le choix de l'alliage FePt pour le stockage de l'information se justifie par sa grande stabilité chimique, son comportement ferromagnétique à température ambiante jusqu'à des diamètres de nanoparticules de l'ordre de 3,5 nm. L'étude bibliographique menée précédemment nous a ainsi conduits à établir les critères auxquels doivent satisfaire les nanoparticules de FePt :

- 1) Comportement ferromagnétique fort à température ambiante (phase L1₀), obtenu pour un paramètre d'ordre S supérieur à 0,8, permettant d'atteindre des valeurs de constante d'anisotropie effective K_{eff} proches de celle de l'alliage massif FePt-L1₀.
- 2) Composition de l'alliage homogène et proche de Fe₅₀Pt₅₀. Au regard des travaux déjà publiés dans la littérature, nous attendons des valeurs de champ coercitif de l'ordre de quelques kOe à 10 kOe.
- 3) Diamètre des nanoparticules contrôlé et compris entre 4 et 10 nm. Plus petites seront les nanoparticules, plus grande sera la densité de stockage de l'information.
- 4) Nanoparticules monodisperses en taille afin de conserver des propriétés magnétiques équivalentes d'une nanoparticule à l'autre (au regard des résultats de la littérature, $\sigma/\bar{\phi} \leq 15\%$ semble accessible).
- 5) Stabilité colloïdale des nanoparticules FePt-L1₀ afin de les organiser sur un substrat

Au regard de l'étude comparative menée au cours de ce chapitre, il apparaît que la synthèse de nanoparticules de FePt par thermolyse de précurseurs Fe(CO)₅ et Pt(acac)₂, conduisant systématiquement à l'obtention de la variété γ , permet à la fois de maîtriser la composition chimique et la taille des nanoparticules tout en préservant leur caractère monodisperse. La composition chimique des nanoparticules est contrôlable au travers du rapport entre les quantités de précurseurs introduits tandis que le ratio précurseurs métalliques/ligands (AO/OAm) permet de contrôler précisément le diamètre des nanoparticules de FePt- γ sur une large gamme (3-10 nm) tout en préservant leurs monodispersité en taille.

Par la suite, la transition de la variété γ vers L1₀ (ferromagnétique à température ambiante) requiert des recuits à haute température (> 400°C) engendrant une forte coalescence des nanoparticules. Afin de minimiser cet effet, une stratégie prometteuse

consiste à mettre en place une barrière physique de diffusion. Ainsi, au prix d'une étape supplémentaire de synthèse, les nanoparticules de FePt sont encapsulées dans une coquille protectrice (SiO_2 , MgO , etc) ou dispersées dans une matrice (NaCl) (voir figure I.36).

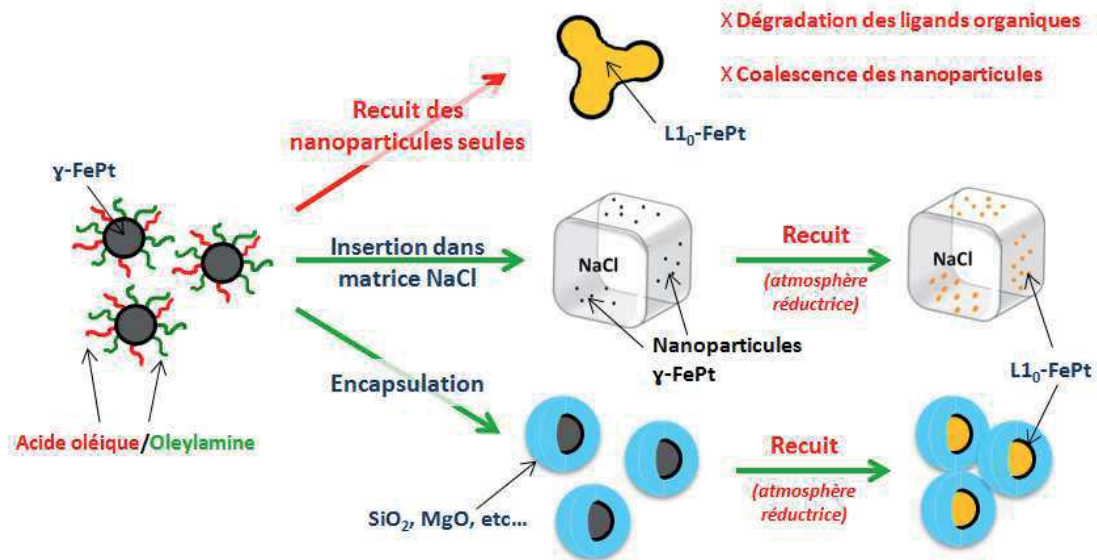


Figure I.36: Schéma des différentes stratégies permettant de limiter la coalescence des nanoparticules de FePt lors de recuit à haute température ($T > 600^\circ\text{C}$).

Ce recuit protégé engendre une étape supplémentaire d'élimination de la matrice ou des écorces protectrices. Cette étape pourra être un critère de choix déterminant sur la stratégie de recuit protégé à adopter de même que l'aptitude des nanoparticules alors récupérées à être redispersées dans le but d'obtenir des solutions colloïdales stables (voir figure I.37). Ces solutions colloïdales seront par la suite utilisées pour l'élaboration d'encre composites nanoparticules/copolymères à blocs susceptibles de permettre ensuite l'organisation des nanoparticules FePt- L1_0 sur un substrat.

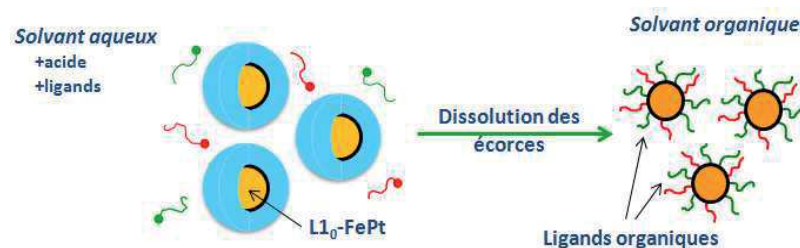


Figure I.37: Schéma de l'étape de dissolution des écorces d'oxyde après recuit et de redispersion des nanoparticules de FePt en présence de ligands.

Dans ce champ d'investigation, la stratégie prometteuse consistera à médier l'organisation de ces nanoparticules ferromagnétiques sur un substrat par l'auto-assemblage supramoléculaire de macromolécules copolymères à blocs. Cette stratégie sera mise en œuvre et discutée dans le Chapitre IV.

Chapitre II

**Synthèse contrôlée de nanoparticules de
FePt- γ et transition vers la phase L1₀**

Introduction

Le cahier des charges pour le stockage magnétique de l'information décrit précédemment impose d'accéder à des nanoparticules de composition $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ de variété $L1_0$ dont la taille et la composition doivent être rigoureusement contrôlées afin d'assurer des propriétés magnétiques homogènes pour chaque futur bit de stockage. Le diamètre des nanoparticules doit certes être minimal pour augmenter la densité de stockage mais supérieur à 3,5 nm pour qu'elles soient ferromagnétiques à température ambiante. Enfin, ces nanoparticules devront être redispersables dans un solvant afin d'élaborer des solutions colloïdales stables, conditions préalable pour leur organisation sur un substrat en vue de leur future application en tant que média magnétique discret. L'état de l'art exposé lors du précédent chapitre montre toute la difficulté d'accéder à la variété $L1_0$ et la synthèse des nanoparticules ferromagnétiques se décline en trois grandes étapes que nous chercherons à mettre en œuvre au cours de ce chapitre :

- ❖ la synthèse par thermolyse de précurseurs organométalliques de la variété γ « chimiquement » désordonnée, permettant un excellent contrôle de la morphologie et de la composition chimique des nanoparticules. L'optimisation des conditions de synthèse afin de rendre les nanoparticules conformes à notre cahier des charges sera présentée dans une première partie.
- ❖ Le recuit des nanoparticules est indispensable pour induire leur transition vers la variété $L1_0$. Celui-ci sera réalisé dans une matrice de NaCl afin de maintenir leur composition, leur taille et leur dispersion en taille inchangées.
- ❖ La stabilisation colloïdale de ces nanoparticules de structure $L1_0$ après élimination de la matrice de sel et redispersion dans un solvant.

I. Synthèse et caractérisation de nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}-\gamma$ de composition chimique et de taille contrôlées

Cette partie est consacrée à la production de nanoparticules de $\text{FePt}-\gamma$ par décomposition thermique de précurseurs de fer et de platine. Dans un premier temps, nous décrirons le protocole de Sun *et al.*³⁰ et l'adapterons afin de moduler la taille de ces nanoparticules en fonction des impératifs du cahier des charges. La partie suivante visera à caractériser la morphologie, la structure cristalline, la composition chimique, et la stabilité colloïdale de ces nanoparticules.

I.1. Protocole de synthèse de nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x-\gamma}$ par décomposition de précurseurs organométalliques

I.1.1. Description du protocole de référence

Le protocole décrit par Sun et *al.*³⁰ repose tout d'abord sur la formation, à partir des précurseurs organométalliques $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et en présence des ligands organiques acide oléique et oleylamine, de complexes fer-oléate et platine-oleylamine. Les températures de décomposition de ces complexes, déterminées dans la littérature sont de l'ordre de 200°C ¹³⁵ et 265°C ⁷⁴ respectivement pour le fer et le platine. Afin d'atteindre des températures plus élevées lors de la synthèse ($\approx 300^\circ\text{C}$), l'utilisation d'un solvant organique à haut point d'ébullition, le dioctyléther ($T_{\text{ébullition}} \approx 290^\circ\text{C}$), est nécessaire. De plus, parce que la thermolyse du $\text{Pt}(\text{acac})_2$ conduit à la libération de cations Pt^{2+} , un agent réducteur, le 1,2-hexadécanediol, est introduit en excès pour permettre sa réduction totale. Le schéma du montage et des principaux paramètres de synthèse est présenté sur la Figure II.1. Les formules chimiques des différents réactifs sont présentées en annexe (voir Annexe C). Le protocole se décline en plusieurs étapes détaillées ci-dessous:

Protocole II.1 Synthèse de nanoparticules de FePt_γ de 4 nm de diamètre

Matériel: $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (Sigma Aldrich, 99,99%), $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Sigma Aldrich, 99,99%), 1,2-hexadécanediol (Sigma Aldrich, 90%), dioctyléther (Sigma Aldrich, 99%), acide oléique (AO) (Sigma Aldrich, 99%), oleylamine (OAm) (Sigma Aldrich, 70%), ballon tricol de 100 ml, réfrigérant, chauffe ballon (Thermo-Fisher), thermocouple (Fisher-Scientific, Sonde Pt100), régulateur de température (Fisher-Scientific).

Protocole expérimental: Dans un montage à reflux comprenant un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une sonde de température, 20 ml de dioctyléther, 0,5 mmol de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ et 1,5 mmol de 1,2-hexadécanediol sont introduits simultanément et mélangés sous agitation magnétique. Un dégazage par bullage à l'argon durant 30 minutes nous permet d'éliminer en grande partie l'oxygène du milieu réactionnel. Durant toute la durée de la synthèse, un léger flux d'argon est maintenu en tête du réfrigérant. A l'aide d'un chauffe ballon associé à un système de contrôle et à un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel, le mélange est chauffé, sous agitation magnétique, à 100°C jusqu'à dissolution totale du précurseur de platine et du 1,2-hexadécanediol et formation d'une solution limpide jaune. Une quantité de 0,5 mmol d'AO et 0,5 mmol d'OAm ainsi que 1 mmol de précurseur de fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont alors introduits à l'aide d'une micro-seringue. Le précurseur de fer est introduit en large excès afin de compenser son caractère très volatil ($T_{\text{éb}} = 103^\circ\text{C}$). Le milieu réactionnel est alors chauffé à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à une température de plateau de 295°C . Une fois cette température atteinte, le milieu réactionnel est laissé à reflux pendant 30 minutes. Au cours de la montée en température, la solution change progressivement de couleur passant du jaune au marron avant de devenir noire. Une fois la réaction terminée, le mélange est refroidi à température ambiante.

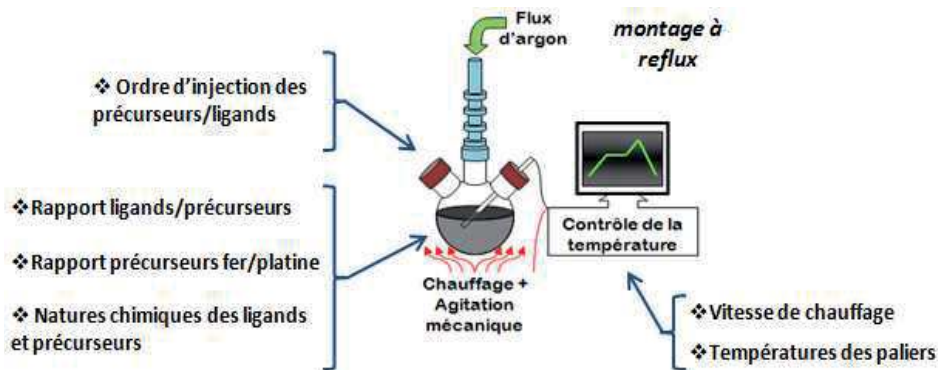


Figure II.1: Schéma du montage et des principaux paramètres de la synthèse par thermolyse des nanoparticules de FePt- γ .

Après synthèse, plusieurs étapes de lavage sont nécessaires afin d'éliminer toutes traces de réactifs. De plus, les molécules stabilisantes sont greffées en surface des nanoparticules en fin de synthèse afin de favoriser leur stabilisation colloïdale dans un solvant apolaire. Ce greffage est effectué par l'intermédiaire d'interactions entre les groupements fonctionnels des ligands et les atomes métalliques de surface: la fonction carboxylique de l'AO complexe les atomes de fer de surface tandis que la fonction amine de l'OAm se lie au platine par liaison donneur-accepteur. Les chaînes hydrophobes des ligands interagissent favorablement avec les molécules de solvant (cyclohexane) à l'origine de forces de solvation^{136,137} empêchant la floculation des nanoparticules de FePt.

Protocole II.2 Procédure de lavage des nanoparticules de FePt- γ

Matériel : Tubes à centrifuger de 50 ml (tubes gradués en PolyPropylène à fond conique), éthanol (Scharlau, 99,9%), acide oléique (Sigma Aldrich, 99%), oleylamine (Sigma Aldrich, 70%), cyclohexane (Sigma Aldrich, 99,9%).

Procédure : Dans un premier temps, 40 ml d'éthanol sont ajoutés à la dispersion noire de nanoparticules de FePt. Le changement de polarité du solvant est à l'origine de la déstabilisation de la dispersion (coagulation des nanoparticules) et de la formation d'un précipité noir. Le mélange est alors centrifugé (9000 rpm, 30 minutes) puis le surnageant de teinte jaune-orangé est éliminé. Les nanoparticules sont ensuite redispersées dans 20 ml de solvant organique apolaire (cyclohexane) avec ajout d'un faible volume d'AO et d'OAm (0,05 ml chacun soit $\approx 0,15$ mmol). Ces faibles quantités de stabilisants permettent de compenser la désorption partielle des ligands survenue lors des étapes de purification. Ce cycle de purification est alors répété trois fois afin d'obtenir une dispersion stable de nanoparticules.

I.1.2. Modification du protocole de référence en vue de contrôler le diamètre des nanoparticules

L'étude bibliographique menée précédemment nous a permis d'identifier des paramètres permettant de contrôler le diamètre des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse *via* une modulation de la vitesse de nucléation des germes dans le milieu réactionnel. Sur la base du protocole de Sun *al.*³⁰, Chen et *al.*⁹⁵ ont montré la possibilité de

contrôler le diamètre des nanoparticules au travers du cycle de température de la synthèse (pente de montée en température, température de palier final) (Voir Chapitre I, II.3.2.b). Cependant, en accord avec les résultats obtenus par Delalande et *al.*^{56,80}, les synthèses que nous avons réalisées en suivant ce protocole conduisent à des nanoparticules de FePt de composition chimique de l'ordre de $\text{Fe}_{25}\text{Pt}_{75}$ ne satisfaisant pas à notre cahier des charges.

La cinétique de nucléation des germes est également dépendante du rapport entre la quantité de précurseurs métalliques et celle des ligands lors de la synthèse par thermolyse. Ce ratio doit permettre le contrôle, au nanomètre près, du diamètre des nanoparticules de FePt entre 2 et 10 nm tout en conservant leur composition chimique proche de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ⁷¹. Au cours de notre étude, nous chercherons d'une part à reproduire et valider les résultats présentés dans la littérature à ce sujet et, d'autre part, à optimiser simultanément la dispersité en taille et le contrôle de la composition chimique des nanoparticules en fonction de leurs différents diamètres.

Afin de moduler le diamètre des nanoparticules, le protocole de Sun *et al.* (Protocole II.1) a alors été modifié de la façon suivante : le rapport entre précurseurs métalliques et ligands présents dans le milieu réactionnel a été progressivement diminué par augmentation de la quantité d'acide oléique et d'oleylamine injectés. Nous allons ainsi faire varier la quantité de chaque ligand entre 0,5 mmol et 4 mmol tout en maintenant constantes les quantités de chaque précurseur organométallique ($n\text{Fe}(\text{CO})_5 = 1$ mmol et $n\text{Pt}(\text{acac})_2 = 0,5$ mmol). Le rapport entre quantité d'acide oléique et quantité d'oleylamine est maintenu constant et égal à 1. Enfin, contrairement aux protocoles élaborés par Nandwana et *al.*⁷¹, la durée de palier à 300°C est fixée à 30 minutes et la vitesse de montée en température est maintenue constante autour de 10°C/min. Les nanoparticules de FePt obtenues à l'issue des synthèses sont récupérées et lavées selon le protocole II.2. Pour toute la suite de notre étude, les principaux résultats des caractérisations seront exprimés en fonction du paramètre R, défini comme le rapport entre le nombre de moles d'oleylamine et de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ introduits lors de la synthèse.

I.2. Caractérisations des nanoparticules de FePt

I.2.1. Caractérisations morphologiques et structurales

a. Observation de la taille et de la morphologie par MET

Ces nanoparticules de FePt ont tout d'abord été observées au MET après avoir été déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. L'échantillon à observer est préparé par dépôt, sur les grilles, d'une goutte d'une dispersion stable de nanoparticules fortement diluée dans du cyclohexane (dilution par un facteur 100). Une faible concentration en nanoparticules dans l'échantillon favorise l'observation en transmission en permettant, après séchage, d'obtenir des dépôts monocouches de nanoparticules et d'éviter la formation d'agrégats. Le microscope utilisé au cours de notre étude est le modèle Hitachi

H7650, dont la tension d'accélération est comprise entre 80 et 120 kV, équipé d'une caméra ORIUS SC1000 11MPx (GATAN) et du logiciel d'acquisition DigitalMicrograph (GATAN). Ce microscope électronique a été utilisé pour des observations atteignant des grossissements de 600000 et une résolution de 1nm. Le diamètre moyen des nanoparticules (\varnothing) et l'écart-type (σ) associé ont été calculés à l'aide du logiciel de traitement d'images *ImageJ*. Afin d'obtenir des données statistiques fiables, ce diamètre moyen a été mesuré sur une large population de nanoparticules (plusieurs milliers) au travers d'un procédé de traitement d'image par « binarisation » et reconnaissance d'objets quasi-sphériques.

Les clichés de MET de ces différents lots de nanoparticules révèlent une augmentation du diamètre de ces nanoparticules quasi-sphériques avec la quantité de ligands introduits lors de la synthèse (voir figure II.2.a). Cette augmentation de la quantité de ligands ($1 < R < 8$) conduit à des diamètres moyens compris entre 4 et 8 nm. Quel que soit le diamètre moyen, le caractère monodisperse en taille des nanoparticules est conservé (voir figure II.2.b). Ainsi, le coefficient de variation défini comme le rapport entre écart-type et diamètre moyen calculé est constant quelle que soit la valeur moyenne à une valeur de l'ordre de 12 %, très proche de la valeur définie dans le cahier des charges ($\approx 15\%$). Toutefois, les valeurs de polydispersité obtenues demeurent supérieures au rapport annoncé par Sun et *al.* (5%). Cette évolution monotone du diamètre en fonction de la quantité de ligands associée à une conservation de la dispersité et une distribution en taille monomodale semble indiquer que le mécanisme de formation des nanoparticules est inchangé (Voir Chapitre I, II.3.2).

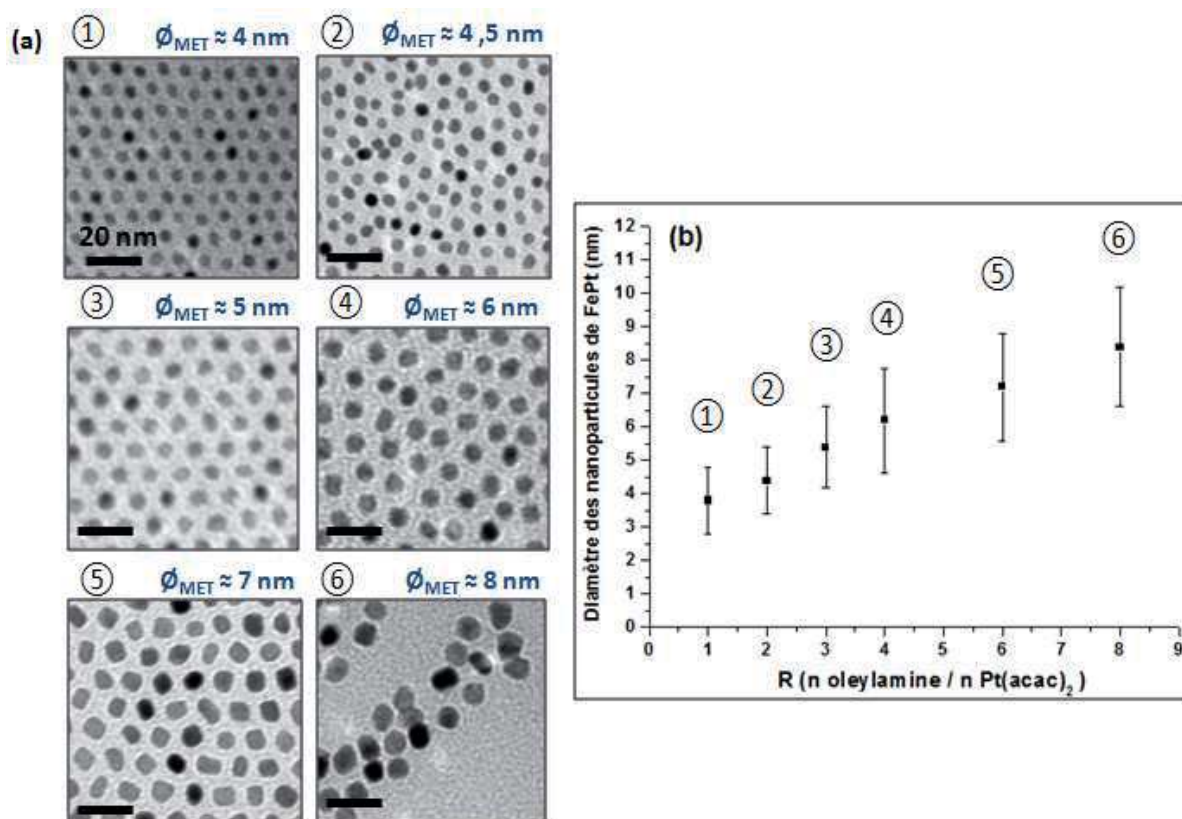


Figure II.2: (a) Clichés de MET de nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et $\text{Pt}(\text{acac})_2$, de diamètres contrôlés et compris entre 4 et 8 nm (échelle = 20nm). (b) Diamètres des nanoparticules mesurés au MET en fonction de R (l'amplitude des barres d'incertitude de part et d'autre de \varnothing est égale à deux fois σ).

Sur les clichés de la figure II.2.a, nous observons également l'auto-organisation des nanoparticules selon un réseau hexagonal compact en deux dimensions. Ce phénomène de nanostructuration s'explique par la présence des ligands organiques acide oléique et oleylamine greffés à la surface de nanoparticules homogènes en taille et permettant, après séchage sur la grille, de les maintenir à une distance constante (≈ 2 nm) les unes des autres.

Ces mêmes nanoparticules ont par la suite été observées en MET à haute résolution (JEOL 2200FX). Les différents clichés obtenus confirment la morphologie quasi-sphérique de ces nanoparticules. De plus, au regard de la résolution de l'appareillage (de l'ordre de 0,5 nm), la régularité de l'empilement atomique associée à l'absence d'une modification du contraste en surface permettent d'envisager l'absence d'une écorce d'oxyde de fer d'épaisseur supérieure à 0,5 nm en surface des nanoparticules (voir Figure II.3).

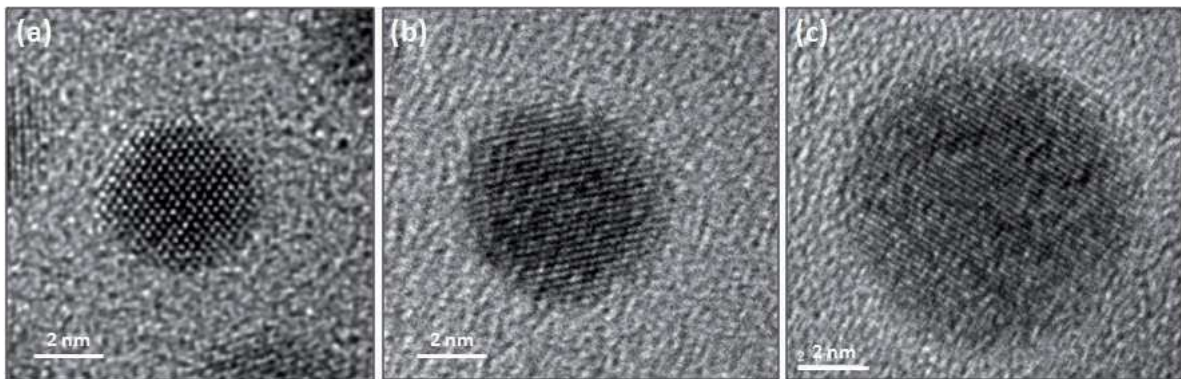


Figure II.3: Clichés de MET en haute résolution de nanoparticules de FePt de 4 nm (a), 6 nm (b) et 8 nm (c) de diamètre synthétisées par le protocole II.1.

b. Caractérisation de la structure cristalline par DRX

Afin de caractériser la structure cristalline des nanoparticules de FePt synthétisées, une poudre noire de nanoparticules est obtenue après séchage (90 °C, 30 minutes) des floculats de nanoparticules formés lors de l'étape de lavage. Cette poudre est ensuite disposée sur un substrat, composé d'un monocristal de silicium orienté, puis caractérisée, à température ambiante, par diffraction des rayons X (DRX). La mesure est réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical (X'pert Pro) en géométrie Bragg-Brentano, équipé d'un monochromateur avant en germanium pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (les conditions d'enregistrement et d'affinement de profil sont décrites dans le Tableau II.1).

Quelle que soit la quantité de ligands introduits, et donc la valeur du rapport R, ces matériaux cristallins sont monophasés et l'alliage de FePt cristallise dans une maille cubique à faces centrées (groupe d'espace F m-3m) caractéristique de la variété γ . La formation de cette phase métastable aux dépens de la variété $L1_0$ thermodynamiquement stable à température ambiante s'explique par des considérations cinétiques liées au mécanisme de la synthèse. L'élargissement et la forme lorentzienne des pics semblent cohérents avec des tailles de cristallites nanométriques et la diminution progressive de leur largeur à mi-hauteur, pour un rapport R croissant, témoigne de l'augmentation de la taille des cristallites (voir figure II.4).

Tableau II.1: Conditions de mesure et d'affinement de profil des diffractogrammes des nanoparticules FePt- γ .

Système cristallin	Cubique (cubique à faces-centrées)
Groupe d'espace	Fm-3m
Nombre de motifs par maille	Z = 4
Longueur d'onde (Å)	CuK α_1 ($\lambda = 1.540562$ Å)
Température	300 K
Pas de comptage	0,017°
Fonction de profil	Pseudo-Voigt (Thompson-Cox-Hastings ¹³⁸)
Fond continu	Ligne de base manuelle (<i>Winplotr</i>)
Nombre de paramètres affinés	6
Domaine angulaire	8° - 130°
Nombre de réflexions	16

L'affinement de profil à partir de la fonction pseudo-Voigt de type Thompson-Cox-Hastings¹³⁸, réalisé à l'aide du programme *Fullprof*, nous permet non seulement de déduire le paramètre de maille mais aussi la taille moyenne des cristallites. Quelles que soient les valeurs de R, les tailles des cristallites calculées sont en bon accord avec les diamètres des nanoparticules de FePt observées au MET (voir Tableau II.1). Cette correspondance, même dans le cas de nanoparticules dont les diamètres sont de l'ordre de 8 nm, confirme le caractère monocristallin des nanoparticules synthétisées.

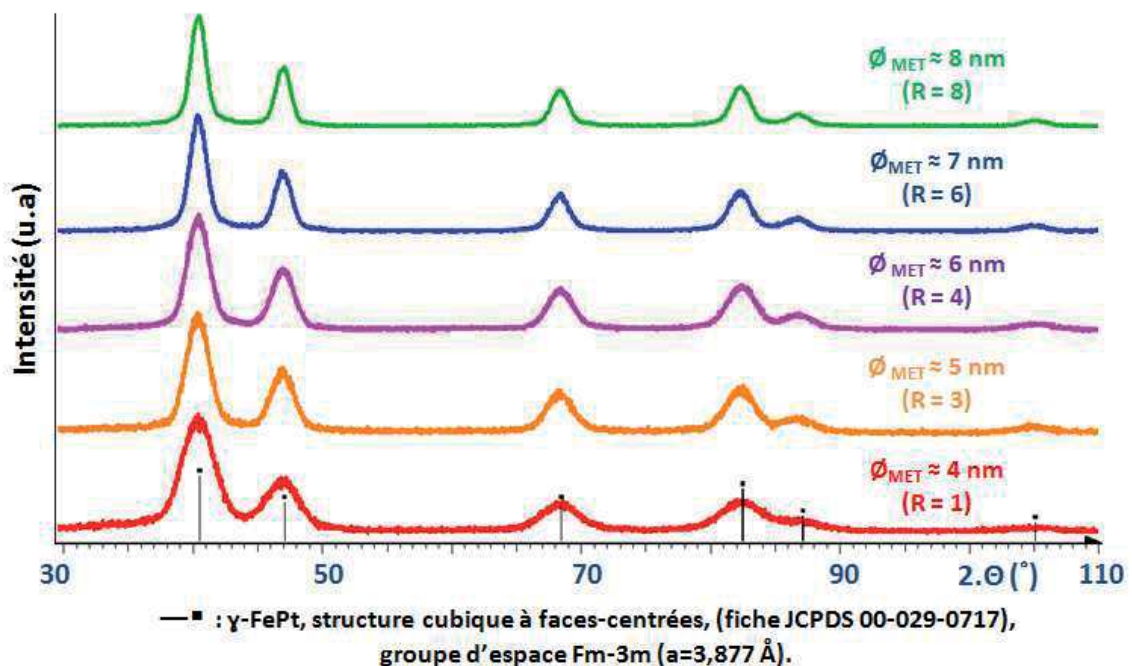


Figure II.4: Diffractogramme RX mesurés sur des poudres de nanoparticules de FePt de différents diamètres (R : rapport entre nombre de moles d'oleylamine et de Pt(acac)₂).

Enfin, nous remarquons que la valeur du paramètre de maille calculé augmente sensiblement pour les tailles de cristallite les plus élevées. Au regard des valeurs des rayons atomiques du fer et du platine (1,25 Å et 1,39 Å respectivement), cette augmentation permet d'envisager un enrichissement du matériau en platine à partir de 6 nm environ ($R \geq 4$). Afin de confirmer cette évolution, la composition chimique des nanoparticules en fonction de leur diamètre sera par la suite étudiée.

Tableau II.2: Tailles de cristallites et paramètres de mailles calculés après ajustement de profil des diffractogrammes des nanoparticules de FePt de différents diamètres.

R	1	2	3	4	6	8
Diamètre MET (nm)	4,1 ($\pm 0,6$)	4,5($\pm 0,6$)	5,4 ($\pm 0,6$)	6,2 ($\pm 0,6$)	7,1 ($\pm 0,8$)	8,4 ($\pm 0,9$)
Taille de cristallite (nm)	3	3,8	4,4	4,7	5,5	7,2
Paramètre de maille a (Å)	3,876(1)	3,878(1)	3,8790(7)	3,8822(4)	3,8853(4)	3,8828(4)
cRp (%)	15,4	17,3	16,6	14,8	13,3	13,5
cRwp (%)	17,0	19,5	18,9	17,1	15,8	15,9
cRexp (%)	13,9	15,8	15,8	15,4	12,2	13,1

I.2.2.Caractérisation de la composition chimique des nanoparticules

Au cours de cette partie, afin de caractériser la composition chimique des nanoparticules de FePt synthétisées, nous avons employé des techniques d'analyses permettant de déterminer soit la composition moyenne de l'ensemble d'un échantillon soit les différences de composition à l'échelle d'un nombre restreint de nanoparticules (échelle locale). La composition moyenne d'un lot de nanoparticule sera ainsi mesurée par analyse élémentaire ICP-OES (Inductively-Coupled-Plasma Optical Emission Spectroscopy) ainsi que par XPS (X-ray induced Photo-electron Spectroscopy) tandis que la composition à l'échelle locale sera mesurée par analyse EDX-STEM (Energy Dispersive X-ray spectroscopy Scanning Transmission Electron Microscopy).

a. Analyse de la composition chimique moyenne par ICP-OES

La composition chimique moyenne en fer et en platine des nanoparticules synthétisées par thermolyse a été déterminée par analyse élémentaire au moyen de la méthode ICP-OES. Cette technique impose de dissoudre les nanoparticules en milieu aqueux très acide puis à doser les cations de fer et de platine présents dans un échantillon. Afin de

correspondre à la gamme d'étalonnage préalablement réalisée avec des étalons standardisés de fer et de platine, la concentration de chaque cation dans la solution à doser doit être comprise entre 0,5 et 100 mg.l⁻¹. Les solutions à doser, respectivement de concentrations en cations Fe²⁺ et Pt⁴⁺ de l'ordre de 23 mg.l⁻¹ et 77 mg.l⁻¹, sont préparées selon le protocole suivant :

Protocole II.3 Préparation d'échantillon pour le dosage par ICP-OES.

Matériel: Ethanol (Scharlau, 99,9%), acide Chlorhydrique (Analar Normapur, 37%), acide nitrique (Xilab, 69 %), fiole jaugée de 100 ml, tube à centrifuger de 10 ml (Cellstar, tube en PolyPropylène à fond conique), dispersion de nanoparticules de FePt dans le cyclohexane.

Protocole expérimental: Un volume de la dispersion de nanoparticules de FePt obtenue précédemment correspondant à une masse de nanoparticules proche de 5 mg (d'après des mesures d'extrait sec) est centrifugé (9000 rpm, 15 minutes) après ajout de quelques millilitres d'éthanol. Une fois le surnageant éliminé, 5 ml d'une solution d'eau régale constituée d'acide chlorhydrique (2/3 en volume) et d'acide nitrique (1/3 en volume) est ajoutée pour dissoudre les nanoparticules. Pour une dissolution complète, l'eau régale est versée sur le précipité, dans le tube à centrifuger, directement après élimination du surnageant. Après agitation mécanique et un passage au bain à ultra-sons, le mélange est laissé au repos jusqu'à dissolution totale du précipité noir et obtention d'une solution homogène. Enfin, afin d'atteindre les concentrations cationiques souhaitées, la solution d'eau régale contenant les cations métalliques est diluée dans une fiole jaugée de 100 ml.

L'échantillon ainsi préparé est ensuite injecté dans l'appareil de mesure ICP-OES, vaporisé dans une chambre de nébulisation sous flux d'argon puis ionisé par un plasma d'argon. La désexcitation des cations métalliques entraîne l'émission de photons détectés par un détecteur CCD (Dispositif à Couplage de Charge) et dont l'énergie est caractéristique de l'élément l'ayant émis.

Pour les différents diamètres de nanoparticules de FePt, les valeurs de composition obtenues par ICP-OES sont proches de Fe₅₀Pt₅₀ (voir Tableau II.3). Pour des nanoparticules de 4 nm de diamètre (R = 1), la composition chimique mesurée est de Fe₅₇Pt₄₃ avec une incertitude de mesure de l'ordre de 1% (l'incertitude liée à la dilution lors de la préparation des échantillons est négligeable) ce qui est en accord avec celle obtenue par les auteurs de ce protocole ($\approx \text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$)³¹ (Voir Chapitre I).

Comme attendu, cette composition chimique diffère cependant du rapport initial entre précurseur de fer et de platine lors de la synthèse ($n_{\text{Fe}(\text{CO})_5}/n_{\text{Pt}(\text{acac})_2} = 2$). Le précurseur de fer utilisé lors de cette synthèse (Fe(CO)₅) présente un point d'ébullition relativement bas (T_{éb} = 103°C) en comparaison de la température maximale atteinte lors de la synthèse (280°C). Après son injection dans le milieu réactionnel à 100°C, celui-ci va se retrouver majoritairement présent dans la phase vapeur (observation d'une fumée blanchâtre se condensant sur les parois du réfrigérant tout au long de la synthèse). Ainsi, nous pouvons nous attendre à la présence majoritaire du complexe Pt-oleylamine en solution conduisant alors à la formation de nanoparticules plus riches en platine. L'ajout d'un excès de

précurseur de fer compense ainsi son caractère très volatile et permet d'obtenir des nanoparticules de composition proche de Fe₅₀Pt₅₀.

Les résultats obtenus indiquent cependant que la composition en fer évolue avec le diamètre des nanoparticules. Les nanoparticules de FePt synthétisées dont les diamètres sont compris entre 4 et 6 nm (1 < R < 4) présentent une composition chimique moyenne mesurée autour de Fe₅₅Pt₄₅. En revanche, pour des diamètres supérieurs à 6 nm (R > 4), la composition chimique moyenne est comprise entre Fe₄₅Pt₅₅ et Fe₅₂Pt₄₈ mais demeure encore dans la gamme de composition permettant de transiter vers la phase L1₀. Cette évolution du taux de fer concorde avec les valeurs du paramètre de maille a calculées précédemment par affinement des profils de diffraction (voir Tableau II.3).

Tableau II.3: Valeurs de la composition moyenne mesurée par ICP-OES et du paramètre de maille a pour différentes valeurs du rapport R.

R	1	2	3	4	6	8
Diamètre MET (nm)	4,1 (± 0,6)	4,5(± 0,6)	5,4 (± 0,6)	6,2 (± 0,6)	7,1 (± 0,8)	8,4 (± 0,9)
Paramètre de maille a (Å)	3,876(1)	3,878(1)	3,8790(7)	3,8822(4)	3,8853(4)	3,8828(4)
Composition moyenne (ICP)	Fe ₅₇ Pt ₄₃	Fe ₅₄ Pt ₄₆	Fe ₅₈ Pt ₄₂	Fe ₄₇ Pt ₅₃	Fe ₄₅ Pt ₅₅	Fe ₅₂ Pt ₄₈

Considérant le mécanisme de formation des nanoparticules proposé précédemment (voir Chapitre I, II.3.2.a), les taux de fer moins élevés mesurés pour des nanoparticules de plus grand diamètre (R > 4) pourraient provenir de la différence existant entre les températures de dégradation des complexes fer-oléate et platine-oleylamine. La décomposition du complexe de platine à une température bien plus basse que celle du complexe de fer favoriserait la formation de cristallites plus riches en platine. La dégradation des complexes fer-oléate est d'autant plus défavorisée que la concentration en acide oléique est élevée lors de la synthèse. D'autre part, la présence de l'agent réducteur 1,2 hexadecanediol, permettant de réduire à l'état 0 les atomes de platines dans le milieu réactionnel, favoriserait la formation de nucléi constitués exclusivement d'atomes de platine.

Afin de pallier cette diminution du taux de fer, des modifications du protocole opératoire pourraient être envisagées telles qu'une modification des quantités d'agent réducteur introduit ou la recherche d'une vitesse et d'une température d'addition optimale des précurseurs et ligands. Il a également été démontré que la composition chimique de ces nanoparticules peut être modifiée au travers du rapport entre précurseurs de fer et de platine. Cette voie présente l'avantage d'être aisément réalisable en conservant le protocole de synthèse initial inchangé et fera l'objet d'une étude ultérieure.

b. Analyse de la composition chimique à l'échelle locale par EDX-STEM

L'EDX-STEM permet l'étude de la composition chimique des nanoparticules de FePt à deux échelles. Tout d'abord, des mesures en grand nombre et sur de larges zones d'analyse permettront de déterminer la composition moyenne d'un échantillon. D'autre part, l'observation plus locale rend compte de l'existence d'hétérogénéités de composition entre des groupes de quelques dizaines de nanoparticules de FePt. Cependant, ces observations seront limitées par la résolution spatiale du spectromètre et du microscope, empêchant ainsi la cartographie chimique d'une nanoparticule de FePt unique et la mise en évidence d'hétérogénéités ou d'un gradient de composition dans un cristallite.

Au cours de l'analyse *in situ*, un dépôt monocouche de nanoparticules de FePt est excité par un faisceau électronique localisé sur une zone cible de l'échantillon. Les atomes de fer et de platine en se désexcitant émettent des radiations à des niveaux d'énergie distincts (respectivement $K\alpha$ et $M\alpha$) et dont les impacts enregistrés sont représentés à l'image sous la forme de points de couleur respectivement rouge et verte (voir figure II.5.a). Le spectre mesuré sur la zone d'analyse (voir figure II.5.b) rend compte de la présence de fer et de platine et des éléments constituant les grilles de microscopie (C, O, Cu).

Parce que le nombre d'atome est proportionnel au nombre de photons émis pour chaque espèce, la proportion entre atomes de fer et de platine présent dans la zone d'analyse est calculée via le rapport des aires des raies des niveaux d'énergie $K\alpha$ du fer et $M\alpha$ du platine (quantification par la méthode « ratio », voir Figure II.5.c). Lors de l'analyse de matériaux massifs, de nombreux effets dits de matrice (effet d'absorption, de fluorescence inter-éléments, d'épaisseur et de densité) rendent indispensable l'utilisation de méthodes de correction (ZAF, Phi-rho-Z)¹³⁹. Néanmoins, dans le cas d'un échantillon mince tel qu'un dépôt de nanoparticules en monocouche, ces effets sont négligeables rendant valide la quantification par la méthode « ratio ». Notons cependant que, dans le cas de films minces, la méthode de correction Cliff-Lorimer (« Thin-Film-Correction ») est adéquate mais nécessite l'utilisation de standards de FePt n'existant pas dans le commerce.

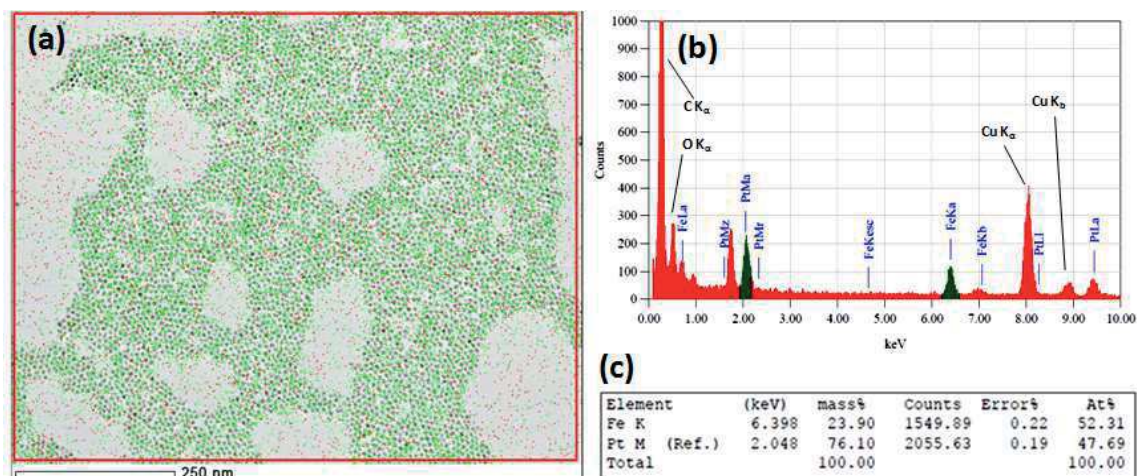


Figure II.5: (a) Superposition d'un cliché de STEM en champ clair de nanoparticules de FePt- γ et des cartographies élémentaires correspondant aux seuils d'énergies $K\alpha$ du fer (rouges) et $M\alpha$ du platine (verts) mesurés par STEM-EDX. (b) Spectre EDX de la zone d'analyse et (c) quantification du fer et du platine.

Plus localement, une série de mesures (environ 100 mesures) réalisée sur des ensembles de nanoparticules (constitués chacun d'une cinquantaine de nanoparticules) en différents lieux de la grille de microscopie nous permet de d'appréhender la distribution statistique de la composition en fer de l'échantillon ($\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$). Ces zones d'analyses sont prises de telles sortes qu'elles contiennent une population réduite de nanoparticules mais néanmoins suffisamment nombreuse pour obtenir un signal suffisamment intense. A l'issue de ces mesures, nous vérifions que le taux de fer au sein des nanoparticules (x_{Fe}) analysées demeure compris entre 40 % et 65 % afin d'assurer la transition vers la phase L1_0 . Plus précisément, nous cherchons également à contrôler que leur taux de fer demeure compris entre 50 % et 60 %. Comme nous l'avons indiqué lors de l'état de l'art, les propriétés magnétiques (champ coercitif ou température de Curie) d'un ensemble de nanoparticules de FePt-L1_0 augmentent de façon très significative dès que le taux de fer est compris dans cette gamme de composition (voir Chapitre I, II.1.2.a).

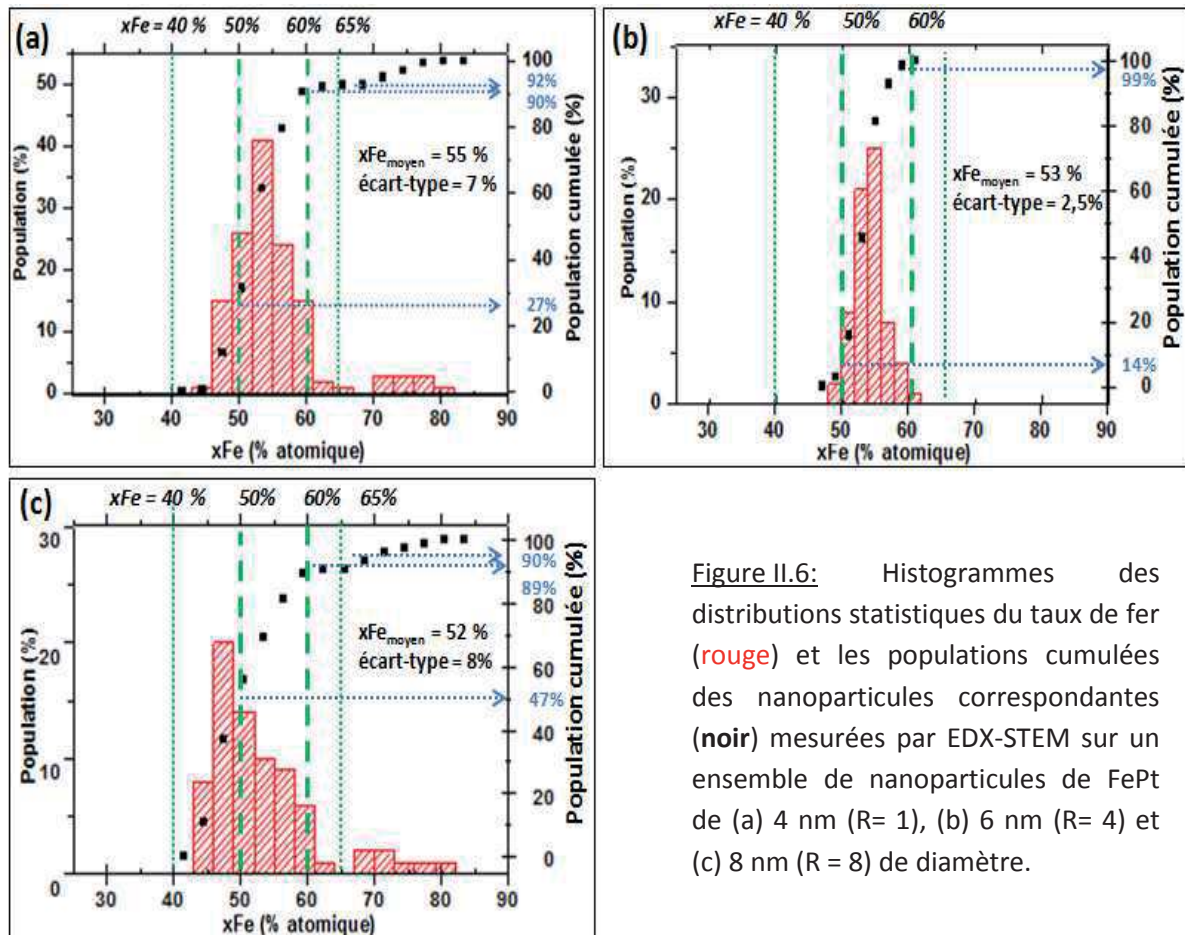


Figure II.6: Histogrammes des distributions statistiques du taux de fer (rouge) et les populations cumulée des nanoparticules correspondantes (noir) mesurées par EDX-STEM sur un ensemble de nanoparticules de FePt de (a) 4 nm ($R=1$), (b) 6 nm ($R=4$) et (c) 8 nm ($R=8$) de diamètre.

Les distributions des compositions en fer déterminées pour des nanoparticules de différents diamètres sont présentées sur la figure ci-dessus et les principales données statistiques sont rassemblées dans le tableau II.4. Pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre ($R=4$), nous mesurons une distribution statistique à l'allure gaussienne dont la valeur moyenne est $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$ et dont l'intégralité des nanoparticules présente une composition chimique en fer comprise entre $x_{\text{Fe}} = 40$ et $x_{\text{Fe}} = 65$ (voir figure II.6.b). L'écart-

type de cette distribution est de l'ordre de 2,5 %, indiquant le caractère monodisperse de la composition chimique des nanoparticules. Par ailleurs, 85 % des nanoparticules sondées présentent un taux de fer compris entre 50 % et 60 %, les rendant susceptibles de présenter un comportement magnétique homogène après transition vers la phase L1₀.

Pour des nanoparticules de FePt de 4 nm (R =1) et 8 nm (R = 8), une large majorité (respectivement 92 % et 90 %) des nanoparticules sondées présentent un taux de fer compris entre 40 et 65 % (voir figure II.6.a-c). Cependant, les distributions statistiques des compositions présentent une allure de type log-normale avec des valeurs d'écart-type calculées plus élevées que pour des nanoparticules de 6 nm ($\sigma = 7\%$ et 8% respectivement). Par ailleurs, seules 63 % des nanoparticules de 4 nm et 42 % des nanoparticules de 8 nm présentent un taux de fer compris entre 50 % et 60 %. Ces distributions statistiques des compositions chimiques laissent présager d'un comportement magnétique inhomogène après transition vers la phase L1₀ obtenue. De façon plus inattendue, nous identifions une seconde population très minoritaire, correspondant respectivement à 8% et 11% des nanoparticules, dont la composition en fer est supérieure à 65%. Cette population peut correspondre à la présence de nanoparticules de Fe₃Pt ou d'oxyde de fer synthétisées simultanément aux nanoparticules de FePt. Cependant, les caractérisations menées à l'échelle macroscopique par DRX et à l'échelle d'une nanoparticule par MET ne révèlent pas la présence d'oxyde. L'étude par XPS du degré d'oxydation des atomes de fer constituant les nanoparticules pourra apporter des informations afin d'expliquer ces observations.

Tableau II.4: Compositions moyennes mesurées par ICP-OES et EDX-STEM et données statistiques des compositions mesurées par EDX-STEM.

R	1	4	8
Diamètre MET (nm)	4,1 (± 0,6)	6,2 (± 0,6)	8,4 (± 0,9)
Composition moyenne (ICP-OES)	Fe ₅₇ Pt ₄₃	Fe ₄₇ Pt ₅₃	Fe ₅₂ Pt ₄₈
Composition moyenne (EDX-STEM)	Fe ₅₅ Pt ₄₅	Fe ₅₃ Pt ₄₇	Fe ₅₂ Pt ₄₈
Ecart-type sur le taux de fer (EDX-STEM)	7 %	2,5 %	8 %
Nanoparticules sondées avec 40 < xFe < 65	92 %	100 %	90 %
Nanoparticules sondées avec 50 < xFe < 60	63 %	85 %	42 %

c. Caractérisation de la composition chimique par XPS

L'étude de spectroscopie de photoélectrons X a été menée par C.Labrugère à l'ICMCB (CeCamA) en utilisant l'appareil XPS VG Escalab 220i XL (monochromateur, anode double Mg/Al, chambre de réaction, UPS) et nous permet d'étudier la nature chimique des éléments

présents, le rapport entre atomes de fer et de platine ainsi que leurs degrés d'oxydation. Les échantillons à analyser ont été préparés par dépôt de poudre de nanoparticules de FePt- γ sur un substrat d'indium. La technique de caractérisation par XPS ne permet de sonder que la surface d'un matériau en raison de la faible profondeur de réponse des photoélectrons émis par l'échantillon (< 10 nm). Cependant, les nanoparticules de FePt étudiées présentent un diamètre inférieur à cette limite et devraient ainsi être intégralement sondées en dépit de la couche de ligands en surface (ligands greffés ou libres en solution agglomérés après séchage) d'une épaisseur de quelques nanomètres³⁰.

La comparaison des aires des pics associés aux orbitales $4f_{7/2}$ du platine et $2p_{3/2}$ du fer nous permet de déterminer le rapport entre atome de fer et de platine dans le matériau (voir figure II.7.a-b). Les valeurs calculées pour des nanoparticules de 4, 6 et 8 nm de diamètre sont égales respectivement à $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$, $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$, $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ ce qui représente une composition chimique proche de celles obtenues par ICP-OES ou EDX-STEM (voir Tableau II.4). Les légères différences entre les valeurs de composition mesurées par XPS et par les autres techniques de caractérisation peuvent être expliquées par les fortes incertitudes associées à l'analyse XPS (de l'ordre de 10%), le bruit de mesure important sur le spectre du fer et les imprécisions dans la détermination des lignes de base des spectres. Ces imprécisions proviennent principalement du fort recouvrement des pics en particulier sur le spectre des orbitales 2p du fer. En conséquence, nous ne retiendrons ici que la validation de l'ordre de grandeur de la composition des nanoparticules de FePt- γ .

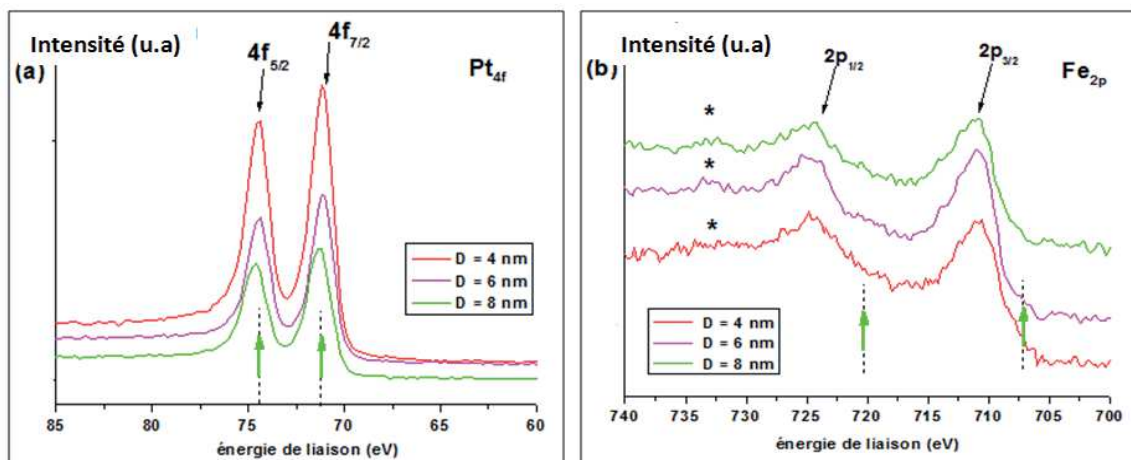


Figure II.7: Spectres XPS correspondants aux orbitales (a) 4f des atomes de platine et (b) 2p des atomes de fer des nanoparticules de FePt de différents diamètres.

L'état d'oxydation des atomes de fer et de platine des nanoparticules a été étudié au travers des positions des pics d'énergies sur les spectres XPS. Les positions des maximums d'énergie sont comparées aux données d'échantillons étalons (films de l'ordre de 10 nm d'épaisseur) de platine et de fer à l'état 0 (indiqués par des flèches vertes sur la figure II.7). Nous constatons que les atomes de platine sont effectivement présents à l'état réduit dans les nanoparticules. En revanche, les spectres mesurés pour les orbitales 2p du fer révèlent un décalage des pics vers les plus hautes énergies qui est caractéristique de la présence d'atomes de fer à des états oxydés +II et +III^{140,141}.

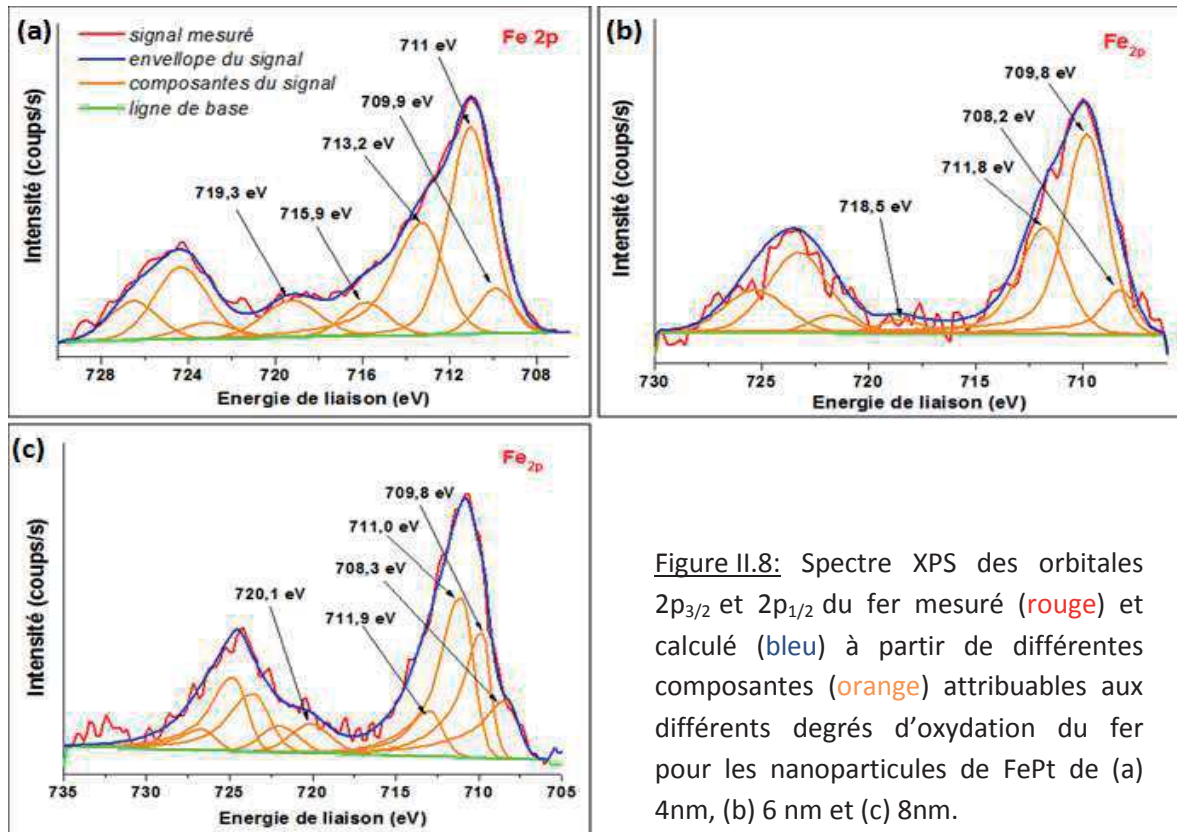


Figure II.8: Spectre XPS des orbitales $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du fer mesuré (rouge) et calculé (bleu) à partir de différentes composantes (orange) attribuables aux différents degrés d'oxydation du fer pour les nanoparticules de FePt de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm.

À l'issue de la déconvolution du pic associé à l'orbitale $2p_{3/2}$ du fer, nous constatons qu'une majorité des atomes de fer sont présents aux états oxydés +II et +III (voir figure II.8). Sur chaque spectre, nous identifions un premier pic autour de 709,9 eV attribué aux atomes de fer (+II), un second pic localisé à 711 eV correspondant aux atomes de fer à valence mixte (+II/+III) (Fe_3O_4) et un troisième pic entre 712 et 713 eV correspondant aux atomes de fer (+III) (Fe_2O_3) associé à un pic « satellite » situé entre 718,5 et 720,1 eV. Les atomes de fer (0), absents sur le spectre de nanoparticules de 4 nm, sont présents à des taux de l'ordre de 11 % et 19 % pour des nanoparticules de 6 nm (708,2 eV) et 8 nm (708,3 eV) (voir Tableau II.5).

Tableau II.5: Contributions des différents degrés d'oxydation du fer sur le spectre XPS des orbitales 2p des atomes de Fer des nanoparticules de FePt de 4, 6 et 8 nm.

Degrés d'oxydation du fer	4 nm		6 nm		8 nm	
	énergie de liaison (eV)	% atomique	énergie de liaison (eV)	% atomique	énergie de liaison (eV)	% atomique
0	-	≈ 0 %	708,2	11 %	708,3	19 %
+II/+III	709,9-713,2	≈ 100 %	709,8-711,8	89 %	709,8-711,9	81

La présence très majoritaire de fer oxydé va à l'encontre des résultats obtenus par DRX indiquant que les cristallites sont constitués d'un alliage de fer et de platine métallique, suggérant ainsi que seule la surface des nanoparticules contient du fer oxydé (couche de passivation). L'oxydation des atomes des fer de surface des nanoparticules de FePt aurait lieu une fois les nanoparticules extraites du milieu réactionnel et mises en présence de l'oxygène de l'air^{142,143}.

Afin d'étudier l'évolution dans le temps des cristallites de FePt synthétisées, une poudre de nanoparticule de FePt- γ de 4 nm a été caractérisée par DRX directement après synthèse puis après plusieurs jours d'exposition à l'air (voir figure II.9). Les affinements de profil des diffractogrammes RX ne révèlent pas la formation d'une phase cristalline d'oxyde de fer et montrent que ni de la structure cristalline des nanoparticules ni les valeurs de paramètres de maille n'évoluent dans le temps. Ces données cristallographiques confirment ainsi que l'oxydation des atomes de fer constituant les nanoparticules de FePt- γ ne concerne que les atomes de fer proches de la surface.

Dans ce sens, l'augmentation de la fraction de fer (0), à diamètre de nanoparticules croissant, peut être expliquée par une diminution du rapport entre atomes de surface et de volume avec la taille des nanoparticules. Cependant, les observations réalisées par MET-HR ne révélant pas la présence d'une écorce d'oxyde de fer enrobant chaque nanoparticule, il est probable que l'épaisseur de cette couche de passivation soit inférieure au nanomètre.

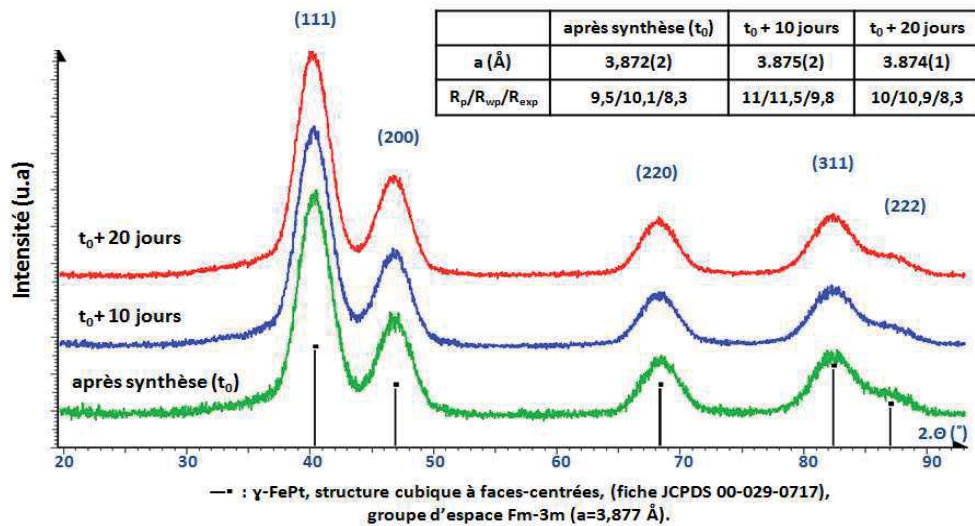


Figure II.9: Diffractogrammes RX d'une poudre de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm après différents temps d'exposition à l'air. En insert, paramètres de maille a et coefficients de fiabilité calculés après affinement de profil (*Fullprof*).

En référence à des travaux antérieurs menés par Delalande et *al.*^{56,80} sur des nanoparticules de FePt- γ élaborées selon la même voie de synthèse, l'observation en très grande majorité d'atomes de fer à l'état oxydé tire son origine de la structure des nanoparticules de FePt- γ ainsi que de la mesure XPS elle-même.

Ces auteurs ont tout d'abord mis en évidence, à partir d'une loi de Végard établie dans la littérature pour un film d'épaisseur nanométrique de FePt, que la composition de cœur des nanoparticules de FePt- γ obtenues par cette voie de synthèse (protocole de Sun et *al.*) différerait de la composition moyenne mesurée par ICP-OES (\approx Fe₅₅Pt₄₅) et avoisinerait Fe₃₀Pt₇₀. Cette faible teneur en fer pourrait être expliquée par le mécanisme de formation des nanoparticules de FePt (Voir Chapitre I, II.3.2.a). En raison de la moins bonne stabilité des complexes Pt-oleylamine en comparaison du Fe-oléate, des nucléi de platine pur seraient formés dans les premiers temps de la synthèse. Ces nucléi conduiraient ensuite à la formation de nanoparticules présentant un cœur riche en platine et une écorce riche en fer.

Par ailleurs, la très faible contribution des atomes de fer (0) au signal peut être expliquée par une différence d'atténuation en profondeur des photoélectrons émis par les atomes de fer et de platine. Cette atténuation est plus faible pour le platine car les photoélectrons émis par les orbitales 4f ont une énergie cinétique plus importante que les photoélectrons 2p du fer. En théorie, la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie des photoélectrons collectés est égale à l'énergie de la source d'émission des rayons X de l'appareillage (dans le cas de nos mesures : $h\nu = 1253,6$ eV). Compte tenu des énergies des photoélectrons émis par les orbitales 4f du platine et 2p du fer (≈ 71 et 711 eV), leur énergie cinétique est estimée respectivement à 1180 et 540 eV. Cette énergie cinétique est reliée au libre parcours moyen des photoélectrons au sein du matériau^{144,145}.

Cette profondeur d'atténuation est de 5 couches atomiques pour les orbitales 2p du fer contre 10 couches pour les orbitales 4f du platine. Considérant un rayon atomique du fer de $1,25$ Å et du platine de $1,39$ Å dans la maille cfc⁸⁷, la profondeur d'atténuation des photoélectrons est alors estimée à $1,5$ nm pour le fer et 3 nm pour le platine. Cette différence implique que l'intégralité des photoélectrons émis par des atomes de platine sont collectés contre uniquement ceux des atomes de fer oxydés de surface. Cet effet est accentué par la présence d'une couche de ligands en surface (épaisseur ≈ 1 nm).

Afin d'étudier la composition chimique et l'état d'oxydation des atomes au cœur des nanoparticules, nous avons réalisé l'analyse XPS après abrasion par un faisceau d'ion (ions Argon, pression partielle de $2 \cdot 10^{-7}$ mbar, tension de 3 kV). La profondeur d'abrasion de l'échantillon est modulable au travers de la durée d'exposition au faisceau d'ion et la vitesse de décapage théorique est ici de l'ordre de $0,2$ nm/s. Cependant, compte tenu des incertitudes sur la vitesse de décapage ainsi que sur l'épaisseur de la couche de ligands en surface des nanoparticules, nous retiendrons essentiellement qu'il s'avère nécessaire d'exposer durant plusieurs dizaines de seconde l'échantillon afin d'atteindre le cœur des nanoparticules de FePt.

Pour des nanoparticules de 4 et 6 nm de diamètre, une diminution très importante du taux de carbone et d'oxygène est observée pour une durée de décapage comprise entre 0 et 10 s correspondant au départ de la couche externe de ligands organiques en surface des nanoparticules (Voir Figure II.10.a-b). En revanche, ce taux demeure constant et très élevé dans le cas de nanoparticules de 8 nm ce qui pourrait être une conséquence des quantités importantes de ligands lors de la synthèse ($R = 8$) encore présents lors de l'analyse XPS en dépit des lavages successifs des nanoparticules (Voir Figure II.10.c).

Par ailleurs, la diminution des taux de carbone et d'oxygène s'accompagne d'une augmentation des taux de fer et de platine. En dépit des fortes incertitudes associées à cette technique de caractérisation, une tendance se dessine : l'augmentation plus importante du taux de platine en comparaison de celui du fer avec la durée (et donc la profondeur) de décapage. La composition initiale de surface des nanoparticules de 4 , 6 et 8 nm, proche de $Fe_{50}Pt_{50}$, diminue progressivement à durée de décapage croissante jusqu'à devenir constante à une valeur avoisinant $Fe_{40}Pt_{60}$. La diminution progressive du taux de fer est alors en accord avec une composition non-homogène au sein de chaque nanoparticule : un cœur plus riche en platine (nous mesurons des compositions comprises entre $Fe_{45}Pt_{55}$ et $Fe_{40}Pt_{60}$ qui restent dans la gamme de composition de la phase $L1_0$) et une surface plus riche en fer (oxydé).

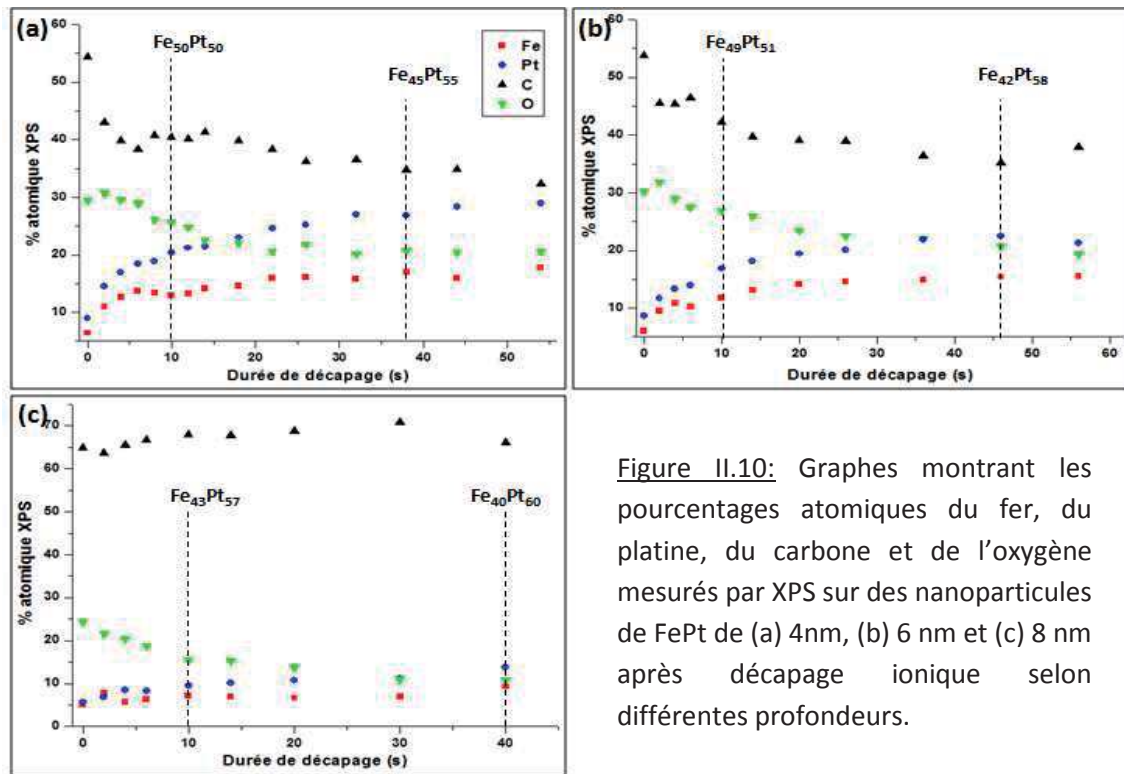


Figure II.10: Graphes montrant les pourcentages atomiques du fer, du platine, du carbone et de l'oxygène mesurés par XPS sur des nanoparticules de FePt de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm après décapage ionique selon différentes profondeurs.

Enfin, nous avons également étudié l'évolution du degré d'oxydation des atomes de fer en fonction de la durée de décapage. La superposition des spectres des orbitales 2p du fer pour différentes profondeurs laisse apparaître le passage d'un degré d'oxydation mixte +II/+III à 0 des atomes de fer en raison d'une diminution des énergies de liaison mesurées (voir figure II.11.a-c). La présence de fer métallique au cœur des nanoparticules est cohérente avec les mesures réalisées précédemment par DRX et la diminution du taux d'oxygène tout au long du décapage associée au départ des atomes de fer oxydé de surface.

Cependant, la technique d'abrasion par faisceau d'ion entraîne la réduction « artificielle » des atomes irradiés, pouvant être à l'origine d'une évolution du degré d'oxydation des atomes¹⁴⁶. Des études de films minces d'oxyde de fer, pour des conditions de décapage similaires (faisceau d'ion Ar⁺, tension proche), ont mis en évidence l'apparition de fer(0) dès les premières minutes d'irradiation^{147,148}. Néanmoins, les atomes de fer oxydés demeurent largement majoritaires en dépit de durées d'irradiation atteignant 60 minutes. Dans le cas de notre étude, les durées de décapage n'excédant pas 1 minute, il est très probable que l'observation de fer métallique corresponde bien au cœur des nanoparticules constitué de la phase FePt- γ .

Dans le cas d'une structure de type cœur-écorce telle que présentée par Delalande et al.^{56,80} (cœur très riche en platine et écorce d'oxyde de fer pur) nous avons estimé l'épaisseur d'écorce d'oxyde nécessaire afin d'atteindre une composition globale identique à celle mesurée en ICP-OES (la composition de cœur est celle mesurée par XPS après décapage). Cette épaisseur surestimée serait de 0,5 à 1 nm pour des nanoparticules de 4 et 6 nm et de 1 à 2 nm pour des nanoparticules de 8 nm. Pour ces dernières nanoparticules, de telles écorces d'oxyde, d'épaisseur supérieures à 1 nm, n'ont pas été observées en MET et il est probable que ces nanoparticules présentent plutôt un gradient de composition en fer dans toute l'épaisseur de la nanoparticule.

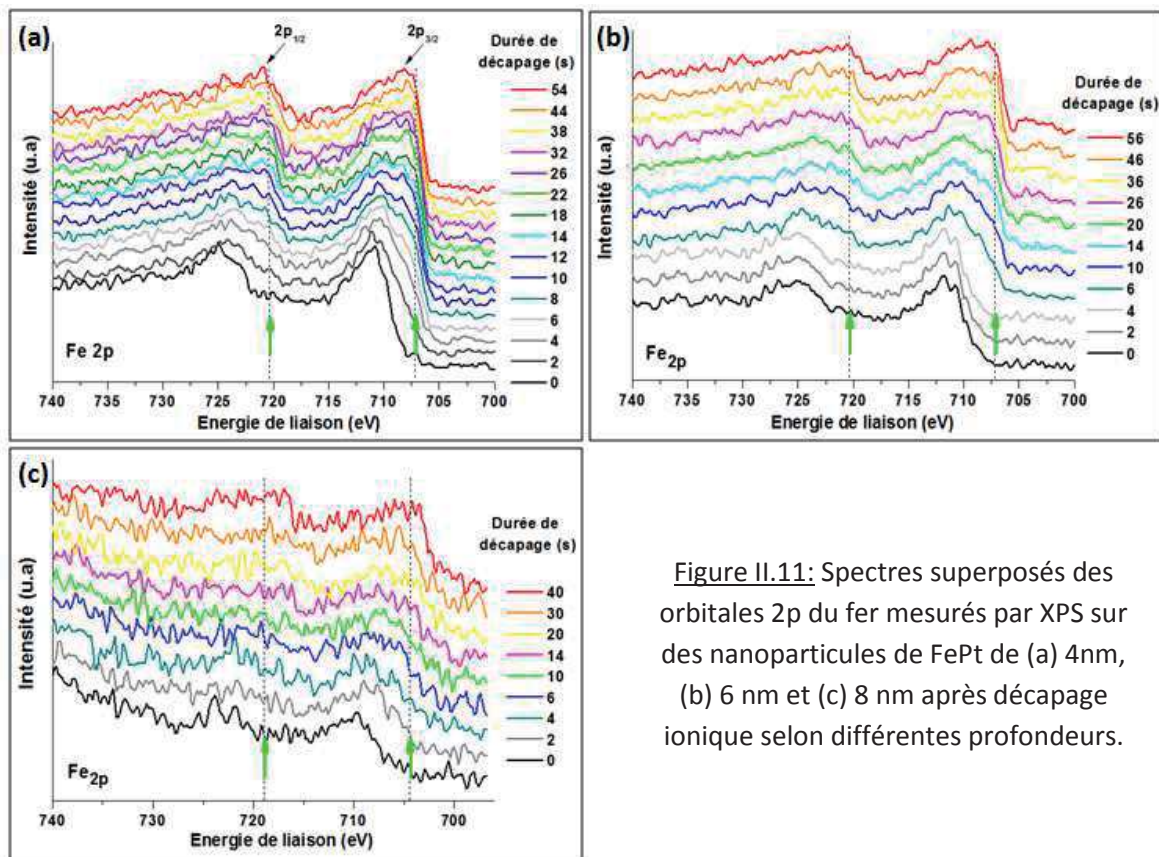


Figure II.11: Spectres superposés des orbitales 2p du fer mesurés par XPS sur des nanoparticules de FePt de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm après décapage ionique selon différentes profondeurs.

d. Bilan des caractérisations chimiques des nanoparticules

Bien que les compositions chimiques moyennes mesurées par ICP, EDX et XPS soient proches entre elles, autour de la valeur annoncée de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$, la composition moyenne en fer (ICP) diminue avec le diamètre des nanoparticules, passant de $\approx \text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ pour des diamètres de nanoparticules compris entre 4 et 5,5 nm à $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ - $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ pour des diamètres de 6 à 8 nm. Néanmoins, les distributions statistiques des compositions chimiques, mesurées localement par EDX, révèlent qu'une très large majorité des nanoparticules synthétisées présentent un taux de fer compris entre 40 et 65 % permettant par la suite la transition vers la variété L1_0 .

Enfin, la composition de surface mesurée par XPS est plus pauvre en fer et seuls des atomes de fer à différents états oxydés sont observés. Compte tenu des caractérisations structurales (DRX) et de la profondeur d'atténuation plus élevée pour le platine en comparaison du fer, nous émettons l'hypothèse que les nanoparticules ne présentent pas une composition chimique uniforme. Comme le révèlent le décapage ionique, les nanoparticules sont plus riches en platine dans leur cœur ($\approx \text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$) puis s'enrichissent en fer à l'approche de la surface ($\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ - $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$). Une telle distribution de composition est en accord avec le modèle de formation des nanoparticules proposé lors de la thermolyse: la formation de nucléi riches en platines puis la croissance des nanoparticules alimentées par les complexes métalliques présents dans le milieu réactionnel (voir Chapitre I, II.3.2.a). La présence très majoritaire de fer à l'état (0) après plusieurs secondes de décapage ionique est cohérente avec une telle structure et ne peut être uniquement imputée à l'effet réducteur du faisceau ionique permettant le décapage.

I.2.3. Ajustement de la composition chimique des nanoparticules

La composition chimique des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse est contrôlable en ajustant le rapport entre précurseurs (voir Chapitre I, II.3.1.a). Afin de compenser l'appauvrissement en fer observé dans le cas des nanoparticules de diamètres les plus élevés, la quantité de précurseurs de fer introduite a été augmentée à quantité de précurseur de platine constante. A partir des conditions du protocole II.1, des nanoparticules de FePt de 6 nm de diamètre ($R = 4$) ont été synthétisées pour différents rapports entre précurseurs métalliques (les quantités de ligands demeurent inchangées). Pour toute la suite de l'étude, les résultats des caractérisations effectuées seront présentés en fonction du paramètre P égal au rapport molaire entre précurseur de fer et de platine. Les compositions chimiques des nanoparticules de FePt ainsi synthétisées ont par la suite été déterminées par analyse ICP-OES (voir figure II.12.a).

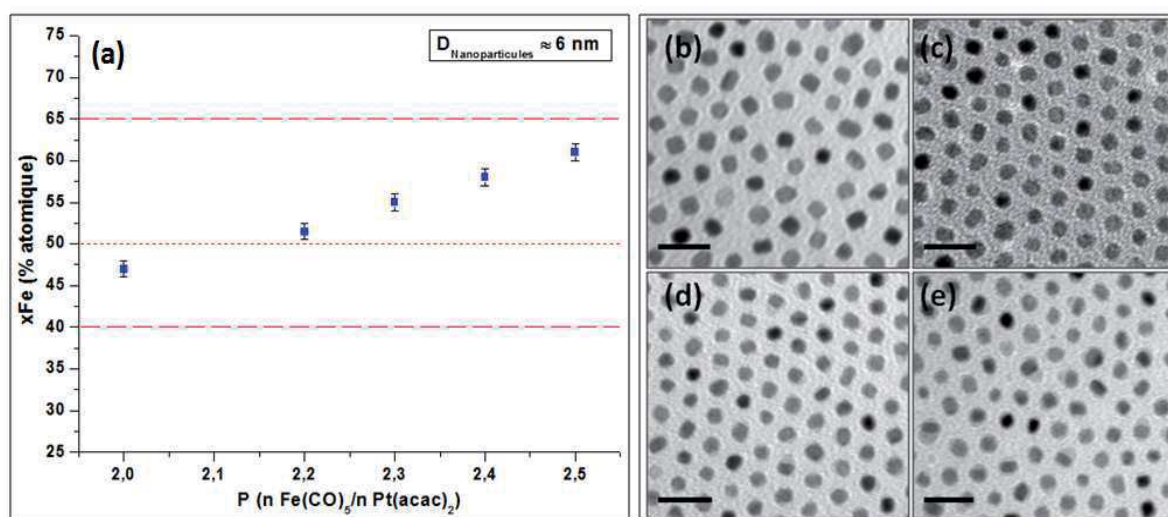


Figure II.12:(a) Graphe montrant l'évolution de la composition moyenne des nanoparticules de FePt ($\varnothing \approx 6$ nm, $R = 4$) mesurée par ICP en fonction du rapport P . Clichés de MET des nanoparticules synthétisées pour un rapport P égal à (b) 2, (b) 2,2, (c) 2,4 et (d) 2,5 (échelles = 20 nm).

L'augmentation de la quantité de précurseur de fer lors de la synthèse entraîne une augmentation de la composition en fer des nanoparticules. Ainsi, le taux de fer mesuré par ICP évolue de façon monotone de 47 % pour $P = 2$ ($n \text{ Fe(CO)}_5 = 1$ mmol) jusqu'à 61% pour $P = 2,5$ ($n \text{ Fe(CO)}_5 = 1,25$ mmol), ce qui indique que le domaine d'existence de la variété L_{10} peut être exploré en composition entre sa limite basse (40%) et sa limite haute (65%).

Pour ces différentes compositions, les diamètres moyens des nanoparticules observées sur les clichés de MET n'évolue pas et demeure proche de 6 nm. L'augmentation de la quantité de précurseur de fer semble néanmoins conduire à une modification de la morphologie des nanoparticules (voir figure II.12.b). Pour un taux de fer compris entre 50 et 55 % ($2,2 < P < 2,4$), les nanoparticules de FePt présentent une morphologie globalement

sphérique. En revanche, une composition en fer supérieure à 60 % ($P = 2,5$), correspondant à la limite de composition de la phase γ , conduit à la présence d'une couche externe irrégulière de contraste plus clair sur certaines nanoparticules. Un tel contraste pourrait correspondre à la formation d'une écorce non-uniforme et de faible épaisseur ($\approx 1\text{nm}$) très riche en fer voire constituée d'oxyde de fer. Cette écorce est issue de la thermolyse des précurseurs de fer excédentaires à la suite de la formation des nanoparticules de FePt- γ .

Ces nanoparticules de FePt de 6nm synthétisées pour différentes valeurs de P ont par la suite été caractérisées par DRX. Les profils de diffraction enregistrés ont été affinés selon les mêmes paramètres d'affinement que ceux décrits précédemment dans le cas de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm (voir tableau II.1). Les principaux résultats de ces affinements (paramètre de maille a, taille de cristallite) sont rassemblés dans le tableau II.6. Compte tenu de la valeur plus élevée du rayon atomique du platine par rapport au fer, la diminution progressive du paramètre de maille avec l'augmentation de P confirme l'enrichissement en fer des nanoparticules de FePt- γ mesuré précédemment par ICP-OES. Le diamètre moyen des cristallites demeure constant quelles que soient les valeurs de P. Enfin, en dépit de l'observation en MET d'écorces non-uniforme, aucune phase correspondant aux oxydes de fer n'est clairement identifiée sur les diffractogrammes.

Tableau II.6: Tailles de cristallites et paramètres de mailles calculés après ajustement de profil DRX des nanoparticules de FePt de 6nm ($R = 4$) pour différentes valeurs du rapport P.

P	2	2,2	2,4	2,5
Composition moyenne (ICP)	Fe ₄₇ Pt ₅₃	Fe ₅₁ Pt ₄₉	Fe ₅₈ Pt ₄₂	Fe ₆₁ Pt ₃₉
Paramètre de maille a (Å)	3,8822(4)	3,8798(3)	3,8781(4)	3,8769(7)
Taille de cristallite DRX (nm)	4,7	4,6	4,6	4,6
cRp (%)	14,8	12,7	11,4	16,6
cRwp (%)	17,1	12,9	12,3	18,9
cRexp (%)	15,4	11,4	10,3	15,8

I.2.4. Caractérisation physico-chimique de la surface des nanoparticules modifiée par des ligands

Les ligands acide oléique et oleylamine tiennent un rôle prépondérant au cours de la synthèse des nanoparticules de FePt par thermolyse. Une fois les nanoparticules formées, la présence de ces molécules à leurs surfaces influe sur leur stabilité colloïdale dans un solvant organique. Au cours de cette partie, nous quantifierons les ligands présents à la surface des

nanoparticules. Enfin, la stabilité colloïdale de ces nanoparticules dans le cyclohexane en présence de ces ligands sera étudiée.

a. Quantification des ligands organiques par analyse thermogravimétrique

La quantification des ligands organiques présents à la surface des nanoparticules de FePt est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) sur une poudre sèche de nanoparticules FePt- γ de 4 nm de diamètre (voir figure II.13). Au cours du protocole de lavage (voir protocole II.2), aucune quantité excédentaire d'acide oléique (OA) et d'oleylamine (OAm) n'a été ajoutée durant les étapes intermédiaires de redispersion des nanoparticules afin de s'assurer d'une élimination optimale de l'excès de ligands issu de la synthèse. De ce fait, la perte de masse mesurée correspond à la couche de ligands organiques présents en surface des nanoparticules de FePt. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine puis chauffé, à une vitesse de 10°C/min, de la température ambiante jusqu'à 700°C sous un flux d'air.

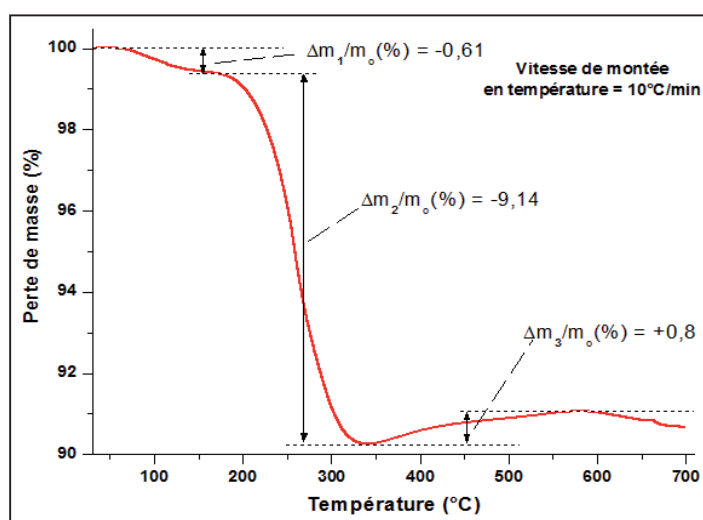


Figure II.13: Perte de masse mesurée en ATG sous un flux d'air sur une poudre sèche de nanoparticules de FePt.

Tout d'abord une légère perte de masse ($\Delta m_1/m_o = -0,61$ %) pour des températures inférieures à 150°C est attribuée au départ de molécules de solvant résiduelles. Par la suite, une perte de masse de 9,14 % est observée pour des températures comprises entre 250 et 400°C et correspond à la décomposition sous air de la couche de ligands organiques acide oléique et oyleylamine présente autour des nanoparticules. La densité de greffage totale de ligands AO/OAm déduite de cette perte de masse est de 3,9 molécules par nm², soit une valeur d'empreinte moléculaire (footprint) de 0,26 molécules.nm⁻². Cette valeur est supérieure à celle annoncée dans la littérature pour ces deux ligands (0,21 molécules.nm⁻²) en raison de la très faible taille des nanoparticules de FePt (fort rayon de courbure) en comparaison d'un greffage plan^{149,150,151}. Enfin, une fois la couche de ligand externe décomposée, un gain de masse ($\Delta m_3/m_o = +0,80$ %) est mesuré entre 350 et 600°C et correspond à l'oxydation sous air des nanoparticules. Il est très probable que cette oxydation des nanoparticules ait débuté à plus basse température et celle-ci induit une incertitude sur la mesure de la perte de masse associée aux ligands OA/OAm, expliquant les valeurs de densité de greffage mesurées plus faibles que dans la littérature.

b. Caractérisation de la couche externe de ligands par spectroscopie infrarouge

Afin d'étudier la nature du greffage des ligands à la surface des nanoparticules, celles-ci ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT). Une poudre sèche de nanoparticules de FePt est tout d'abord mélangée à une poudre pure et anhydre de KBr (3 mg de FePt dans 100 mg de KBr). L'ensemble est ensuite placé dans une chambre d'analyse maintenue sous un flux d'air sec, en présence de potasse, afin d'éliminer toute trace d'eau et de CO₂. Les spectres mesurés pour les ligands OA/OAm seuls et pour les nanoparticules de FePt modifiées en surface par les ligands OA/OAm sont présentés respectivement sur les figure II.14.a et figure II.14.b.

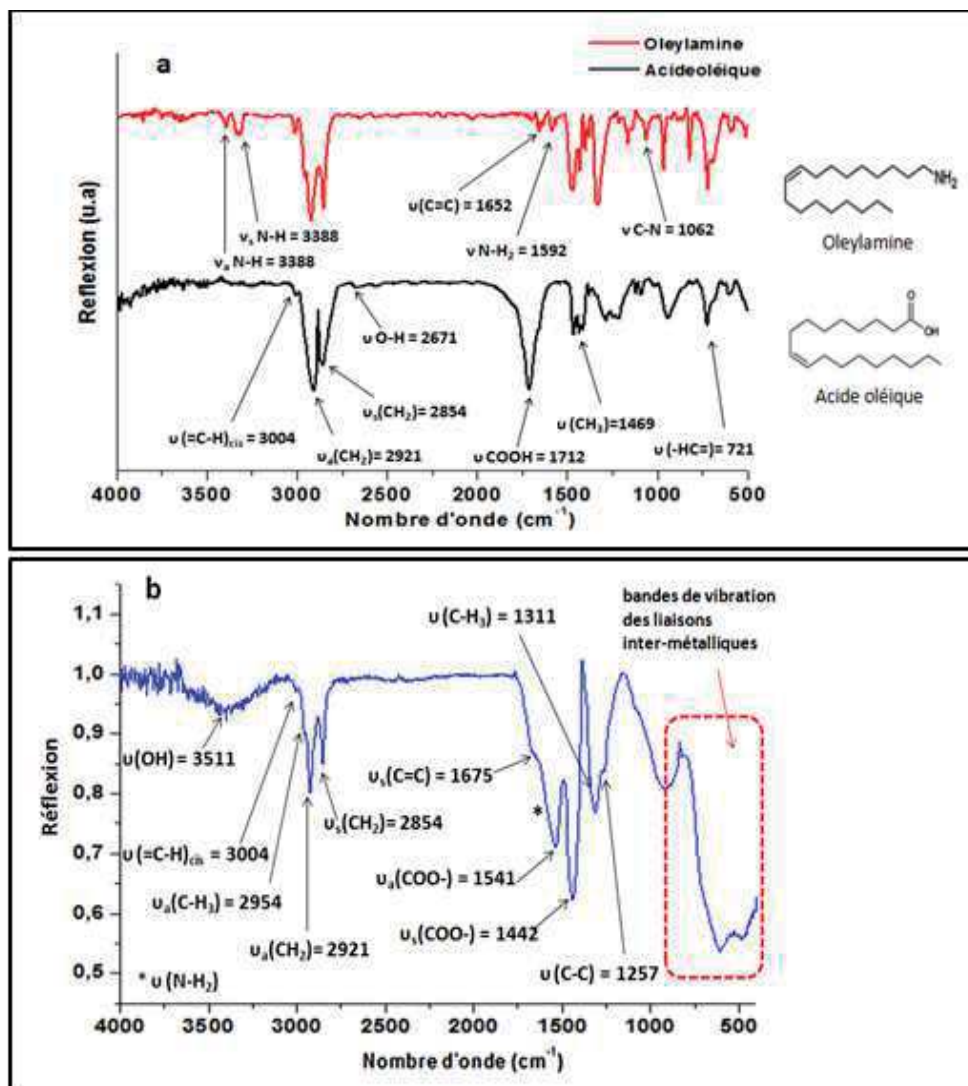


Figure II.14: Spectres IR (DRIFT) des molécules d'oleylamine et d'acide oléique seules (a) et des nanoparticules de FePt en présence de ligands acide oléique et oleylamine (b).

Tout comme l'ont déjà décrit Shulka et *al.*¹⁵², nous remarquons tout d'abord sur le spectre des nanoparticules de FePt (Voir Figure II.14.b) la présence de deux bandes relativement intenses à 2954 et 2921 cm⁻¹ correspondant respectivement aux modes d'étirement asymétriques des groupements CH₃ et CH₂ des chaînes carbonées saturées des ligands organiques. Les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H₃ et C-C sont

quant à elles associées aux bandes situées à 1311 et 1257 cm^{-1} . L'insaturation des chaînes donne lieu à un pic peu intense à 3004 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison (=CH-).

Concernant le greffage de l'acide oléique, les bandes observables sur le spectre de l'acide oléique seul¹⁵³ caractéristiques du mode d'étirement des groupements carbonyles C=O (1700 cm^{-1}), de la liaison C-O (1472 cm^{-1}) et C-O-H (1430 et 1412 cm^{-1}) sont absents. En revanche, le spectre enregistré révèle la présence des bandes associées au mode d'étirement asymétrique et symétrique du groupement C=O à 1541 et 1442 cm^{-1} . Des bandes similaires ont été observées par Kataby et *al.*¹⁵⁴ dans le cas de nanoparticules d'oxyde de fer stabilisées par l'acide carboxylique. D'après ces auteurs, l'apparition de ces bandes correspond à la complexation des atomes de fer en surface de la nanoparticule par les groupements COOH terminaux de l'acide oléique.

Le mode symétrique serait associé à une liaison de type bidentate tandis que le mode asymétrique correspondrait à une liaison de type monodentate. La nature de la complexation des atomes de fer de surface par le groupement carboxylique est interprétable en considérant le rapport des intensités et l'écart entre la position des bandes asymétriques et symétriques de la liaison C=O. Ainsi, d'après les travaux menés par Tao et *al.*¹⁵⁵ puis, plus récemment, par Lim et *al.*¹⁵³ dans le cas de surfaces d'oxydes d'argent, d'aluminium ou de cuivre, un écart important entre ces deux bandes (de l'ordre de 130 cm^{-1}) correspondrait à des liaisons de type monodentate. Une diminution de cet écart jusqu'à des valeurs proches de 100 cm^{-1} signifierait la présence d'une complexation des atomes de fer de type bidentate chélatante puis pontante (mettant en jeu deux atomes de fer de surface) (voir figure II.15).

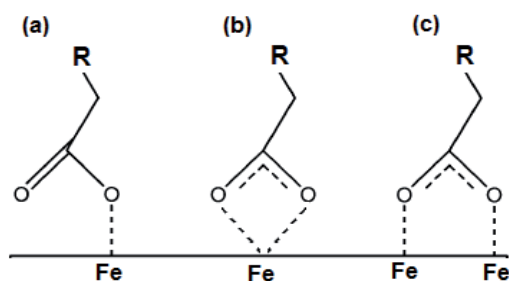


Figure II.15: Schéma représentant la complexation (a) monodentate, (b) bidentate et (c) pontante des atomes de fer en surface des nanoparticules de FePt par les fonctions carboxyliques de l'acide oléique.

Pour les nanoparticules de FePt synthétisées, l'intensité plus importante de la bande de vibration symétrique de la liaison C=O ainsi que la faible valeur de l'écart entre les deux bandes de la liaison C=O ($\Delta\nu = 99 \text{ cm}^{-1}$) confirmerait la nature majoritairement bidentate, voire pontante, de la complexation du fer par les groupements carboxyliques.

Dans le cas de l'oleylamine, les bandes caractéristiques du groupement amine N-H₂ situés vers 3300 et 1600 cm^{-1} sont difficilement identifiables sur le spectre. Ces deux bandes seraient probablement masquées, respectivement, par la large bande associée aux vibrations du groupement O-H et par la bande très intense de la vibration asymétrique de la liaison C=O. Un léger épaulement de faible intensité observé vers 1600 cm^{-1} sur le spectre pourrait correspondre à la seconde. La très faible intensité de ces bandes en comparaison de celles de l'acide oléique pourrait découler d'une plus faible quantité d'oleylamine à la surface des nanoparticules par rapport à l'acide oléique. L'analyse de ces nanoparticules modifiées en surface par XPS nous permettra par la suite de quantifier les ligands présents.

c. Caractérisation chimique de surface par XPS

L'analyse semi-quantitative par XPS des ligands greffés à la surface des nanoparticules a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (voir paragraphe I.2.2.c). Les spectres attribués aux orbitales 1s du carbone et 1s de l'azote sont représentés sur la figure ci-dessous.

La part importante du carbone dans le signal XPS s'explique par la présence d'une monocouche hydrocarbonée autour des nanoparticules. Le spectre du carbone laisse apparaître, après désommatation, plusieurs pics relatifs aux différents états d'oxydation (voir figure II.16.a). Un premier pic très intense et localisé à 284,8 eV correspond aux liaisons C-C (hybridation sp^2), accompagné d'un épaulement à 285,5 eV correspondant aux carbones terminaux (hybridation sp^3) des chaînes aliphatiques des deux ligands. Enfin, plusieurs pics de plus haute énergie sont associés aux atomes de carbone des groupements carboxyliques (288,6 eV) de l'acide oléique formant des liaisons simples (286,2 eV) et doubles (287,2 eV) avec des atomes d'oxygène¹⁵⁶.

La portion de spectre associée aux orbitales 1s de l'atome d'azote ne présente quant à elle qu'un seul pic clairement définissable et associé à la présence des groupements amine $N-H_2$ de l'oleylamine (voir figure II.16.b).

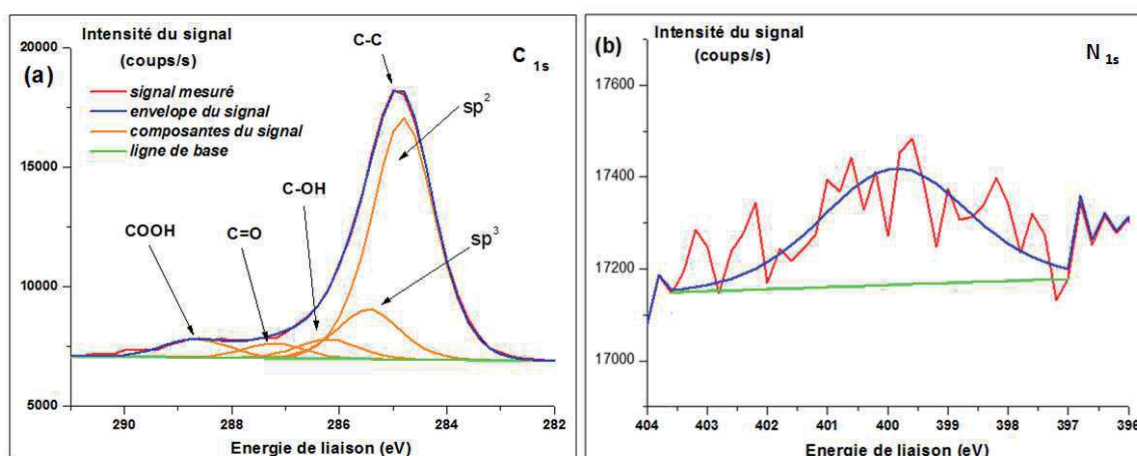


Figure II.16: Spectres mesurés en XPS correspondant aux orbitales (a) C_{1s} et (b) N_{1s} associés à la présence de chaînes de ligands organiques adsorbées à la surface des nanoparticules.

La comparaison des pics correspondants aux groupements caractéristiques acide carboxylique et amine permet, en théorie, de déterminer le rapport entre les quantités de ligands acide oléique et oleylamine greffés à la surface des nanoparticules. Cependant, compte tenu des fortes incertitudes de mesure, de la faible intensité et de l'important bruit de fond sur le spectre associé à l'orbitale 1s de l'azote, la technique d'analyse par XPS ne permet d'avancer qu'une estimation du rapport entre l'acide oléique et l'oleylamine réellement adsorbé en surface. En dépit de ces imprécisions, l'évaluation des aires sous ces pics indique la présence d'une majorité de groupements carboxyliques en comparaison des groupements amines ($COOH/NH_2 \approx 3/1$). L'acide carboxylique complexant spécifiquement les atomes de fer présent en surface des nanoparticules, une majorité de molécules d'acide

oléique adsorbées en comparaison avec l'oleylamine (se liant aux atomes de platine)¹⁵⁷ signifierait une surface plus riche en atome de fer. Ce résultat irait dans le même sens que ceux obtenus au cours de la caractérisation de la composition chimique des nanoparticules de FePt par XPS (voir p.16), consistant à décrire les nanoparticules comme constituées d'un cœur davantage riche en platine et d'une surface plus riche en fer (oxydé de surcroît).

d. Caractérisation de la stabilité colloïdale des nanoparticules par DLS

Les nanoparticules de FePt obtenues sont redispersées après lavage dans le cyclohexane par solvatation des ligands organiques acide oléique et oleylamine présent à leur surface. La stabilité colloïdale de ces nanoparticules dispersées dans le cyclohexane a été validée, sur une échelle de temps de 50 minutes, par diffusion dynamique de la lumière (DLS, modèle Cordouan DL135). Les conditions de la mesure DLS sont rassemblées dans le tableau II.7. La courbe de distribution en taille des nanoparticules de FePt et le corrélogramme de la mesure ont été obtenus à l'aide du logiciel d'acquisition *NanoQ* (voir figure II.17).

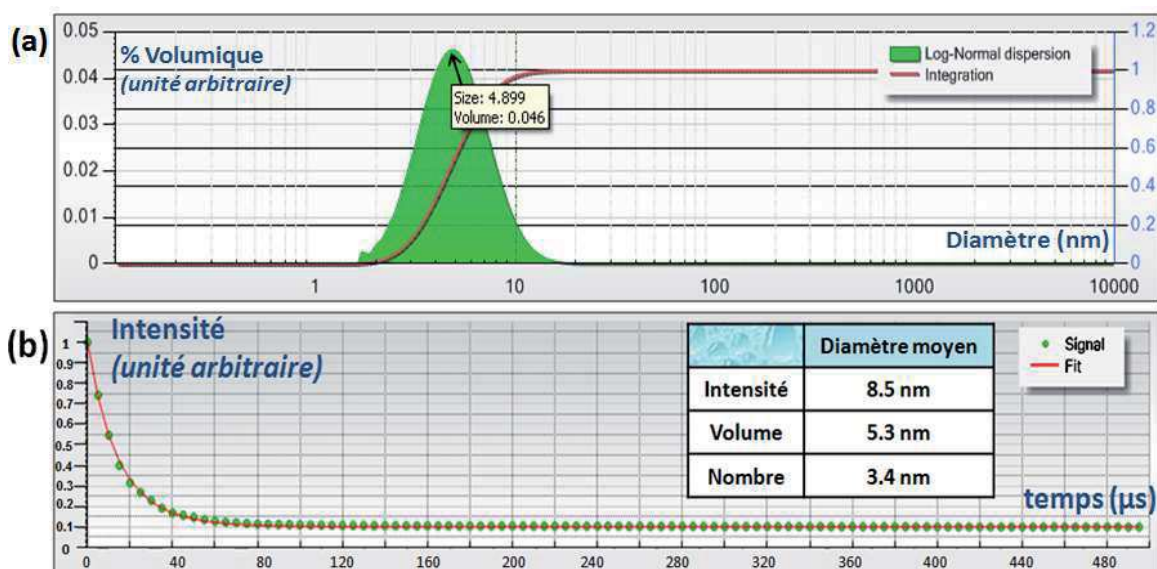


Figure II.17: (a) Diagramme de distribution de taille en volume de nanoparticules de FePt de 4 nm dispersées dans le cyclohexane mesuré en DLS et (b) corrélogramme associé.

Le diamètre des nanoparticules dispersées dans le cyclohexane est exprimé en intensité, volume ou nombre. La taille pondérée en intensité correspond à la mesure brute et conduit à une taille moyenne de nanoparticules plus élevée. En effet, l'augmentation de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation de la diffusion du faisceau LASER incident ce qui conduit à une surestimation des diamètres mesurés. Afin de corriger cela, une correction issue de la théorie de Mie^{158,159} est alors appliquée en prenant en compte l'indice de réfraction complexe des nanoparticules à une température donnée. Une telle correction conduit à la représentation de la distribution de taille des nanoparticules en volume et en nombre. La valeur moyenne de taille d'objets exprimée en volume (calculées par la méthode des cumulants) est égale à 5,3 nm et est relativement proche du diamètre moyen observé

directement au MET ($\varnothing \approx 4$ nm). La mesure par DLS d'une valeur de diamètre légèrement plus élevée qu'en MET s'explique par le fait que le corrélogramme mesuré correspond en réalité au mouvement brownien de la nanoparticule ainsi que de son environnement proche. Au final, le rayon hydrodynamique mesuré inclut la couche de ligands organiques greffés en surface et la sphère de solvatation de l'ensemble. Par ailleurs, la courbe de distribution en taille et le corrélogramme associé paraissent uniformes.

L'absence d'épaule ou de second pic à des tailles plus élevées confirme qu'aucun objet de diamètre significativement plus important ou d'agglomérats de nanoparticules ne sont présents dans la solution, ce qui confirme le caractère monodisperse. Le greffage des ligands acide oléique et oleylamine en surface des nanoparticules empêche l'agglomération des nanoparticules. En effet, la présence des chaînes carbonées hydrophobes en périphérie de celles-ci assure une bonne interaction avec un solvant apolaire (cyclohexane) à l'origine des forces de solvatation¹³⁶ permettant ainsi de maintenir les nanoparticules de FePt isolées les unes des autres dans le solvant.

Tableau II.7: Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules FePt-y.

Solvant	Cyclohexane
Indice de réfraction du solvant (20°C)	n = 0,98
Viscosité dynamique du solvant (20°C)	$\nu = 1,43$ mPa.s
Indice de réfraction des nanoparticules	n = 2,30 + 0,01 i *
Intervalle de temps	5,0 μ s
Nombre de canaux	100
Mode d'analyse	Méthode des cumulants ¹⁶⁰
Nombre d'acquisition	50
Temps par acquisition	1 minute
Température	20°C
Position du miroir	basse
Longueur d'onde du LASER	$\lambda = 657$ nm

*En raison de la présence abondante de fer oxydé en surface (XPS), l'indice de réfraction des nanoparticules lors de l'étude a été pris égal à celui de l'oxyde de fer.

I.2.5. Caractérisations des propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt a été réalisée *via* un dispositif d'interférence quantique supraconducteur (SQUID). L'aimantation d'une poudre de nanoparticules a été étudiée en fonction du champ magnétique appliqué et de la température. Ayant déjà été mis en évidence que les nanoparticules issues de cette synthèse présentent (pour $4 < \varnothing < 8$ nm) un comportement superparamagnétique à 300K⁷¹, seuls les résultats correspondant à des diamètres de 6 nm sont présentés ici. Dans un souci de

comparaison avec les résultats de la littérature, les valeurs d'aimantation et de champs magnétiques sont exprimées respectivement en unité d'énergie magnétique par gramme (uem/g) et en Oersted (Oe) (l'aimantation étant exprimée en $A \cdot m^2/kg$ et le champ magnétique en A/m dans le système international).

a. Mesure de l'aimantation isotherme des nanoparticules en fonction du champ magnétique appliqué

Tout d'abord, l'évolution de l'aimantation des nanoparticules a été mesurée à 300 K pour des champs magnétiques compris entre -50 et +50 kOe. La forme de la courbe d'aimantation isotherme associée à l'absence d'un cycle d'hystérèse ($H_c = 0$ Oe) est caractéristique d'un comportement superparamagnétique (voir figure II.18). Un tel comportement est attendu et trouve son origine dans les faibles diamètres des nanoparticules et dans leur structure cristalline chimiquement désordonnée (faibles valeurs de K_u)⁷¹. Les valeurs d'aimantation mesurées jusqu'à 50 kOe sont de l'ordre de $6 \text{ uem} \cdot g^{-1}$ et sont proches de celles présentées dans la littérature⁵⁶. Cependant, l'évolution presque linéaire de l'aimantation mesurée avec le champ magnétique pourrait être expliquée par les faibles valeurs de température de Curie T_c des nanoparticules de FePt- γ ($T_c \approx 200$ °C pour une composition de cœur de $Fe_{40}Pt_{60}$)¹⁶¹.

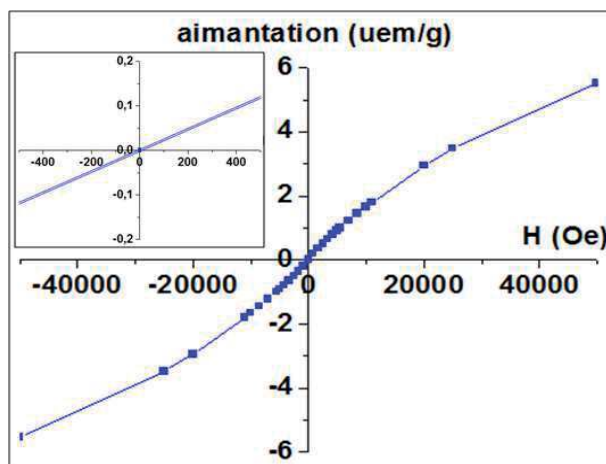


Figure II.18: Mesure d'aimantation à 300K des nanoparticules de FePt- γ (6 nm) en fonction du champ magnétique appliqué. En insert, zoom à faibles champs. Notons que l'aimantation est exprimée en uem/gramme de nanoparticules.

b. Détermination de la température de blocage par mesures ZFC/FC

Afin de confirmer le comportement superparamagnétique des nanoparticules de 6nm, des mesures d'aimantation isochamp (100 Oe) ont également été réalisées en modes Zero Field-Cooled (ZFC) et Field-Cooled (FC). Sur la courbe de la mesure ZFC, un maximum d'aimantation de $2,1 \text{ uem} \cdot g^{-1}$ est observé à 33 K (voir figure II.19). Ce maximum correspond à la température de blocage (T_B) des nanoparticules. Les valeurs mesurées d'aimantation et de température sont proches de celles fournies par la littérature pour des nanoparticules de FePt obtenues selon la même voie de synthèse (diamètre, composition et distribution en taille proches^{75,162,71}). Cette faible valeur de T_B confirme le comportement de type superparamagnétique de l'ensemble des nanoparticules de FePt à 300K. A partir de l'équation de Néel (modèle de nanoparticules sans interaction dipolaire), cette valeur de T_B

nous a permis de calculer la constante d'anisotropie effective (K_{eff}) associée (voir Chapitre I, I.2.1). Pour des nanoparticules de 6,2 nm, K_{eff} est de l'ordre de 1.10^5 J.m^{-3} ($\tau_0 \approx 1.10^{-10} \text{ s}$ et $\tau_m \approx 1.10^2 \text{ s}$) ce qui correspond aux valeurs de la littérature^{55,64}. Le décalage entre la température de blocage et la température à laquelle se rejoignent les courbes ZFC et FC ($T_0 \approx 60 \text{ K}$) est révélateur d'une distribution des valeurs de K_{eff} au sein de la population des nanoparticules. Les dispersions en tailles et en compositions chimiques mises en avant précédemment en sont à l'origine.

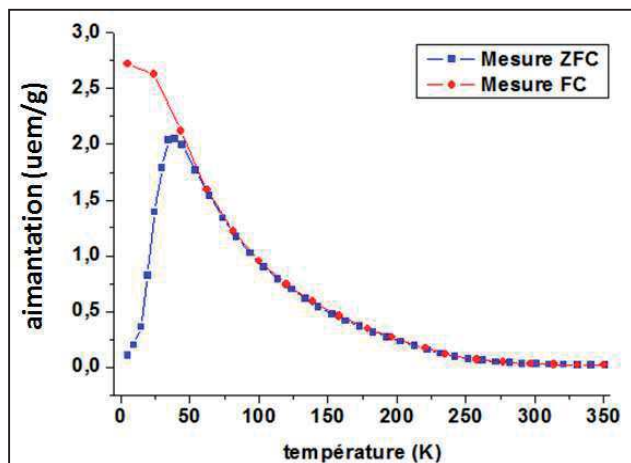


Figure II.19: Mesures d'aimantation (ZFC/FC) d'une poudre de nanoparticules de FePt- γ (6 nm) sous un champ magnétique de 100 Oe.

I.2.6. Conclusion

L'augmentation de la quantité de ligands lors de la thermolyse (protocole de Sun et *al.*) a permis la synthèse de nanoparticules de FePt- γ de diamètres contrôlés compris entre 4 et 8 nm. Ces nanoparticules conservent une morphologie quasi-sphérique et demeurent monodisperses en taille. Le pourcentage atomique de fer au sein des nanoparticules a pu être ajusté au travers de la quantité de précurseur de fer introduit lors de la synthèse. Ainsi, dans le cas de nanoparticules de 6 nm moins riches en fer ($\text{Fe}_{47}\text{Pt}_{53}$), l'augmentation de la quantité de précurseur conduit à une augmentation progressive de la teneur en fer au sein des nanoparticules ($47 < x_{\text{Fe}} < 61$) qui se traduit par la diminution simultanée de la valeur du paramètre de maille a . Les nanoparticules de FePt synthétisées présentent, indépendamment de leurs diamètres, une distribution hétérogène des atomes de fer et de platine avec un cœur plus riche en platine et une écorce contenant des atomes de fer à l'état oxydé. Cependant, en dépit de cette hétérogénéité, la composition moyenne en fer au sein des nanoparticules demeure comprise entre 45 et 60 %, permettant en théorie leur transition vers la phase $L1_0$. Comme cela était attendu, le greffage de ligands acide oléique et oleylamine confère à ces nanoparticules une stabilité colloïdale satisfaisante dans le cyclohexane. Les fonctions carboxyliques terminales des chaînes d'acide oléique complexent les atomes de fer de surface (complexation majoritairement bidentate ou pontante) tandis que les fonctions amines terminales des chaînes d'oleylamine se lient aux atomes de platine par liaison donneur-accepteur. Enfin, le matériau présente un comportement superparamagnétique à 300 K avec une température de blocage de 33 K due à la structure cristalline « chimiquement désordonnée » et du faible diamètre des nanoparticules.

II. Transition vers la phase ordonnée L1₀ par recuit protégé dans une matrice de NaCl

Au regard de l'étude bibliographique réalisée précédemment, un recuit à haute température et sous atmosphère contrôlée est nécessaire afin d'induire une transition avancée des nanoparticules de la variété γ (superparamagnétique à 300 K) vers la variété L1₀ (ferromagnétique à 300 K). Cependant, les hautes températures auxquelles sont soumises les nanoparticules lors du recuit (≈ 700 °C) favorisent leur coalescence et la perte de leur monodispersité en taille. Le recuit des nanoparticules de FePt- γ dispersées au préalable dans une matrice inerte de NaCl paraît être une solution efficace et facile à mettre en œuvre afin de minimiser cette coalescence. Compte tenu de ses avantages, cette méthode de recuit sera employée afin de confirmer la transition des nanoparticules de FePt- γ vers la phase L1₀ tout en conservant de leur morphologie.

II.1 Limitation de la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit

II.1.1. Mise en forme et caractérisation de la matrice de NaCl

Les travaux d'Elkins et *al.*¹⁰⁷ ont mis en évidence la possibilité de réaliser le recuit des nanoparticules de FePt dispersées dans une matrice de NaCl. Cette matrice de NaCl se présente sous la forme d'une poudre micrométrique obtenue par broyage planétaire¹⁶³ à partir d'une poudre commerciale de NaCl. Les détails relatifs à cette technique de broyage sont décrits en détails dans la littérature^{164,165}. Les différentes étapes du protocole de broyage planétaire que nous avons réalisé sont décrites ci-dessous.

Protocole II.4 Obtention de grains de NaCl micrométriques par broyage planétaire.

Matériel: Broyeur planétaire (Fritsch, pulvérisette N°5, 2 emplacements), poudre NaCl (Aldrich, 99%), concasseurs en agate de 80 ml munis d'un joint en téflon (Fritsch), billes en agate de 1 cm de diamètre (Fritsch).

Protocole expérimental: Une masse de 10 g de NaCl est placée dans un concasseur en agate de 80 ml. 9 billes en agate sont déposées sur la poudre dans le concasseur qui est ensuite fixé à un système de rotation (pulvérisette). La poudre de NaCl est alors broyée à une vitesse de 600 rpm selon un cycle de broyage alternant 10 minutes de rotation et 2 minutes d'arrêt limitant les échauffements générés par les chocs. La reproduction de ces cycles nous a permis d'ajuster la durée totale de broyage entre 10 minutes et 4 heures. Une fois la poudre de NaCl broyée, celle-ci est récupérée puis placée dans un flacon sous atmosphère d'argon afin de préserver l'échantillon de

l'humidité de l'air. Celle-ci est susceptible d'engendrer une forte agrégation des micro-grains de NaCl, les rendant difficilement manipulables par la suite lors de l'étape d'incorporation des nanoparticules.

A l'issue de cette étape de broyage, la granulométrie des poudres de NaCl a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés de MEB par observation des électrons secondaires confirment la diminution progressive de la taille des grains de NaCl avec le temps total de broyage (voir figure II.20).

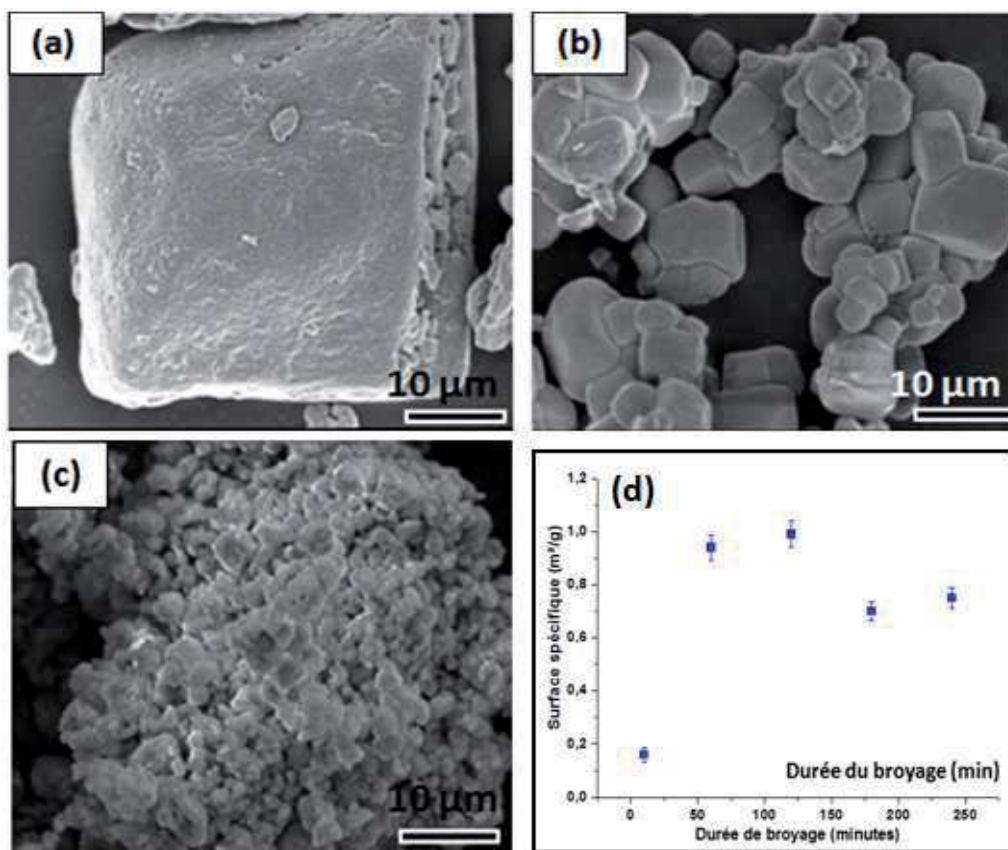


Figure II.20: Clichés de MEB (électrons secondaires) de poudres de NaCl pour un broyage durant (a) 10 minutes, (b) 1 heure et (c) 3 heures. (d) Graphique montrant l'évolution du diamètre moyen des grains de NaCl en fonction du temps de broyage.

Pour des temps de broyage passant de 10 minutes à 1 heure, une forte diminution de la taille des grains est observée. Pour des temps de broyage supérieurs à 2 heures, le diamètre des grains diminue peu et les fortes énergies générées par le broyage induisent le frittage des grains de NaCl^{166,167} générant alors une forte agglomération (voir figure II.20.d). Par ailleurs, cette agglomération est exaltée en raison du caractère très hygroscopique des poudres dû aux faibles tailles des grains.

Afin de corroborer les observations au MEB, les surfaces spécifiques des différentes poudres de NaCl ont été mesurées par analyse BET (Brunauer, Emmett et Teller)¹⁶⁸ et sont présentées sur la figure II.20.d. Nous constatons tout d'abord une augmentation significative de la surface spécifique, passant de 0,2 à $\approx 1\text{ m}^2/\text{g}$, lorsque la durée de broyage passe de 10 minutes à 2 heures. Cette augmentation est en accord avec la forte diminution des tailles de

grains observées précédemment au MEB. Pour des temps de broyage plus longs, la surface spécifique mesurée décroît de 1 à 0,7 m²/g avant de demeurer constante. La présence d'un tel palier de surface spécifique, en dépit de la diminution de la taille des grains, s'explique par leur agglomération lors de broyage de durée supérieure à 2 heures. La surface spécifique la plus élevée ($\approx 1\text{m}^2/\text{g}$), associée à une faible agglomération des grains de NaCl, est obtenue pour une durée de broyage minimale de 1 heure, justifiant pour la suite de notre étude l'utilisation de poudres de NaCl broyées 1 heure.

II.1.2. Etude de l'influence du ratio NaCl/FePt sur la taille et les propriétés structurales des nanoparticules de FePt recuites

Au cours de cette partie, nous décrirons tout d'abord la procédure de dispersion des nanoparticules de FePt dans la matrice de NaCl et de recuit. Un paramètre essentiel influençant sur la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit est le rapport en masse entre celles-ci et la matrice de NaCl. Les premiers résultats publiés à ce sujet par Rong et *al.*⁶² font état d'une réduction très forte de la coalescence des nanoparticules pour un ratio massique égal ou supérieur à 100/1. L'influence de ce ratio massique a été étudiée pour des valeurs comprises entre 100/1 et 400/1, dans le cas d'une matrice de NaCl broyée durant 1 heure et pour des nanoparticules de FePt- γ de 4 nm de diamètre. Une fois déterminé le rapport NaCl/FePt suffisant pour empêcher la coalescence des nanoparticules, cette procédure de recuit a été appliquée pour des nanoparticules de FePt- γ de 6 nm.

a. Procédure de dispersion et de recuit des nanoparticules de FePt- γ dans une matrice de NaCl

Le protocole de préparation et de recuit des nanoparticules dans une matrice de NaCl est le suivant :

Protocole II.5 Recuit protégé des nanoparticules de FePt en matrice de NaCl

Matériel : Cyclohexane (Aldrich, 99,9%), poudre de NaCl broyée (Aldrich, 99,9%), support en alumine (Fritsch), four tubulaire en alumine (Carbolytes, modèle GHA 12/300).

Protocole expérimental : La poudre de NaCl broyée, non soluble en milieu organique, est mélangée avec une dispersion stable de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm et l'ensemble est maintenu sous agitation magnétique. Cette dispersion de nanoparticules a été préalablement diluée dans le cyclohexane jusqu'à atteindre une concentration en nanoparticules de 1 mg/ml. Le cyclohexane est alors évaporé lentement sous hotte à température modérée ($\approx 50^\circ\text{C}$). Une pâte humide est récupérée après quelques heures puis placée à l'étuve (90°C) afin d'éliminer toute trace de solvant. Le mélange NaCl/nanoparticules de FePt- γ est ensuite placé dans une nacelle en alumine qui est alors insérée dans un four tubulaire en alumine. Le vide est alors instauré à l'intérieur du tube afin d'éliminer toute trace d'air dans le tube et d'éviter ainsi l'oxydation des nanoparticules de FePt au cours du traitement

thermique. Le tube est ensuite rempli d'un mélange de gaz argon et dihydrogène (5%) et un léger flux de ce mélange gazeux réducteur sera maintenu durant toute la durée du recuit. La poudre est alors portée à une température de 700 °C selon une rampe de montée en température de 10°C/min. Cette température est ensuite maintenue durant 4 heures¹⁰⁹. Enfin, l'ensemble est lentement refroidi jusqu'à température ambiante par inertie thermique.

A l'issue de ce recuit, la matrice de NaCl est dissoute dans l'eau distillée afin de récupérer les nanoparticules de FePt. Le volume d'eau est ajusté en fonction de la quantité de NaCl présent afin de se placer au dessus de sa limite de solubilité ($s = 357 \text{ g/l}$ à $T = 25^\circ\text{C}$). Dans un bécher, la solution est agitée mécaniquement puis placée dans un bain à ultra-son durant quelques minutes. Les nanoparticules de FePt forment alors des flocculats noirs qui sédimentent au fond du bécher. Après centrifugation, les nanoparticules sont récupérées puis lavées à 2 reprises à l'eau afin de s'assurer de l'élimination totale du NaCl. Enfin, les nanoparticules de FePt sont récupérées après centrifugation puis séchées à l'étuve à 90 °C.

b. Evolution structurale des nanoparticules de FePt en fonction des conditions de recuit

Les conditions de préparation et de caractérisation par DRX sont identiques à celles mises en œuvre précédemment. Des affinements de profils à deux phases, utilisant la fonction de Thomson-Cox-Hastings prenant en compte à la fois les variétés γ (structure cfc) et $L1_0$ (structure quadratique, fiche JCPDS 00-043-1359), ont été mis en place afin d'estimer les ratios entre ces deux phases (voir Tableau II.1). Un exemple d'affinement est donné sur la figure II.21.

Tableau II.8: Valeurs de paramètres de maille, de paramètre d'ordre, de rapport entre phases $\gamma/L1_0$ et de tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases

Diamètre des nanoparticules de FePt- γ	Ratio massique NaCl/FePt	Paramètres de maille			Fraction cfc/quadratique ^a	Paramètre d'ordre ^b	Taille de cristallite
		a _{cfc}	a _{quadratique}	c _{quadratique}			
4 nm	avant recuit	3,872(2)	-	-	100/0	-	3,2 nm (cfc)
	100/1	3,842(9)	3,8544(9)	3,7150(8)	4/96	0,97	8,9 nm (quadratique)
	200/1	3,826(2)	3,8390(9)	3,7012(9)	16/84	0,88	5,5 nm (quadratique)
	400/1	3,830(4)	3,850(3)	3,711(2)	20/80	0,82	3,3 nm (quadratique)
6 nm	avant recuit	3,882(4)	-	-	100/0	-	4,7 nm (cfc)
	400/1	3,814(2)	3,852(2)	3,713(1)	18/82	0,84	5,2 nm (quadratique)

a Pourcentages de la contribution de chaque phase à l'intensité intégrée sous chaque pic.

b Paramètre d'ordre calculé selon la formule⁶² $S = 0.85 \cdot [I_{001}/I_{002}]^{1/2}$

Les principales données cristallographiques (paramètres de maille, taille de cristallite) issues des affinements de profil sont rassemblées dans le Tableau II.8. Les proportions entre les phases γ et $L1_0$ présentes dans le matériau ont été estimées par comparaison de leurs

contributions à l'intensité totale intégrée sous chaque pic de diffraction. Les valeurs de paramètre d'ordre S (comprises entre 0 et 1) ont été calculées à partir du rapport des intensités des pics de surstructure des plans (001) et (002)⁶².

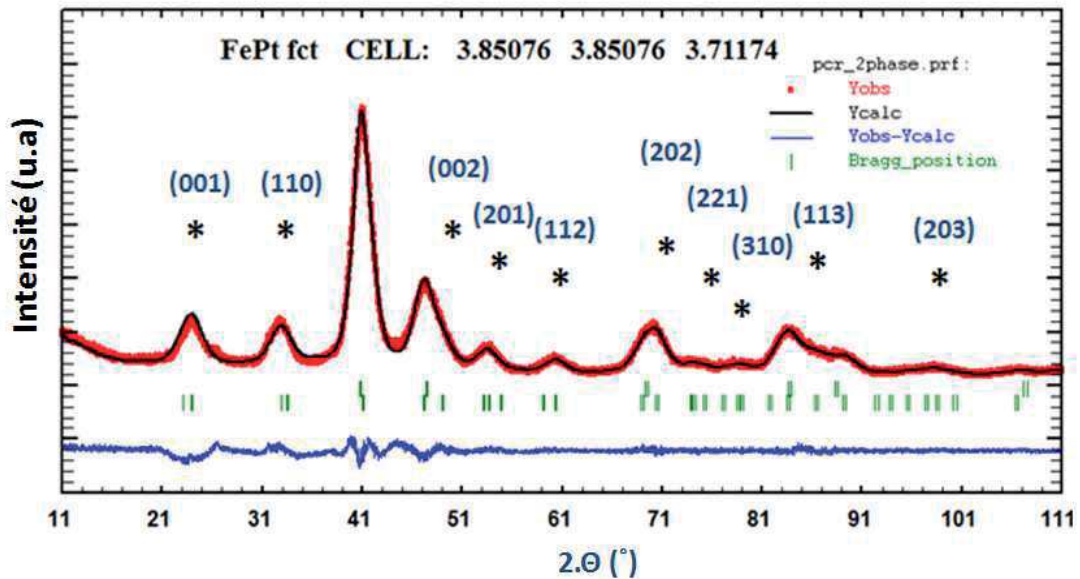


Figure II.21: Diffractogrammes RX mesurés (Yobs) et affinés sous FullProf (Ycalc) de nanoparticules FePt-L₁₀ de 4 nm de diamètre, après recuit pour un ratio NaCl/FePt égal à 400/1 et élimination de la matrice de NaCl. Les pics de surstructure de la phase L₁₀ sont identifiés par « * »

Sur l'ensemble des diffractogrammes RX mesurés après recuit, la présence systématique des pics de surstructure caractéristiques de la variété L₁₀ confirme la transition structurale (voir Figure II.21). A partir de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm de diamètre, nous constatons, comme cela était prévisible, qu'une diminution du ratio massique NaCl/FePt favorise la coalescence des nanoparticules et entraîne l'augmentation de la taille des cristallites lors du recuit. Après recuit, la phase L₁₀ est fortement majoritaire ($\geq 80\%$), la transition étant d'autant plus avancée que le ratio NaCl/FePt est faible. Les valeurs de paramètre d'ordre S (supérieures dans tous les cas à 0,8) décroissent avec la taille de cristallites en raison des fortes contraintes imposées au réseau cristallin pour des diamètres de cristallites proches du nanomètre (Voir Chapitre I, II.1.1). Pour des nanoparticules ayant fortement coalescé, une diminution de ces contraintes favorise le réarrangement des atomes selon une alternance de plans de fer et de platine purs selon l'axe c (structure quadratique), caractéristique de la phase L₁₀, et donc une augmentation de la valeur de S .

Enfin, l'évolution de la valeur du paramètre de maille a de la structure cfc résiduelle correspond à une modification de la composition du cœur cristallisé des nanoparticules. La diminution de la valeur de a , passant de 3,872(2) Å vers 3,830(4) Å pour la phase γ , correspond à une augmentation du taux de fer dans les nanocristaux. Cet enrichissement en fer des cristallites est cohérent avec une homogénéisation des nanoparticules lors du recuit.

La procédure de recuit avec un ratio massique NaCl/FePt égal à 400/1 a été employée dans le cas de nanoparticules de FePt- γ de 6 nm de diamètre dans la mesure où elle semble permettre de s'affranchir efficacement des effets de coalescence. Tout comme dans le cas de nanoparticules de 4 nm de diamètre, nous observons une transition importante vers la phase L1₀ (ratio L1₀/ γ élevé, paramètre d'ordre S proche de 1) s'accompagnant d'une faible coalescence des nanoparticules (voir Tableau II.8).

c. *Observation de la taille et de la morphologie des nanoparticules par MET*

Les nanoparticules de FePt-L1₀ récupérées à l'issue des recuits pour différents ratios massique NaCl/FePt et ont été observées au MET (voir figure II.22).

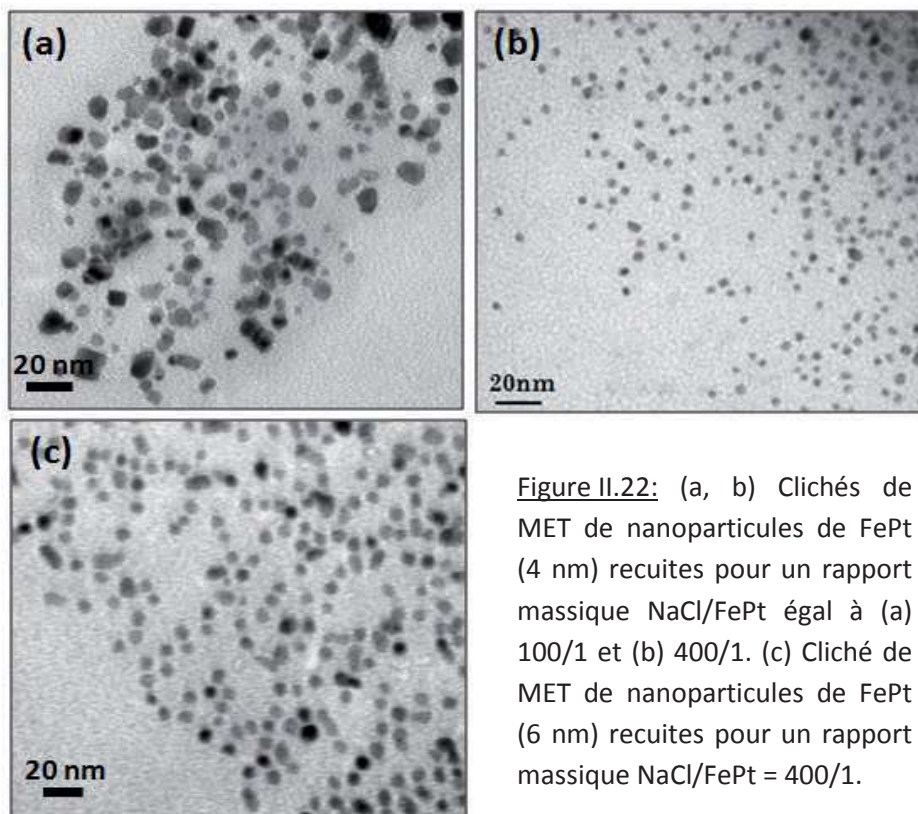


Figure II.22: (a, b) Clichés de MET de nanoparticules de FePt (4 nm) recuites pour un rapport massique NaCl/FePt égal à (a) 100/1 et (b) 400/1. (c) Cliché de MET de nanoparticules de FePt (6 nm) recuites pour un rapport massique NaCl/FePt = 400/1.

Dans le cas de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm, les clichés obtenus après recuit confirment l'augmentation importante des diamètres de nanoparticules (et des valeurs d'écart-type) avec la diminution du ratio massique NaCl/FePt. Pour un ratio massique égal à 100/1, les observations au MET révèlent la coalescence importante des nanoparticules lors du recuit avec la présence d'une majorité de nanoparticules de FePt de diamètres proches de 10 nm et de morphologies irrégulières. Inversement, un ratio massique de 400/1 conduit à des nanoparticules de FePt ayant très peu coalescé et dont le diamètre moyen demeure proche de 4 nm. Le recuit de nanoparticules de FePt- γ de 6 nm de diamètre selon ce même

ratio massique NaCl/FePt a également permis de limiter fortement leur coalescence. Le diamètre moyen des nanoparticules évolue peu, passant de $6,2 \pm 0,6$ nm avant recuit à $6,7 \pm 1,3$ nm après recuit, et celles-ci demeurent relativement monodisperses en taille, la dispersité étant néanmoins légèrement au delà de la limite imposée par le cahier des charges (voir Tableau II.9).

Tableau II.9: Diamètres (MET) des nanoparticules de FePt récupérées après recuit et dissolution de la matrice de NaCl pour différents ratios NaCl/FePt.

Diamètre des nanoparticules de FePt- γ	Ratio massique NaCl/FePt	Diamètre des nanoparticules	Écart-type (σ)	σ/ϕ	Nombre de nanoparticules
4 nm	Avant recuit	4,1 nm	$\pm 0,5$ nm	12 %	1182
	100/1	8,5 nm	$\pm 2,2$ nm	26 %	244
	200/1	5,2 nm	$\pm 1,5$ nm	29 %	326
	400/1	4,6 nm	± 1 nm	21 %	256
6 nm	Avant recuit	6,2 nm	$\pm 0,6$ nm	10 %	2613
	400/1	6,7 nm	$\pm 1,3$ nm	19 %	258

II.1.4. Caractérisation de la composition chimique des nanoparticules FePt-L1₀

Les nanoparticules FePt-L1₀ recuites selon les conditions optimales décrites précédemment (ratio 400/1, poudre de NaCl broyée 1h) ont été récupérées sous forme de poudre sèche et leurs compositions chimiques ainsi que leurs états d'oxydation ont été caractérisés. Différentes caractérisations de la composition chimique, telles que les analyses ICP-OES, EDX-STEM et XPS, ont été entreprises sur les nanoparticules FePt-L1₀. Les caractérisations réalisées par ICP et EDX révèlent que la composition moyenne des nanoparticules de FePt reste inchangée après recuit (voir Tableau II.10).

Tableau II.10: Compositions chimiques moyennes des nanoparticules de FePt de 4 nm de diamètre avant et après recuit.

Caractérisation	Avant recuit	Après recuit
ICP-OES	Fe ₅₇ Pt ₅₃	Fe ₅₇ Pt ₅₃
EDX-STEM	Fe ₅₄ Pt ₄₆	Fe ₅₅ Pt ₄₅
XPS	Fe ₅₁ Pt ₄₉	Fe ₄₅ Pt ₅₅

Sur les spectres mesurés par XPS, nous constatons que le recuit sous atmosphère (Ar+H₂ à 5%) a permis la réduction des atomes de fer de surface des nanoparticules. Cette

réduction se traduit par le décalage des maximums des pics vers des énergies associées aux atomes de fer à l'état 0 (voir Figure II.23.a). La désommission du spectre XPS des orbitales 2p du fer montre l'apparition d'une composante majoritaire du fer métallique ($\approx 73\%$ des atomes de fer) localisée autour de 707 eV (voir Figure II.23.b). Sur ce même spectre, les composantes attribuées aux phases Fe_3O_4 (708,3 eV) et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (710,6 eV) demeurent malgré tout présentes. Après intégration des aires sous les pics du fer et du platine, une composition chimique égale à $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ légèrement inférieure à celle mesurée avant recuit ($\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$) est déterminée. Ces mesures viennent soutenir l'hypothèse, émise à partir des affinements RX, d'un appauvrissement en fer de la surface aux dépens du cœur cristallisé des nanoparticules, l'XPS étant représentatif de la composition de surface. Durant la transition vers la phase L1_0 , l'atmosphère Ar/H_2 a permis la réduction des atomes de fer de surface, favorisant leur diffusion vers les cœurs cristallisés des nanoparticules plus pauvres en fer et prenant ainsi part au réarrangement atomique.

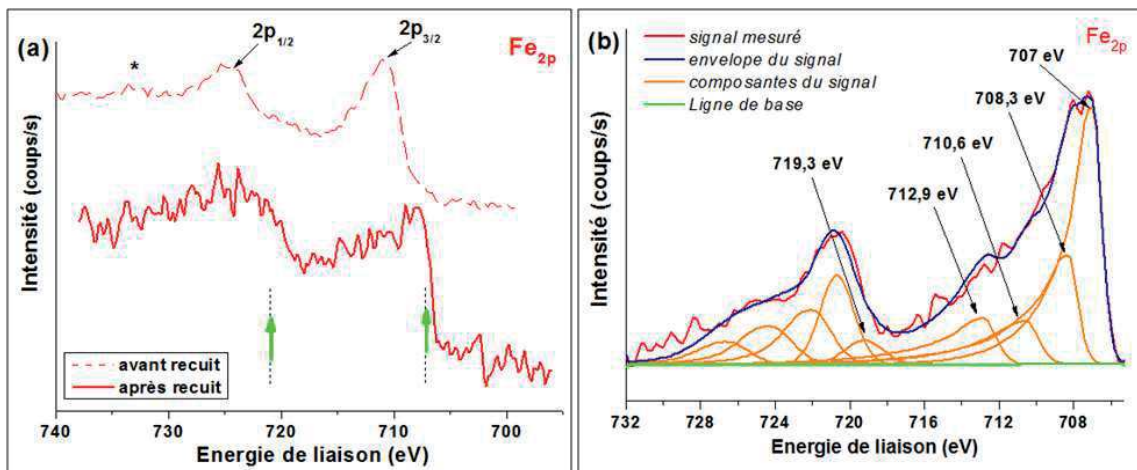


Figure II.23: (a) Spectres XPS des orbitales 2p du fer avant et après recuit (Ar/H_2) des nanoparticules de FePt. (b) Spectre XPS, après recuit, des orbitales 2p du fer mesuré (rouge) et calculé (bleu) à partir des composantes (orange) de ces différents degrés d'oxydation.

II.1.5. Caractérisations magnétiques des nanoparticules FePt-L1₀

La structure cristalline quadratique des nanoparticules FePt-L1₀ confère à ce matériau une anisotropie magnétocristalline théoriquement très élevée ($K_u \approx 7.10^6 \text{ J.m}^{-3}$) à l'origine de leur comportement ferromagnétique à 300 K et jusqu'à un diamètre critique de l'ordre de 3,6 nm. Au cours de cette partie, des mesures d'aimantation isotherme et isochamp seront effectuées sur les nanoparticules recuites pour un ratio NaCl/FePt égal à 400/1 (SQUID). Dans le cas de nanoparticules de FePt-L1₀ ayant très peu coalescé, nous chercherons notamment à illustrer la relation entre leur taille et leurs propriétés magnétiques.

a. Mesure de l'aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué

L'aimantation de nanoparticules de FePt-L1₀ ayant peu coalescé ($\phi_{\text{MET}} = 4,6 \pm 1$ nm et $6,7$ nm $\pm 1,3$ nm) a été mesurée à 300 K en fonction du champ magnétique appliqué pour des valeurs comprises entre +50 et -50 kOe. En raison de la présence éventuelle de phases secondaires (résidus organiques, matrice NaCl) au terme du recuit, les valeurs d'aimantation mesurées ont été normalisées par rapport aux valeurs d'aimantation à saturation. Les courbes mesurées pour les différents échantillons confirment tout d'abord le comportement ferromagnétique des nanoparticules à 300 K avec la présence de cycles d'hystérèse. L'ouverture des cycles d'aimantation, qui correspond à une augmentation des valeurs de H_c et du rapport Mr/M_s, est accrue avec l'augmentation du diamètre moyen des nanoparticules. Cette tendance est observée de manière similaire dans la littérature⁶² (voir figure II.23).

Pour des nanoparticules de $4,6 \pm 1$ nm de diamètre, nous observons le rapprochement aux faibles champs des deux branches du cycle d'hystérèse (voir figure II.24.a) avec une valeur de H_c (H_c ≈ 2 kOe) plus faible que celle obtenues dans la littérature pour des nanoparticules obtenues selon le même protocole de synthèse et des conditions de recuit similaires¹¹⁰. Ce resserrement, qui se traduit par une chute brutale de l'aimantation à faibles champs (Mr/M_s = 0,27), pourrait être associé à la distribution en composition et en taille des nanoparticules étudiées. A l'issue du recuit, la présence de nanoparticules de diamètres inférieurs à 3,5 nm ainsi que d'une fraction non-négligeable de la phase FePt- γ au sein des cristallites sont à l'origine d'une composante superparamagnétique dans les cycles d'aimantation mesurés à 300 K.

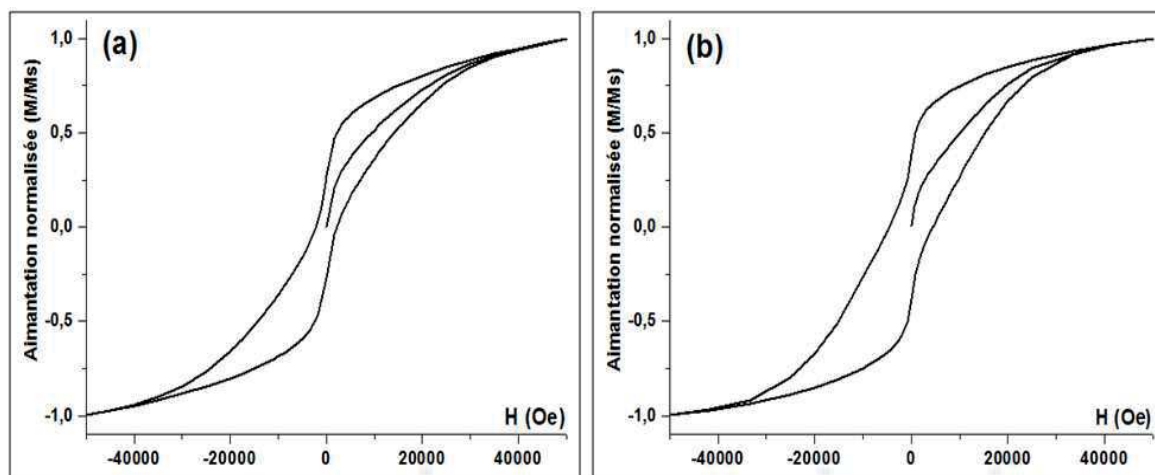


Figure II.24: Courbes d'aimantations isothermes mesurées à température ambiante (SQUID) sur des poudres de nanoparticules FePt-L1₀ de (a) $4,6 \pm 1$ nm et (b) $6,7 \pm 1,3$ nm de diamètre recuites dans une matrice de NaCl (NaCl/FePt = 400/1, NaCl broyé 1 heure).

Pour des nanoparticules de FePt de $6,4 \pm 1,3$ nm de diamètre, le cycle d'aimantation mesuré est plus largement ouvert avec une valeur de champ coercitif proche de 5 kOe. Cette valeur reste malgré tout inférieure à celle présentée dans la littérature¹¹⁰. Le resserrement

des deux branches du cycle d'aimantation est moins important avec un rapport de M_r/M_s égal à 0,4 (voir figure II.24.b). En comparaison des nanoparticules de 4,6 nm, cette ouverture plus importante du cycle d'aimantation est une conséquence directe d'une augmentation de la constante d'anisotropie magnétique effective (K_{eff}) en raison de l'augmentation du diamètre moyen des nanoparticules de FePt-L1₀. L'augmentation de la taille des nanoparticules s'accompagne également d'un léger accroissement du paramètre d'ordre S qui influe à son tour sur la valeur de K_{eff} (voir chapitre I, II.1.2.b).

b. Mesure d'aimantation isochamp des nanoparticules en fonction de la température

La comparaison des courbes d'aimantation en mode ZFC et FC mesurées sous faible champ ($H = 100$ Oe) confirme l'évolution du comportement magnétique des nanoparticules de FePt-L1₀ de tailles égales à $4,6 \pm 1$ nm et $6,7 \pm 1,3$ nm. Situé à 33 K avant recuit pour des nanoparticules de 6 nm, le maximum d'aimantation de la courbe ZFC (correspondant à la température de blocage) n'est pas encore atteint pour une température de 350 K (voir figure II.25) qui constitue la température maximale de mesure de l'appareillage (≈ 350 K). Pour cette raison, ces mesures isochamps ne permettent pas d'estimer la valeur de la constante d'anisotropie effective K_{eff} (reliée à T_B par l'équation de Néel) mais confirment le comportement ferromagnétique à 300K des nanoparticules FePt-L1₀ de 4 et 6 nm de diamètre.

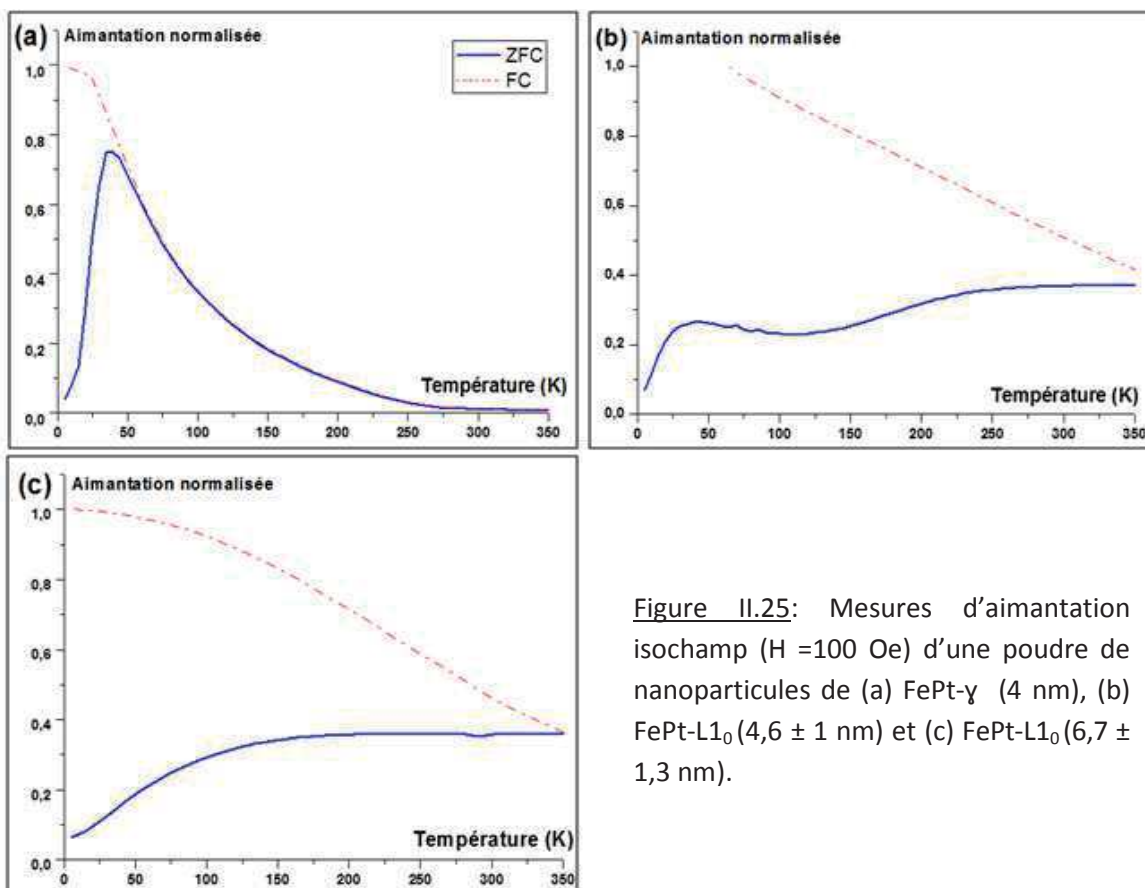


Figure II.25: Mesures d'aimantation isochamp ($H = 100$ Oe) d'une poudre de nanoparticules de (a) FePt- γ (4 nm), (b) FePt-L1₀ ($4,6 \pm 1$ nm) et (c) FePt-L1₀ ($6,7 \pm 1,3$ nm).

Dans le cas de nanoparticules FePt-L1₀ de $4,6 \pm 1$ nm de diamètre, une augmentation rapide de la valeur de l'aimantation pour des températures inférieures à 50 K est observée. Cette augmentation brutale de l'aimantation à basse température conduit à la présence d'un maximum local d'aimantation à une température ($T \approx 40$ K) proche de la température de blocage des nanoparticules FePt- γ de 4 nm de diamètre. Cette évolution n'est pas observée pour des nanoparticules FePt-L1₀ de $6,7 \pm 1,3$ nm présentant pourtant un taux de transition vers la phase L1₀ proche. Ainsi, un tel comportement à basse température pour des nanoparticules de $4,6 \pm 1$ nm pourrait correspondre à la présence d'une fraction non négligeable de nanoparticules cristallisant dans la variété L1₀ dont le rayon pourrait être inférieur au rayon limite r_0 (Voir Chapitre I, I.3).

II.1.6. Conclusion

Des nanoparticules de FePt monodisperses, de diamètres moyens égaux à $4,6 \pm 1$ et $6,7 \pm 1,3$ nm et ayant majoritairement transité vers la phase L1₀ (taux de conversion $\gamma \rightarrow$ L1₀ égaux à 80 et 82% respectivement, paramètres d'ordre S supérieurs à 0,8) ont été obtenues après un recuit protégé en matrice de NaCl sous atmosphère réductrice. Leur coalescence a été fortement limitée par la dispersion de celles-ci dans une matrice de NaCl dont la granulométrie a été préalablement optimisée. Les effets de coalescence, dépendants du rapport massique NaCl/FePt, ont été minimisés pour un ratio égal à 400/1. Le recuit sous atmosphère réductrice Ar/H₂ a également permis la réduction partielle des atomes de fer de surface oxydés vers l'état 0. La composition chimique globale des nanoparticules demeurant inchangée, la diminution du paramètre de maille a_{cfc} de la phase γ résiduelle correspond à un enrichissement de la composition en fer des cristallites au détriment de la surface par réorganisation des atomes au sein des nanoparticules lors du recuit.

Comme attendu, la variété L1₀ est une phase ferromagnétique à 300 K. L'ouverture des cycles d'aimantation à 300 K est d'autant plus importante que les diamètres moyens des nanoparticules sont élevés (augmentation de K_{eff}). La valeur de champ coercitif augmente ainsi avec la taille des nanoparticules et atteint 5 kOe pour des nanoparticules de $6,7 \pm 1,3$ nm, valeur proche mais néanmoins inférieure à celle mesurée dans la littérature¹⁰⁹.

II.2. Redispersion des nanoparticules FePt-L1₀ à l'issue du recuit dans une matrice de NaCl

Le procédé d'élaboration de futurs médias magnétiques discrets repose sur l'organisation des nanoparticules FePt-L1₀ sur un substrat (voir Chapitre I, I.1.3.b). Leur

assemblage par voie chimique, gouverné par leur propriété d'auto-organisation ou d'organisation assistée par celle de macromolécules (copolymères à blocs), nécessite au préalable la stabilisation colloïdale des nanoparticules FePt-L1₀ dans un solvant au travers d'une modification de leur surface par des molécules stabilisantes.

Une fois le recuit effectué et la matrice de NaCl dissoute, les nanoparticules FePt-L1₀ sont récupérées par centrifugation, séchées puis redispersées dans le cyclohexane en présence d'acide oléique et d'oleylamine. Leur redispersion est facilitée par agitation mécanique puis au moyen d'ultrasons. Cependant, la suspension obtenue se déstabilise rapidement et aboutit à la formation d'un précipité noir au fond du récipient. Les analyses par DLS révèlent la présence de particules de diamètres compris entre 100 nm et 1 µm correspondant à de larges agrégats de nanoparticules. Comme Delattre et *al.*¹¹¹ l'ont déjà observé, cette instabilité colloïdale découlerait de l'agrégation irréversible des nanoparticules de FePt-L1₀ nues lors des étapes de dissolution du NaCl en milieu aqueux puis de séchage avant leur redispersion dans le cyclohexane.

Le protocole de redispersion des nanoparticules élaboré par ces mêmes auteurs, consistant à fonctionnaliser les nanoparticules directement en phase aqueuse et à pH contrôlé par la L-Cystéine (ligands hydrophile) a dès lors été entrepris. Cependant, les difficultés rencontrées à reproduire ces résultats nous ont conduits à observer à nouveau au MET les nanoparticules FePt-L1₀ récupérées après élimination de la matrice de NaCl et avant ajout des ligands organiques. Sur certains des clichés de MET obtenus, un film épais contenant les nanoparticules de FePt semble être observé par contraste avec la grille de microscopie (voir figure II.26.a).

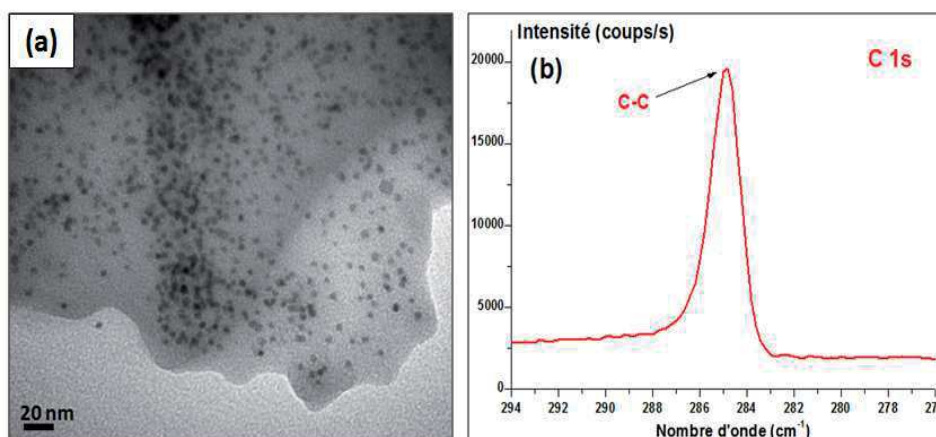


Figure II.26: (a) Cliché de MET et (b) spectre XPS de l'orbitale 1s des atomes de carbone des nanoparticules de FePt après recuit et élimination de la matrice de NaCl.

La présence d'un tel film limiterait par la suite le greffage des nanoparticules de FePt et leurs redispersion après recuit. Il est probable que ce film soit formé lors du recuit sous atmosphère réductrice à partir des ligands organiques (acide oléique et oleylamine) dont la majeure partie est restée présente à la surface des micro-grains de la matrice de NaCl. La

nature carbonée de ce film est confirmée par la présence du pic associé à la liaison C-C sur le spectre des orbitales 1s du carbone mesuré en XPS (voir figure II.26.b). La quantification par XPS des éléments présents au sein de l'échantillon indique également une proportion particulièrement élevée du carbone ($\approx 70\%$ en composition atomique) en comparaison des atomes de fer et de platine ($\approx 10\%$ en composition atomique).

Afin d'éviter la formation de ce film lors du recuit, les quantités de ligands introduits avant le recuit ont été diminuées. Pour ce faire, les étapes de lavage des nanoparticules de FePt récupérés après synthèse (voir protocole II.2) ont été réalisées sans ajout d'acide oléique et d'oleylamine lors des redispersions dans le cyclohexane. Cependant, les clichés de MET des nanoparticules de FePt obtenues à l'issue des recuits laissent apparaître une très forte coalescence des nanoparticules. L'augmentation très importante de la taille des cristallites est confirmée par analyse DRX après recuit avec une très forte diminution de la largeur à mi-hauteur des différents pics de diffraction associés aux nanocristaux de FePt-L1₀ (voir figure II.27).

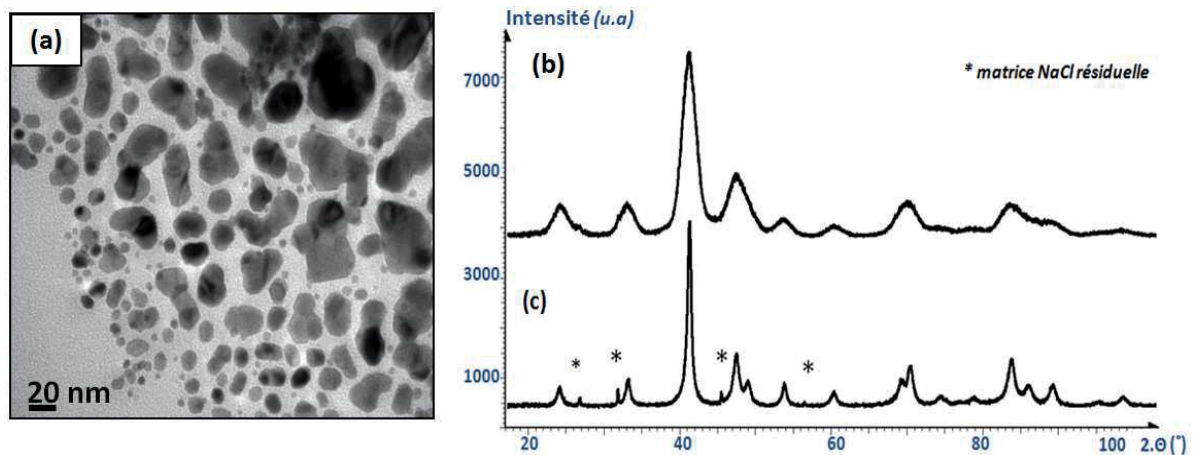


Figure II.27: (a) Cliché de MET et (b,c) diffractogrammes RX de nanoparticules de FePt recuites (ratio 400/1, broyage 1 heure) en présence (b) et en l'absence (a,c) de ligands.

La coalescence très importante des nanoparticules lors du recuit semble liée à l'absence de ligands ajoutés lors des lavages. Ces lavages successifs entraîneraient la désorption d'une majeure partie des ligands en surface des nanoparticules de FePt. Cette désorption serait à l'origine d'une déstabilisation colloïdale partielle des nanoparticules confirmée par analyse DLS selon les mêmes conditions de mesure que celles utilisées précédemment (voir Tableau II.7). Le diamètre hydrodynamique moyen en volume des nanoparticules de FePt- γ augmente fortement, passant de 5 nm initialement à 46 nm à l'issue des lavages ce qui traduit l'agrégation des nanoparticules en solution. A la différence d'un dépôt organisé où la présence des ligands permet de maintenir une distance de séparation constante ($\approx 1-2$ nm) entre nanoparticules, l'état aggloméré des nanoparticules déposées à la surface des micro-grains de NaCl induirait leur coalescence lors du recuit.

Conclusion

L'adaptation de protocoles de synthèse issus de la littérature nous a permis de synthétiser des nanoparticules de FePt répondant au cahier des charges du stockage magnétique de l'information en termes de morphologie (quasi-sphérique), de taille (monodisperses en taille et diamètres moyens contrôlables entre 4 et 8nm), de composition chimique (contrôlable entre Fe₄₀Pt₆₀ et Fe₆₅Pt₃₅) et de stabilité colloïdale. Comme cela était attendu, ces nanoparticules cristallisant dans la variété γ de l'alliage FePt présentent un comportement superparamagnétique à température ambiante.

En dépit de l'existence d'un gradient de composition en fer au sein des nanoparticules (cœur cristallisé plus riche en platine et fine écorce riche en fer oxydé), leur transition vers la phase L1₀ (ferromagnétique à 300K) a été réalisée au terme d'une procédure optimisée de recuit supporté sur une matrice de NaCl. A partir de nanoparticules de FePt- γ de 4 et 6 nm de diamètre, cette procédure de recuit fournit des résultats satisfaisants en termes de minimisation de la coalescence des nanoparticules et de taux de conversion, les tailles de nanoparticules étant toutefois sensiblement plus polydisperses après recuit. Les nanoparticules de 4 nm de diamètre récupérées à l'issue du recuit présentent un cycle d'aimantation peu ouvert (diamètre proche du diamètre critique de l'alliage FePt-L1₀) en comparaison des nanoparticules de 6 nm. En raison de leur comportement ferromagnétique plus fort, et parce qu'elles présentent une plus faible dispersité en taille, seules ces dernières nanoparticules seront utilisées lors des études menées dans le prochain chapitre.

Enfin, la stabilisation colloïdale des nanoparticules FePt-L1₀, qui constitue le dernier critère de notre cahier des charges, n'a pas pu être réalisée en raison de la présence de films carbonés issus de la dégradation des ligands lors du recuit. L'optimisation de la redispersion des nanoparticules FePt-L1₀ nécessite alors l'étude de protocoles alternatifs susceptible de favoriser leur redispersion à l'issue du recuit. Parmi les méthodes décrites dans la littérature, l'encapsulation individuelle des nanoparticules de FePt- γ par des écorces protectrices de silice ou d'oxyde de magnésium s'avère être très avantageuse (voir chapitre I, III.2.3.a-b).

Chapitre III

**Vers la stabilisation colloïdale de
nanoparticules de FePt ayant transité vers
la phase L1₀**

Introduction

Le recuit des nanoparticules de FePt dans une matrice de NaCl permet un taux de transition élevé vers la phase $L1_0$ tout en s'affranchissant des effets de coalescence des nanoparticules. Cependant, ce procédé ne nous permet pas d'obtenir des dispersions suffisamment stables de nanoparticules de FePt- $L1_0$ dans un solvant. La stabilisation colloïdale des nanoparticules après recuit dépend de nombreux paramètres tels que la nature des ligands, les conditions d'élimination de la matrice et de redispersion des nanoparticules (pH du milieu, concentration en nanoparticules et en ligands) tributaires de la nature-même de la protection mise en place lors du recuit.

Au cours de ce chapitre, d'autres méthodes de recuit protégé, reposant sur leur encapsulation individuelle par une écorce, sont explorées. Le matériau constituant les écorces doit présenter une bonne stabilité en température lors du recuit, être inerte chimiquement vis-à-vis des nanoparticules de FePt et pouvoir être facilement éliminé après recuit afin de favoriser la redispersion des nanoparticules. L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I met en avant les avantages majeurs de l'utilisation d'écorces protectrices à base d'oxyde. Parmi les matériaux envisageables, une attention plus particulière est portée à la silice (SiO_2) et à l'oxyde magnésium (MgO). Ces choix ont été motivés par la grande stabilité en température attendue de ces matériaux et le savoir faire du groupe de recherche sur les nanomatériaux hybrides de l'ICMCB sur la synthèse d'écorces de SiO_2 et de MgO.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à la synthèse et au recuit de nanoparticules de FePt- γ encapsulées dans une écorce de silice amorphe. La stabilité des nanoparticules cœur-écorce FePt@ SiO_2 lors des recuits à hautes températures sera étudiée et la transition des nanoparticules vers la phase $L1_0$ sera optimisée. Dans une seconde partie, nous étudierons un second type d'écorce constitué de MgO. Là encore, la stabilité de cette écorce aux hautes températures du recuit et la transition des nanoparticules de FePt vers la phase $L1_0$ seront étudiées. Par la suite, nous optimiserons les protocoles d'élimination des écorces en vue de favoriser la stabilisation colloïdale des nanoparticules FePt- $L1_0$.

I. Transition $\gamma \rightarrow L1_0$ induite par recuit protégé dans des écorces de SiO_2

L'étude bibliographique réalisée précédemment met en avant l'existence de voies diverses pour l'encapsulation individuelle des nanoparticules de FePt par des écorces uniformes et homogènes de silice (voir Chapitre I, III.2.3.a). Ces écorces permettent d'isoler chaque nanoparticule de FePt et de limiter ainsi considérablement leur coalescence lors du recuit. Dans cette configuration, la stabilité de la silice aux températures ciblées pour le

recuit ($\approx 700^\circ\text{C}$) en fait un matériau de choix^{114,115,118,134}. Cette encapsulation des nanoparticules peut être entreprise via une micro-émulsion inverse. Dans cette partie, nous mettrons en œuvre cette méthode d'encapsulation pour des nanoparticules de FePt- γ de différents diamètres puis nous réaliserons le recuit de ces nanoparticules cœur-écorce. Après élimination des écorces de silice, nous caractériserons les nanoparticules de FePt récupérées (taux de transition vers la variété $L1_0$, propriétés chimiques et magnétiques). L'objectif principal de cette partie résidera dans l'optimisation de la transition des nanoparticules de la variété γ vers $L1_0$ tout en minimisant leur coalescence lors du recuit.

I.1. Synthèse de nanoparticules FePt- γ @SiO₂ mono-cœurs en micro-émulsion inverse

La synthèse de nanoparticules cœur-écorce FePt@SiO₂ mono-cœurs, c'est à dire constituées d'une seule nanoparticule de FePt encapsulée par une écorce uniforme, permet d'isoler individuellement chaque nanoparticule de FePt. Compte tenu du caractère hydrophobe de la surface des nanoparticules de FePt- γ synthétisées par thermolyse, leur encapsulation par la silice au sein d'une micro-émulsion inverse sera préférée à une encapsulation directe. Ce procédé¹¹⁸ a l'avantage d'être mono-étape et d'être applicable à des nanoparticules hydrophobes sans présenter le risque de déstabiliser les suspensions colloïdales.

I.1.1. Mécanisme de synthèse en micro-émulsion inverse

Une micro-émulsion inverse est un système thermodynamiquement stable au sein duquel les phases aqueuses et organiques forment un mélange macroscopiquement homogène grâce à la présence de molécules amphiphiles de tensioactif. Ces molécules permettent la stabilisation de gouttelettes d'eau (phase dispersée) de très faible diamètre ($< 50 \text{ nm}$)¹⁶⁹ dans le solvant organique (phase continue) (voir figure III.1). La taille et la morphologie de ces gouttelettes sont déterminées par la nature des molécules de tensioactifs (longueur de chaîne, géométrie de la chaîne, balance hydrophile-lipophile, présence de charges sur la partie hydrophile)^{169,170} et le rapport entre la quantité de tensioactif ajouté et le volume de la phase aqueuse.

L'encapsulation par la silice de nanoparticules de FePt- γ au sein d'une micro-émulsion inverse a été réalisée pour la première fois par Lee et *al.*¹¹⁸. La micro-émulsion inverse est formée d'une solution d'ammoniaque aqueux (phase dispersée), de tensioactif (Igepal-CO520) et de cyclohexane (phase dispersante)¹⁷¹. Une fois les nanoparticules de FePt dispersées dans la phase continue, celles-ci sont transférées dans les gouttelettes d'eau (Voir Figure III.1.a). Le transfert de phase des nanoparticules à l'interface des micelles est, de

façon très probable, assuré par les molécules amphiphiles de tensioactif. Enfin, l'hydrolyse et la condensation du TEOS donne lieu à la croissance de la silice à la surface des nanoparticules, faisant office de germes pour la croissance de la silice ((Voir Figure III.1.b-c).

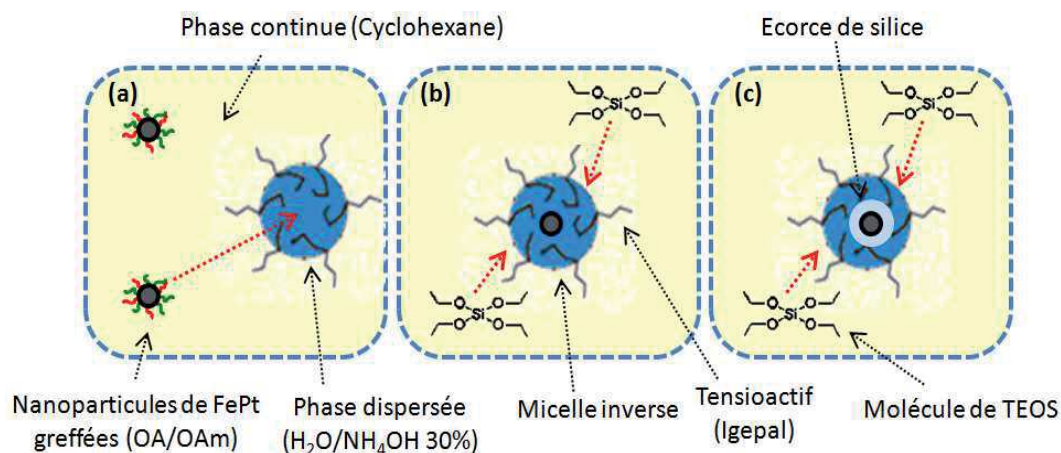


Figure III.1: Encapsulation des nanoparticules FePt- γ en micro-émulsion inverse: (a) système initial (cyclohexane/NH₄OH-H₂O/Igepal) en présence des nanoparticules, (b) ajout et diffusion du TEOS vers les nano-gouttelettes et (c) croissance de l'écorce par hydrolyse du TEOS.

I.1.2. Protocole de synthèse

Le protocole décrit dans la littérature nous permettant d'obtenir des nanoparticules FePt@SiO₂ en micro-émulsion inverse est le suivant¹¹⁸:

Protocole III.1 Encapsulation des nanoparticules de FePt- γ ($\varnothing \approx 6$ nm) par une écorce de SiO₂ en micro-émulsion inverse.

Matériel : Erlenmeyer de 250 ml, cyclohexane (Sigma Aldrich, 99,9%), IGEPAL-CO520 (Sigma Aldrich), ammoniacque (Sigma Aldrich, 28-30 % en masse dans l'eau), TEOS (Sigma Aldrich, 98%), pousse seringue programmable (Kd Scientific), seringue de 2 ml de volume en polypropylène (Terumo), septum à jupe rabattable en caoutchouc (Atlantic Labo), nanoparticules de FePt- γ ($\varnothing \approx 6$ nm).

Protocole expérimental : Dans un erlenmeyer de 250 ml, un volume de 8 ml d'Igepal CO-520 est mélangé à un volume de 170 ml de cyclohexane sous agitation magnétique. Une dispersion stable de nanoparticules de FePt dans un volume de 18 ml de cyclohexane est ajoutée au mélange réactionnel. La concentration de cette dispersion initiale en nanoparticules a été fixée au préalable à 1 mg/ml. Afin d'éviter l'évaporation des produits, l'erlenmeyer est refermé à l'aide d'un septum à jupe rabattable en caoutchouc durant le restant de la synthèse. Un volume de 1,3 ml d'une solution aqueuse d'ammoniacque NH₄OH (≈ 30 % massique dans l'eau) sont ajoutés au goutte à goutte à l'aide d'un pousse seringue programmable (vitesse d'addition = 3ml/min). Après 2 à 3 minutes sous agitation, un volume de 1,5 ml de TEOS est ajouté de nouveau au goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation durant 72 heures à température ambiante.

Une fois la synthèse réalisée, les nanoparticules sont collectées puis lavées à trois reprises selon le protocole suivant :

Protocole III.2 Lavage des nanoparticules FePt- γ @SiO₂

Matériel : Tubes à centrifuger en PPCO de 250 ml à fond plat (Nalgene, Polypropylène), éthanol (Scharlau, 99,9%), cyclohexane (Sigma Aldrich, 99,9%).

Protocole expérimental : Un volume de 25 ml d'éthanol est ajouté au milieu réactionnel au terme de la synthèse des nanoparticules FePt- γ @SiO₂. Cet ajout entraîne la déstabilisation des gouttelettes aqueuses et la floculation des nanoparticules FePt@SiO₂. Les nanoparticules sont ensuite collectées puis centrifugées à 7000 rpm durant 15 minutes. Le surnageant est retiré et le précipité est redispersé dans un volume de 50 ml d'éthanol par agitation mécanique et sonication. La dispersion obtenue est déstabilisée par ajout d'un volume de 50 ml de cyclohexane puis centrifugée à 7000 rpm durant 15 minutes. Le surnageant est éliminé et le précipité noir est redispersé dans un volume de 50 ml d'éthanol. Cette opération est répétée 3 fois afin d'éliminer la grande majorité des molécules de tensioactif résiduelles.

Une fois le lavage réalisé, le précipité constitué des nanoparticules FePt@SiO₂ est collecté et séché à 90 °C durant 1 heure afin d'éliminer toute trace d'éthanol. Une poudre grise est récupérée après broyage. A partir d'une masse de nanoparticules de FePt égale à 50 mg, une poudre de FePt@SiO₂ (\approx 320 mg) est obtenue. Cette poudre de nanoparticules sera par la suite recuite afin d'induire la transition structurale de l'alliage FePt.

I.1.3. Encapsulation de nanoparticules FePt- γ de différents diamètres

Le protocole présenté précédemment a été appliqué afin d'encapsuler dans la silice des nanoparticules de FePt- γ de diamètres compris entre 4 et 8 nm, tous les paramètres de synthèse tels que décrits dans le protocole III.1 demeurant inchangés.

a. Observation des nanoparticules FePt- γ @SiO₂ au MET

Les nano-objets obtenus à l'issue du protocole de synthèse ont été observés par MET (Voir Figure III.2). Sur ces clichés, nous observons tout d'abord qu'une encapsulation optimale est obtenue pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre avec la présence d'une très grande majorité de nanoparticules mono-cœurs (\approx 90 % des nano-objets observés). Ces nanoparticules sont constituées d'une seule cristallite de 6,0 (\pm 0,6) nm de diamètre entourée d'une écorce de 21 (\pm 2) nm d'épaisseur.

Par contre, l'encapsulation de nanoparticules de diamètres inférieurs à 6 nm conduit à la formation de nombreux nano-objets FePt@SiO₂ multi-cœurs. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration en nanoparticules de FePt dans la phase continue (cyclohexane). En effet, pour une quantité de matière fixée, le nombre de nanoparticules augmente lorsque leur diamètre diminue. Cette augmentation de la concentration en nanoparticules dans la phase continue favorise alors l'insertion de

plusieurs nanoparticules dans une même gouttelette de phase aqueuse puisque le nombre de gouttelettes est fixé par les paramètres de la micro-émulsion. L'hydrolyse de molécules de TEOS dans ce milieu micellaire confiné en présence de plusieurs nanoparticules conduit à l'obtention de nanoparticules FePt@SiO₂ multi-cœurs.

Inversement, l'encapsulation de nanoparticules de FePt de 7 à 8 nm de diamètre conduit à la fois à la formation de nano-objets FePt@SiO₂ mono-cœurs et de nanoparticules de silice seules, de diamètre proche de 30 nm. La présence de ces nanoparticules s'explique par la diminution de la concentration en nanoparticules de FePt au sein de la micro-émulsion. Cette diminution conduit, de ce fait, à un nombre important de gouttelettes de phase aqueuse ne contenant pas de nanoparticules.

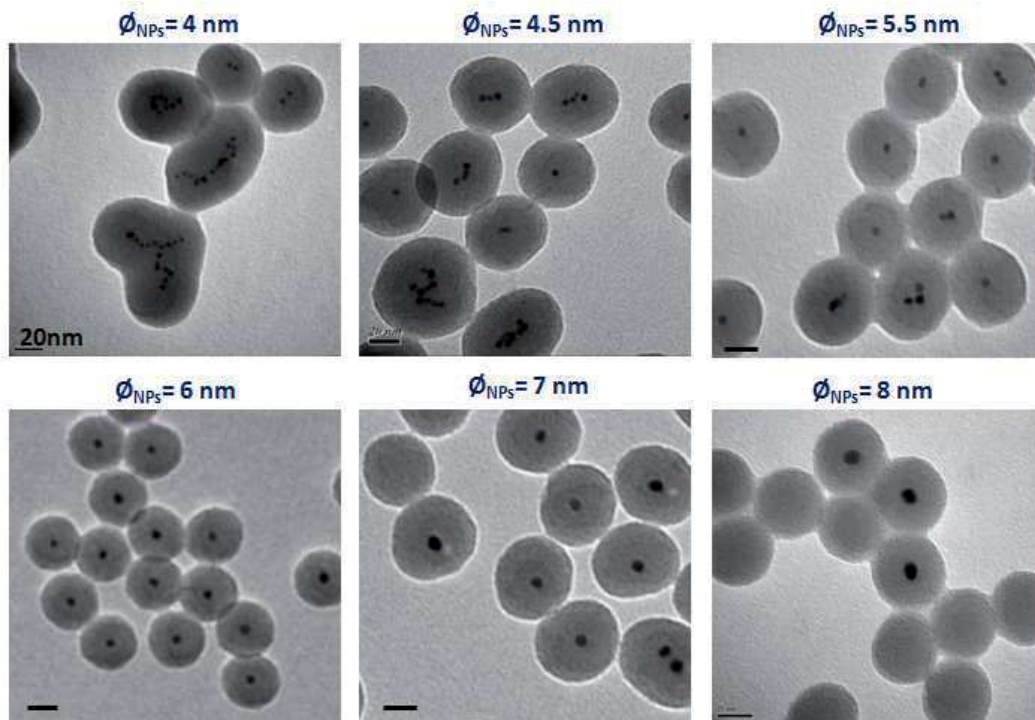


Figure III.2: Clichés de MET de nanoparticules FePt- γ @SiO₂ synthétisées en micro-émulsion **b.** inverse pour des nanoparticules de FePt- γ de différents diamètres (échelles = 20 nm).

b. Caractérisation des nanoparticules FePt- γ @SiO₂ par spectroscopie DRIFT

Afin de confirmer la formation d'écorces de silice, les nano-objets obtenus après la synthèse en micro-émulsion inverse ont été caractérisés par spectroscopie DRIFT. Les échantillons à analyser sont constitués de poudres de nanoparticules FePt@SiO₂ récupérées après lavage puis séchage à l'étuve et mélangées à une poudre de KBr anhydre. Le mélange est analysé sous un flux d'air sec afin d'éliminer les bandes associées aux vibrations du CO₂ et de l'eau. Le spectre mesuré pour des nanoparticules de FePt@SiO₂, constituées d'un cœur de 6 nm et d'une écorce (épaisseur de l'ordre de 20 nm), est présenté sur la figure III.3.

Sur ce spectre, une bande large comprise entre 3600 et 3300 cm⁻¹ est observée et correspond aux vibrations des groupements silanols (Si-OH) de surface. Les bandes associées aux modes de vibrations symétriques (2854 cm⁻¹) et antisymétriques (2921 cm⁻¹) des groupements CH₂ ainsi qu'une bande moins intense associée aux vibrations des

groupements CH_3 (1311 cm^{-1}) sont également visibles. Ces bandes correspondent à la présence de résidus organiques tel que de l'éthanol piégé au sein des écorces, des groupements ethoxy non-hydrolysés et des molécules de tensioactif non éliminées à l'issue des lavages. Enfin, les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si de la silice sur une gamme du spectre comprise entre 1400 et 400 cm^{-1} sont identifiées (figure III.3.b)^{172,173} attestant ainsi la condensation, bien qu'incomplète, du silane en polysiloxane.

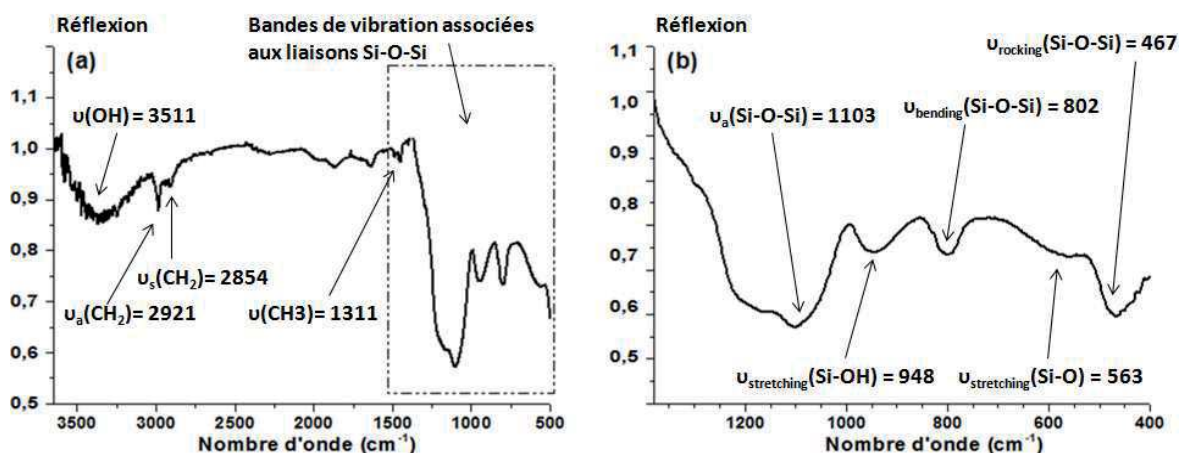


Figure III.3: (a) Spectre Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) d'une poudre de nanoparticules FePt- γ @SiO₂. (b) Zoom sur les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si.

Une bande principale très large et centrée autour de 1100 cm^{-1} est associée au mode de vibration antisymétrique des groupements Si-O-Si formant le réseau amorphe des écorces. Une seconde bande, moins intense et située à 802 cm^{-1} , est attribuée au mode de cisaillement (*bending*) des groupements Si-O-Si. Une troisième bande intense est observée à un nombre d'onde de 467 cm^{-1} et correspond au mode de vibration en bascule (*rocking*) de cette même liaison. L'épaule observée aux alentours de 560 cm^{-1} est associée à des structures cycliques au sein du réseau amorphe de la silice (anneaux comptant quatre ou six « unités » Si-O) et décrites plus en détails par Hayakawa et *al.*¹⁷⁴. Enfin, la bande localisée à 948 cm^{-1} comprend le mode de vibration d'étirement (« stretching ») des groupements pendants Si-OH localisés à l'intérieur des écorces ($\nu \approx 930 \text{ cm}^{-1}$) et le mode de vibration de bascule (« rocking ») des groupements CH_3 ($\nu \approx 960 \text{ cm}^{-1}$) issus des molécules de TEOS présentes au sein des écorces¹⁷⁵, résultat d'une condensation incomplète de ce précurseur.

I.1.4. Conclusion

La voie de synthèse en micro-émulsion inverse (eau-Igepal-cyclohexane) a permis la formation de nanoparticules FePt@SiO₂. La morphologie des nanoparticules cœurs-écorces synthétisées évolue avec le diamètre des nanoparticules de FePt utilisées. Pour les conditions fixées du protocole expérimental, une encapsulation optimale est obtenue pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre tandis que de plus faibles diamètres conduisent à la présence de nombreuses nanoparticules multi-cœurs. Cette morphologie mono-cœur est

celle recherchée afin de limiter la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit et nos études ultérieures se limiteront à ce type de nano-objets.

I.2. Caractérisation des nanoparticules de FePt après recuit

Afin d'induire la transition structurale $\text{FePt-}\gamma \rightarrow \text{FePt-L1}_0$, les nano-objets $\text{FePt-}\gamma @ \text{SiO}_2$ obtenus précédemment sont soumis à la même procédure de recuit que lors du recuit dans une matrice de NaCl (700°C, 4 heures, Ar/H₂ 5%)¹⁰⁹. A la suite de cette étape, l'élimination des écorces de silice s'avère indispensable afin de récupérer les nanoparticules de FePt seules et de caractériser leur structure cristalline, leur morphologie et leur propriétés magnétiques.

I.2.1. Protocole de dissolution des écorces de silice

Une première méthode permettant de dissoudre cette écorce consiste à disperser les nanoparticules cœur-écorce dans une solution aqueuse en présence d'un large excès de NaOH ou de KOH (50 mg de $\text{FePt}@ \text{SiO}_2$ sont dispersés dans 50 ml d'une solution de NaOH à 0,5 M). La solution est maintenue sous agitation mécanique. Les conditions très basiques de ce milieu vont conduire à la dissolution progressive de l'écorce via l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si de la silice. Cependant, la cinétique de cette dissolution est très lente et les essais réalisés indiquent la présence encore importante de silice après plusieurs jours de traitement (voir figure III.4.a-b).

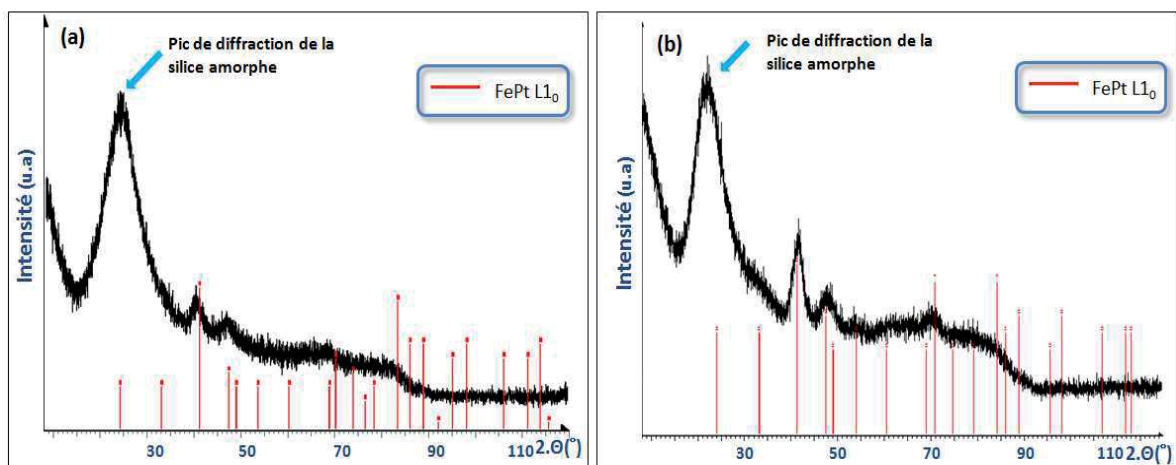
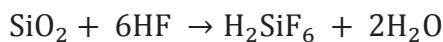


Figure III.4: Diffractogrammes RX d'une poudre de nanoparticules $\text{FePt}@ \text{SiO}_2$ (a) directement après recuit (700°C/4h) et (b) après recuit et lavage dans une solution aqueuse basique (0,5 M NaOH, pH>12) durant 3 jours.

Afin d'accéder à une voie d'élimination des écorces de silice plus efficace, un protocole de dissolution en milieu aqueux en présence d'acide fluorhydrique (HF) a été mis en œuvre.

La présence de HF en milieu aqueux permet une dissolution très rapide de l'écorce avec rupture des liaisons Si-O et formation de l'acide hexafluorosilicique (H₂SiF₆). Cet acide peut à son tour se décomposer en formant des espèces gazeuses telles que le tétrafluorosilane (SiF₄)¹⁷⁶. Les équations bilan associées à ces réactions chimiques sont les suivantes :



Dans des conditions de pH très acides correspondant à notre étude, des travaux réalisés dans la littérature proposent un mécanisme consistant en une attaque simultanée des molécules de HF et des cations H⁺ sur la liaison Si-O^{177,178,179}. Les cations H⁺ (acide de Lewis) protonent les atomes d'oxygène tandis que les anions F⁻ (base de Lewis) attaquent les atomes de silicium, entraînant la rupture de la liaison Si-O-Si par formation de fonctions Si-OH et Si-F.

Bien que dangereux à manipuler, le HF permet ainsi de dissoudre une quantité importante de silice en milieu aqueux et selon une cinétique rapide. Le bilan stœchiométrique présenté précédemment permet d'estimer qu'un volume de 1 ml de HF ([HF] = 2,26.10⁻² mol.l⁻¹) permettrait de dissoudre, en théorie, une masse de silice de l'ordre de 230 mg. Le protocole de dissolution de l'écorce de silice est le suivant :

Protocole III.3 Dissolution des écorces de silice encapsulant les nanoparticules de FePt

Matériel : Tube à centrifuger en PPCO de 30 ml (Thermo Scientific Nalgene, tube à centrifuger en polypropylène à fond rond), Acide Hydrofluorhydrique (Analar Normapur, 40 %), acide borique (Sigma Aldrich, 99%), hydroxyde de sodium (Baker, 99,9 %), acide oléique (Sigma Aldrich, 99%), oleylamine (Sigma Aldrich, 70%), cyclohexane (Sigma Aldrich, 99,9%).

Protocole expérimental : Dans un tube à centrifugation en PPCO de 30 ml, une masse de 100 mg d'une poudre de nanoparticules FePt@SiO₂ recuites est introduite. Sous une sorbonne et en présence des éléments de protection adéquats (lunettes, gants en nitrile), de l'HF est ajouté en excès (≈ 2 ml). Un léger dégagement gazeux blanchâtre est observé correspondant au dégagement de SiF₄. Afin de neutraliser le milieu, un volume de 20 ml d'un tampon borate à pH = 9, constitué d'un mélange d'acide borique (0,3 M) et de NaOH (0,3 M) est ensuite ajouté. Le tube est fermé et agité mécaniquement puis placé au bain à ultrasons durant 30 secondes. Les nanoparticules de FePt sont ensuite précipitées par centrifugation (9000 rpm durant 15 minutes) et le surnageant est éliminé. Le précipité est ensuite neutralisé par deux lavages successifs à l'eau. Les traces d'eau sont éliminées par séchage à l'étuve puis les nanoparticules sont redispersées dans un volume de 10 ml de cyclohexane en présence d'acide oléique (0,5 ml) et d'oleylamine (0,5 ml).

Une fois ces différentes étapes de lavages réalisées, une dispersion noire de nanoparticules de FePt est obtenue permettant la caractérisation des propriétés structurales et magnétiques de ces nanoparticules.

I.2.2. Caractérisations morphologiques et structurales

a. Observation des nanoparticules de FePt au MET

A la suite des lavages, une fraction des nanoparticules de FePt collectées est redispersée dans le cyclohexane. Ces nanoparticules sont alors observées directement au MET après dépôt sur une grille cuivre/carbone. Une autre fraction des nanoparticules de FePt est lavée par addition d'éthanol et centrifugation puis séchée à l'étuve afin de former une poudre sèche qui sera caractérisée ultérieurement par DRX puis par spectroscopie XPS.

Les clichés de MET des nanoparticules de FePt confirment tout d'abord la dissolution des écorces de silice lors du traitement au HF. Des nanoparticules de FePt non agglomérées et ayant conservé des diamètres proches de 6 nm et une morphologie quasi-sphérique sont majoritairement observées sur la grille de MET (voir figure III.5.b). Ces observations confirment la limitation de la coalescence des nanoparticules lors du recuit en présence d'écorces de silice protectrices. La comparaison des distributions statistiques, mesurées à l'aide du logiciel *ImageJ*, avant et après recuit (voir figure III.5) montre que le recuit n'a pas engendré de forte évolution de la taille et de la dispersion en taille des nanoparticules, cette dernière passant de 10 à 14%.

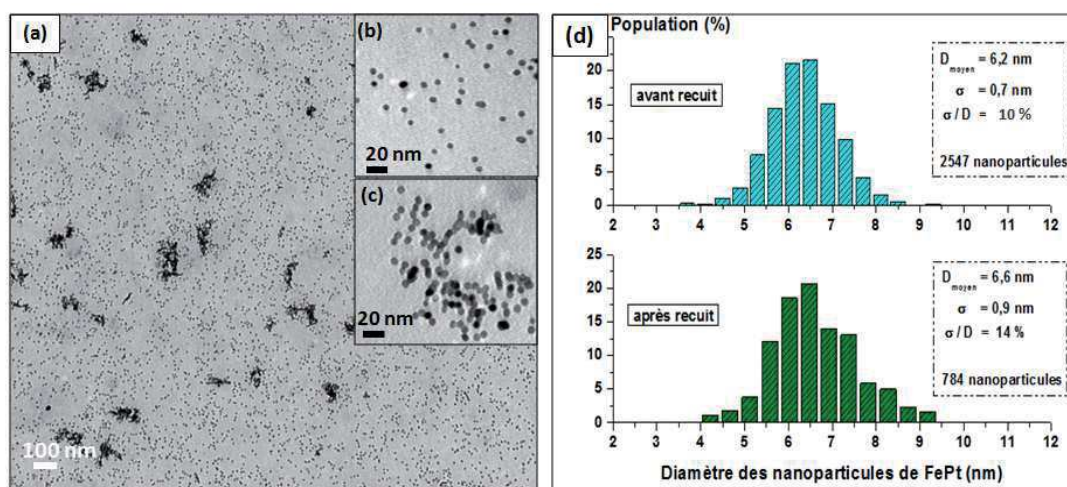


Figure III.5: (a)-(c) Clichés de MET de nanoparticules de FePt de 6 nm de diamètre après recuit et élimination de l'écorce de silice. (d) Distributions des diamètres des nanoparticules observées au MET avant et après recuit.

Cependant, des zones davantage concentrées en nanoparticules sont observées sur les clichés de MET et correspondent à de larges agrégats de nanoparticules de FePt formés en raison de l'absence de ligands lors de l'étape de dissolution de l'écorce de silice. Ces agrégats sont également constitués d'une fraction de nanoparticules de FePt agglomérées (nanoparticules ayant coalescé lors du recuit et formant entre elles des cous de frittage caractéristiques (voir figure III.5.c). Cette coalescence s'expliquerait par la présence inévitable (ceux-ci sont minoritaires) de nano-objets FePt@SiO₂ multi-cœurs à l'issue de la synthèse en micro-émulsion inverse.

b. Détermination de la structure cristalline par DRX

Les profils de diffraction RX de poudres de nanoparticules de FePt de 6 nm de diamètre post-recuit ont été affinés à l'aide du logiciel *FullProf* (figure III.6).

Sur les diffractogrammes mesurés, l'absence du pic large caractéristique de la silice amorphe confirme l'élimination des écorces de silice lors du traitement au HF. La transition vers la phase $L1_0$ est avérée avec l'apparition des pics de surstructure caractéristiques de cette phase. Cependant, ces pics semblent peu intenses en comparaison des valeurs attendues pour la structure quadratique de la phase $L1_0$ et ces faibles intensités traduisent de façon très probable une transition partielle de la variété γ vers $L1_0$.

L'affinement de profil à 2 phases des diffractogrammes confirme cette observation et conduit à une estimation de la fraction de la phase $L1_0$ à 46 %. Cette transition incomplète est associée à une valeur de paramètre d'ordre assez faible ($S \approx 0,6$). Cependant, cette valeur est soumise à une forte incertitude en raison de la faible intensité des pics de surstructure. Notons que le taux de transition est bien inférieur à celui observé dans le cas d'un recuit en matrice de sel dans des conditions identiques de recuit (700°C, 4h, Ar/H₂), la coque de silice pourrait avoir pour effet de retarder la transition.

Enfin, la taille des cristallites calculée est de l'ordre de 5,9 nm. Cette valeur est très proche de celle calculée sur les nanoparticules de FePt initiale ($D_{DRX} = 5,2$ nm) et est cohérente avec une prévention des effets de coalescence.

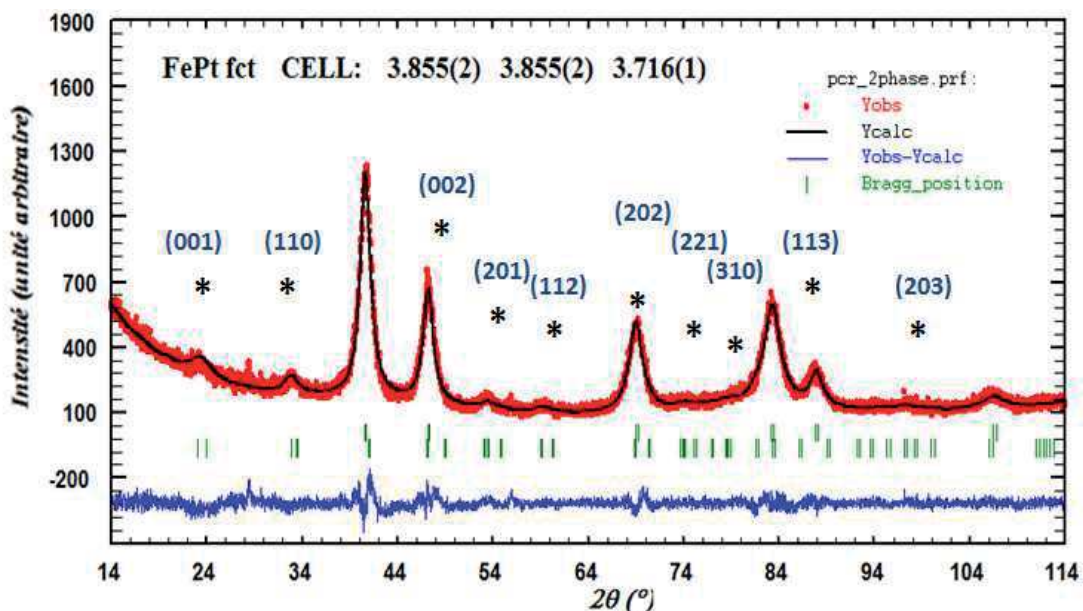


Figure III.6: Diffractogramme RX enregistré (Yobs) et affiné (Ycalc) d'une poudre de nanoparticules de FePt après élimination de l'écorce de silice. Les pics de surstructure de la phase $L1_0$ sont identifiés par « * »

c. Caractérisation de la composition chimique des nanoparticules

La composition des nanoparticules de FePt récupérées après recuit puis élimination de l'écorce de silice a été en premier lieu mesurée par analyse ICP-OES. Les compositions mesurées sont de l'ordre de $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ (contre $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$ avant recuit). Cette légère diminution du taux de fer au sein des nanoparticules peut être expliquée par une dissolution partielle des atomes de fer de surface lors de l'élimination des écorces en milieu acide.

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons caractérisé ces nanoparticules par XPS avant et après recuit. La superposition des spectres mesurés laisse apparaître une diminution des énergies de liaisons associées aux atomes de fer des nanoparticules (voir figure III.7) cohérente avec la présence d'atomes de fer majoritairement à l'état métallique.

Les rapports atomiques entre le fer et le platine calculés par intégration des différents pics indiquent un abaissement du taux de fer. Ainsi, la composition chimique moyenne en fer est de l'ordre de 14% seulement. Cette mesure diverge fortement de la composition chimique déterminée par ICP-OES ainsi que des caractérisations cristallographiques par DRX. Cette différence s'explique par les très faibles profondeurs d'atténuation des photoélectrons émis par les atomes métalliques, ne permettant de sonder que la surface des nanoparticules (Voir chapitre II, 1.2.2.c). Ces mesures indiquent alors que les nanoparticules de FePt récupérées après recuit possèdent une surface très riche en atomes de platine majoritairement à l'état d'oxydation 0. La faible teneur en fer à la surface des nanoparticules est, de façon très certaine, une conséquence de la dissolution simultanée de la couche externe de fer oxydé et de l'écorce de silice lors du traitement à l'HF à pH acide.

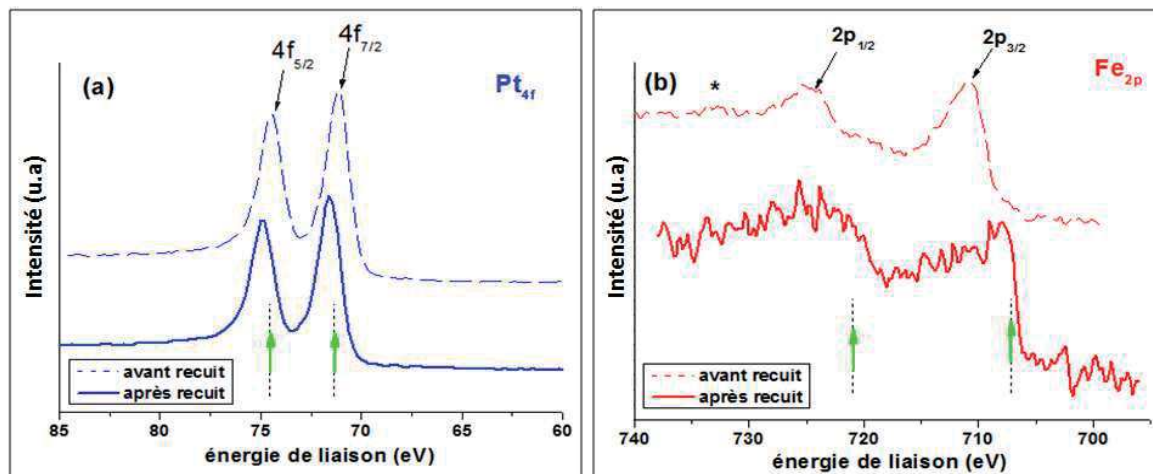


Figure III.7: Spectres mesurés en XPS avant et après recuit sous atmosphère réductrice des orbitales (a) 4f du platine et (b) 2p du fer des nanoparticules de FePt.

Enfin, sur le spectre des orbitales 4f du platine, nous constatons un léger décalage des positions des pics associés aux orbitales $4f_{5/2}$ et $4f_{3/2}$ vers les hautes énergies après recuit et élimination de l'écorce de silice. La position du maximum du pic correspondant à l'orbitale $4f_{7/2}$ passe ainsi de 71 eV avant recuit (identique à la position mesurée sur un alliage massif de Pt) à 71,6 eV. Ce décalage de la position des pics du platine pourrait être une conséquence de la dissolution partielle des atomes de fer de surface, simultanément aux écorces de silice,

engendrant une rupture de réseau en surface et la création de lacunes. Un décalage identique a déjà été observé dans la littérature pour des nanoparticules de Pt pures soumises à un bombardement ionique (Ar^+) créant des lacunes dans le réseau métallique¹⁸⁰.

I.2.3. Caractérisations magnétiques

A l'issue du recuit (700°C , 4 heures, Ar/H_2), les nanoparticules de FePt récupérées après élimination de l'écorce de silice ont été caractérisées au SQUID. L'évolution de l'aimantation de ces nanoparticules a été mesurée en fonction de la température (ZFC/FC) et du champ magnétique appliqué.

Sur la courbe enregistrée en mode ZFC-FC (figure III.8.a), une augmentation du maximum de la courbe ZFC après recuit (correspondant à la température de blocage de l'échantillon), passant de 40 K à une valeur supérieure à 350 K (température maximale accessible à l'appareillage) a été constatée et confirme le comportement ferromagnétique des nanoparticules à température ambiante.

La mesure à une température de 300 K de l'aimantation des nanoparticules de FePt en fonction du champ magnétique révèle un cycle d'hystérèse d'aimantation caractérisé par un champ coercitif de l'ordre de 6,5 kOe (voir figure III.8.b). Cette valeur est largement supérieure à celle présentée par les auteurs de ce protocole d'encapsulation par la silice en micro-émulsion inverse ($H_c \approx 2,3$ kOe)¹¹⁸. Néanmoins, la valeur de H_c que nous mesurons demeure inférieure à celles présentées dans la littérature pour un recuit en matrice de NaCl pour un diamètre de nanoparticules et des conditions de recuit identiques ($H_c \approx 20$ kOe)¹⁰⁹. Il est très probable qu'une telle différence de comportement magnétique, associée à un rapport M_r/M_s peu élevé ($\approx 0,41$), résulte de la transition moins complète vers la phase $L1_0$ (46 %) en comparaison du recuit en matrice de NaCl (82 %). Par la suite, nous discuterons des origines de cette faible transition et chercherons à l'augmenter en optimisant le recuit.

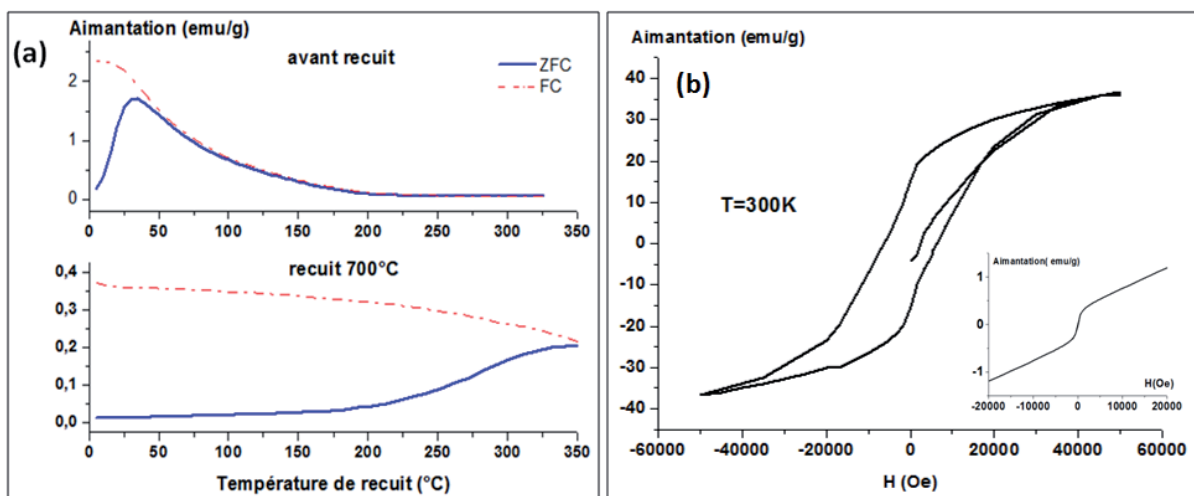


Figure III.8: (a) Mesures d'aimantation des nanoparticules de FePt avant et après recuit en fonction de la température (ZFC-FC). (b) Hystérèse d'aimantation (à 300 K) des nanoparticules de FePt recuites. En encart, courbe d'aimantation mesurée avant recuit.

I.2.4. Conclusion

L'encapsulation de nanoparticules de FePt de 6nm de diamètre dans des écorces de silice a permis de limiter leur coalescence lors du recuit. Après dissolution des écorces de silice leur composition demeure proche de Fe₅₀Pt₅₀ et la majorité des atomes de fer de surface sont présents à l'état métallique. La transition vers la phase L1₀ est certes observée post-recuit mais elle s'avère incomplète (46 %). Néanmoins, la présence de particules ayant transité conduit à l'observation d'un comportement d'ensemble ferromagnétique à température ambiante avec un champ coercitif de 6,2 kOe. Les propriétés magnétiques des nanoparticules étant reliées à leur taux de transition vers la phase L1₀, nous allons alors chercher à optimiser cette transition en fonction des conditions de recuit.

I.3. Optimisation de la transition vers la phase L1₀ lors du recuit

Pour des conditions de recuit identiques, la transition vers la phase L1₀ s'avère moins avancée pour des nanoparticules de FePt en écorce de silice (\approx 50%) en comparaison des recuits en matrice de NaCl (\approx 80-90%). Il est envisageable que cette transition partielle résulte d'un ralentissement de la cinétique de réorganisation des atomes au sein de chaque nanocristal. Dans ce sens, Muller et *al.*¹⁸¹ ont montré, par simulation de type Monte-Carlo^{182,183}, que cette réorganisation est amorcée par les atomes de surface avant d'être propagée puis finalisée au cœur des cristallites. Dans le cas de nanoparticules FePt@SiO₂, l'écorce de silice pourrait diminuer la cinétique de réarrangement atomique en exerçant des contraintes sur les atomes métalliques de surface. Dans cette hypothèse, afin de compenser cette cinétique plus faible et d'optimiser la transition vers la phase L1₀, les paramètres du recuit, tels que la température du palier ou sa durée, vont être ajustés.

I.3.1. Influence de la température de recuit

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de la température de recuit sur la transition des nanoparticules de FePt vers la phase L1₀. Des nanoparticules de FePt- γ (6nm)@SiO₂ ont été recuites à différentes températures comprises entre 600 et 800°C et pour une durée de palier constante de 4 heures. Une fois le recuit effectué, les écorces de silice ont été éliminées par traitement au HF et les nanoparticules de FePt caractérisées.

a. Détermination de la structure cristalline des nanoparticules de FePt par DRX

Les poudres de nanoparticules de FePt recuites à différentes températures ont été caractérisées par DRX (voir figure III.9). Les affinements de profils à deux phases ont par la

suite été réalisés. L'augmentation progressive de l'intensité relative des pics de surstructure ($L1_0$) sur les diffractogrammes avec la température de recuit révèle un taux de conversion vers la phase $L1_0$ de plus en plus important (voir Tableau III.1). La fraction de la phase $L1_0$ estimée est faible pour des températures de recuits inférieures à 700°C , la variété cubique γ étant alors fortement majoritaire. Au delà de 700°C , le taux de conversion $\gamma \rightarrow L1_0$ augmente fortement, atteignant 88 % pour un recuit à 800°C .

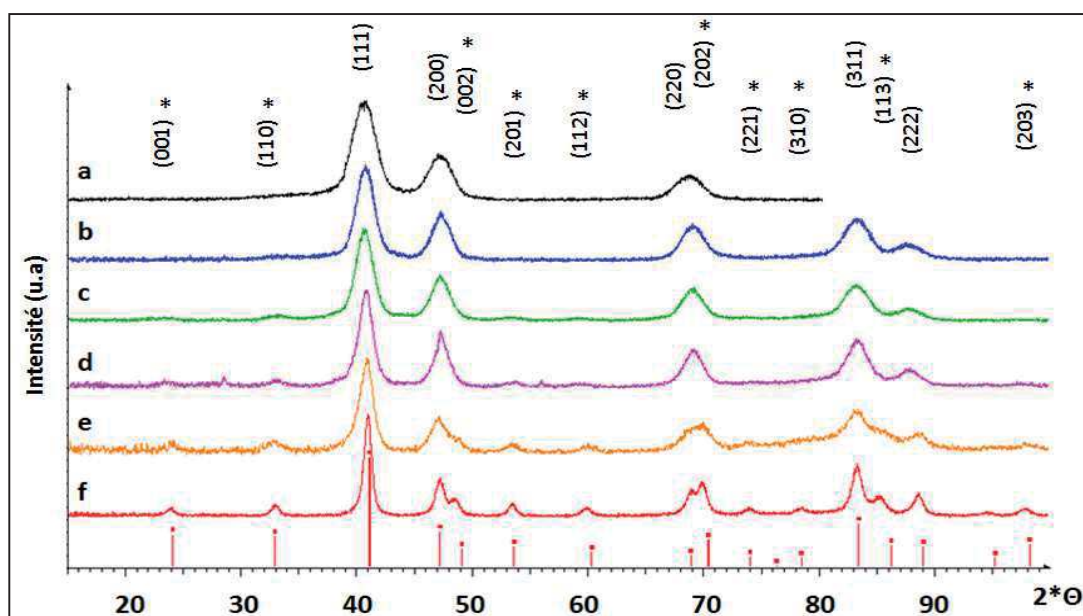


Figure III.9: Diffractogrammes RX mesurés sur des nanoparticules de FePt (6 nm) (a) avant recuit et après recuit à (b) 600°C , (c) 650°C , (d) 700°C , (e) 750°C et (f) 800°C .

Enfin, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction diminue à température de recuit croissante. Cette diminution est une conséquence de l'augmentation progressive de la taille des cristallites en raison d'une coalescence de plus en plus importante des nanoparticules de FePt lors du recuit. Ces observations sont à nouveau confirmées par les valeurs de tailles de cristallites calculées par affinement des profils (voir Tableau III.1). La taille des cristallites est globalement constante pour des températures de recuit inférieures à 700°C puis augmente fortement passant de 5,9 nm après un recuit à 700°C à 9,2 nm après un recuit à 800°C .

Pour des températures de recuit supérieures à 700°C , une coalescence aussi importante des nanoparticules est surprenante compte tenu de la présence des écorces protectrices de silice. Cette augmentation de la taille des cristallites pourrait s'expliquer par la présence de nanoparticules $\text{FePt}@\text{SiO}_2$ de morphologies multi-cœurs propices à une forte proximité des cœurs de FePt en milieu confiné. Cependant, ce phénomène très local ne peut expliquer à lui seul une telle croissance des cristallites car ces nanoparticules multi-cœurs ne représentent qu'une fraction très minoritaire des nanoparticules $\text{FePt}@\text{SiO}_2$ synthétisées (moins de 10% des nano-objets observés sur les clichés MET). Par conséquent, une hypothèse possible serait alors que la coque de silice n'assure plus, au-delà de 700°C , son rôle protecteur vis-à-vis de la coalescence des nanoparticules de FePt.

Enfin, nous constatons une diminution du paramètre de maille a de la phase γ à température de recuit croissante. Cette diminution pourrait correspondre à un

enrichissement en fer des cristallites lors de la transition de la variété γ vers $L1_0$, les atomes de fer de surface diffusant vers le cœur cristallisé des nanoparticules.

Tableau III.1: Valeurs de paramètres de maille, fraction de la phase $L1_0$, paramètre d'ordre et tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases

Température de recuit	Paramètres de maille			Fraction cfc/quadratique ^a	Paramètre d'ordre S^b	Taille de cristallite
	a _{cfc}	a _{quadratique}	c _{quadratique}			
Avant recuit	3,8768(1)	-	-	100/0	-	5,2 nm (cfc)
600°C	3,8533(4)	3,810(2)	3,676(2)	71/29	non-mesurable ^c	5,3 nm (cfc)
650°C	3,8461(4)	3,8422(4)	3,6704 (3)	63/36	non-mesurable ^c	5,5/3,2 nm (cfc/quadratique)
700°C	3,8464(9)	3,855(2)	3,716(1)	54/46	≈ 0,6	6,2 /5,4 nm (cfc/quadratique)
750°C	3,826(3)	3,856(1)	3,7169(9)	20/80	0,79	7,00 nm (quadratique)
800°C	-	3,865(2)	3,724(2)	12/88	0,80	9,2 nm (quadratique)

a Pourcentages de la contribution de chaque phase à l'intensité intégrée sous les pics.

b Paramètre d'ordre calculée selon la formule⁶² $S = 0.85 \cdot [I_{001}/I_{002}]^{1/2}$

c Pics de diffraction (001) et (002) peu intenses sur le diffractogramme

b. Caractérisations morphologiques et structurales des écorces de silice

Afin de confirmer cette hypothèse, les nanoparticules de $FePt@SiO_2$ récupérées à l'issue du recuit à différentes températures comprises entre 600 et 800°C et avant élimination de l'écorce de silice ont été observées au MET (voir figure III.10).

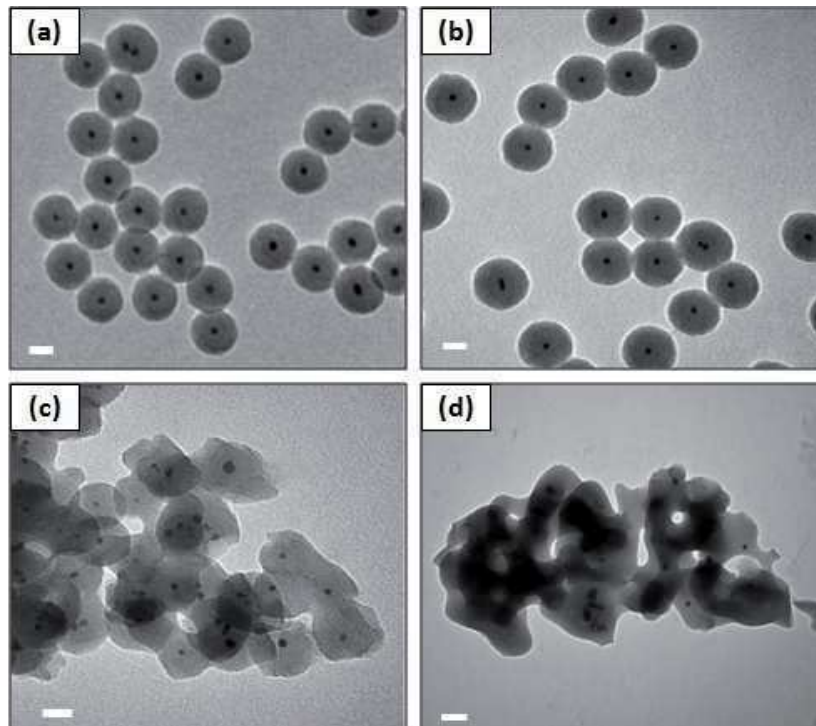


Figure III.10: Clichés de MET de nanoparticules $FePt@SiO_2$ obtenues après synthèse (a) puis recuites à une température de (b) 600°C, (c) 700°C et (d) 800°C (échelles = 20 nm).

Pour des recuits à des températures comprises entre 500 et 650°C, ces clichés de MET indiquent tout d'abord que les nano-objets FePt@SiO₂ conservent une morphologie sphérique et régulière en dépit de l'apparition en certains endroits des premiers cous de frittage (voir figure III.10.a-b).

En revanche, des recuits à partir de 700°C génèrent un frittage de plus en plus important des écorces de silice tel que cela a déjà été reporté dans la littérature¹⁸⁴. En plus de l'apparition de cous, ce frittage s'accompagne d'une perte de la morphologie sphérique des écorces. Pour une température de recuit égale à 800°C, les écorces de silice semblent s'être totalement déstructurées, formant de larges agrégats tridimensionnels (voir figure III.10.d). En conséquence, les écorces de silice ne jouent plus leur rôle de barrières de diffusion et ne protègent plus de manière efficace les nanoparticules de la coalescence (augmentation de la taille des cristallites d'après les affinements de profil RX).

La réactivité au frittage des écorces de silice à partir de températures de l'ordre de 700°C est inattendue et va à l'encontre de la stabilité théorique prédite pour ce matériau ($T_{\text{frittage}} > 900^\circ\text{C}$)^{114,115,185}. Un tel comportement en température a déjà été observé dans la littérature¹⁸⁶ dans le cas de nanoparticules de silice de 30 nm de diamètre et synthétisées par voie Sol-Gel¹⁸⁷. D'après les auteurs, cette différence de réactivité peut provenir simultanément de plusieurs effets :

- ❖ Les dimensions nanométriques des écorces, synonyme d'une quantité de surface importante et donc d'une réactivité élevée, favorisant la diffusion entre écorces même à basse température (<700°C) et l'apparition de cous de frittage.
- ❖ Un abaissement de la température de transition vitreuse (T_g) de la silice amorphe constituant les écorces. Cette température est estimée autour de 700°C contre 1200°C pour un verre de quartz pur¹⁸⁵. Cette diminution de T_g est le fait de la présence d'un grand nombre de groupements hydroxyles (OH) très réactifs au sein des écorces de silice venant perturber leur « structure »¹⁸⁸ et responsable de l'augmentation de la réactivité de surface des nanoparticules de silice. Ces mêmes auteurs soulignent également la faible densité initiale des billes de silice. Cette densité, mesurée avant traitement thermique autour de 1,3, augmente très fortement pour des températures supérieures à T_g (densité ≈ 2) en raison du départ des groupements hydroxyles¹⁸⁹ et d'une densification du matériau associée au frittage important des nanoparticules de silice.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors du traitement thermique, la structure des écorces de silice des nanoparticules FePt@SiO₂ a été caractérisée, après recuit, par spectroscopie DRIFT. La superposition des spectres mesurés avant et après recuit à des températures comprises entre 600°C et 800°C laisse apparaître une modification de la structure de la silice amorphe (voir figure III.11).

Dans un premier lieu, la bande large localisée entre 3600 et 3300 cm⁻¹ et associée aux fonctions silanols (Si-OH) de surface disparaît après recuit. La disparition de ces fonctions est

une conséquence de leur condensation lors du recuit à haute température pour former des ponts Si-O-Si de surface. La disparition des bandes associées aux modes de vibration des groupements CH_2 et CH_3 après recuit est également constatée. Cette disparition traduit le départ des groupements ethoxy pendants résiduels au sein des écorces de silice ainsi que la dégradation des molécules de tensioactif présentes en surface des billes.

Le domaine spectral compris entre 1500 et 400 cm^{-1} associée aux liaisons Si-O-Si de la silice (voir figure III.11) a ensuite été analysé. Sur les spectres mesurés, la forte atténuation des bandes à 970 cm^{-1} et 550 cm^{-1} est avérée dès 600°C (bandes identifiées par « * » sur la figure III.11.b). Cette atténuation est concomitante avec le début du frittage et est associée à la dégradation des groupements silanols pendants et des structures cycliques, localisés au sein du réseau amorphe de la silice.

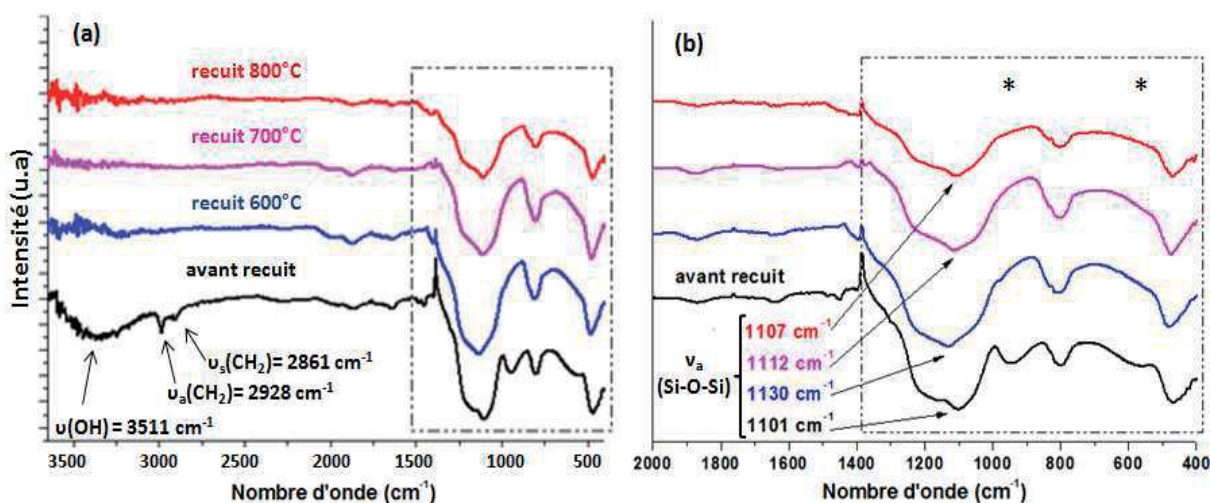


Figure III.11: (a) Spectres Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) de nanoparticules de FePt@SiO₂ avant et après recuit à différentes températures. (b) Agrandissement sur la gamme de nombre d'onde correspondant aux bandes des liaisons Si-O-Si.

Enfin, le décalage de la position des bandes principales de la silice (1101 , 802 et 467 cm^{-1}) avec la température de recuit est identifiable sur les spectres notamment dans le cas de la bande associée aux modes de vibrations asymétrique de la liaison Si-O-Si (1101 cm^{-1}). Cette dernière bande présente une valeur maximale de nombre d'onde à 1130 cm^{-1} pour une température de recuit de 600°C . Des températures de recuit plus élevées entraînent un décalage de cette bande vers les plus bas nombres d'onde (1112 cm^{-1} pour un recuit à 700°C puis 1107 cm^{-1} à 800°C). Cette évolution de ν (et donc de l'énergie de vibration) est corrélée à la déformation des liaisons Si-O-Si des écorces (longueur et angle des liaisons Si-O-Si) elle-même reliée à la porosité de la silice. Une plus forte porosité se traduit par des valeurs d'angles (Si-O-Si) plus importantes et un allongement des liaisons Si-O et donc une augmentation de l'énergie vibrationnelle. Un tel comportement a déjà été décrit dans la littérature lors d'études de films minces et de nanoparticules de silice ($\varnothing \approx 50 \text{ nm}$) synthétisés par voie Sol-Gel^{175,190,191}.

Dans le cas des nanoparticules FePt@SiO₂ étudiées, la porosité des écorces de silice est maximale à 600°C en raison du départ des molécules résiduelles de solvant (eau,

éthanol). Par la suite, une augmentation de la température de recuit au-delà de 700°C induit le frittage puis la fusion partielle des écorces. Cette fusion a pour conséquence une diminution de la porosité des écorces identifiable par un déplacement des bandes principales des liaisons Si-O-Si vers les faibles longueurs d'ondes.

c. Caractérisations magnétiques isochoamps et isothermes

L'augmentation de la fraction de la phase $L1_0$ (DRX), associée à une augmentation de la taille des cristallites au-delà de 700°C, avec la température du recuit laisse présager d'une modification du comportement magnétique des nanoparticules de FePt.

Dans un premier temps, l'aimantation des nanoparticules de FePt après recuit et élimination de l'écorce de silice a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué à température ambiante (voir figure III.12.a). Ces mesures valident tout d'abord le comportement ferromagnétique à 300 K des nanoparticules de FePt pour des températures de recuit supérieures à 600°C. L'ouverture progressive des cycles d'hystérèses d'aimantation avec la température de recuit correspond à une augmentation de la valeur du champ coercitif H_c et du rapport M_r/M_s (voir figure III.12.b). L'accroissement de ces valeurs avec la température de recuit est relié à la transition progressive vers la phase $L1_0$ puis, à partir de 700°C, également à l'augmentation de la taille des nanoparticules. Pour des températures de recuit de 650 et 700°C, la chute rapide de l'aimantation à faible champ est corrélée aux faibles taux de conversion de la variété γ vers $L1_0$. Pour des températures de recuit supérieures à 700°C, les meilleurs taux de conversion se traduisent par une augmentation plus rapide de la valeur de H_c et de M_r/M_s et des cycles d'hystérèse d'allure plus régulière.

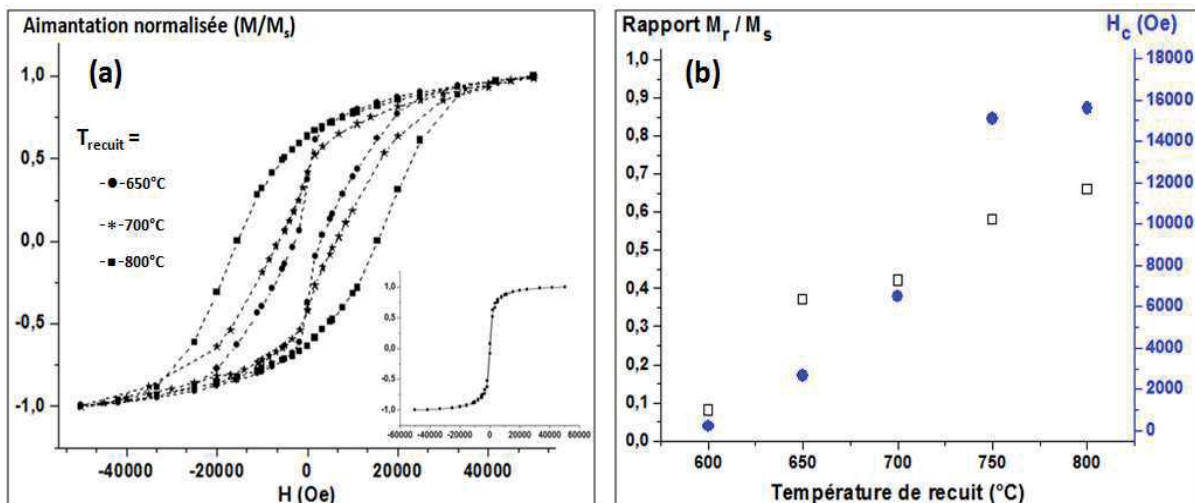


Figure III.12: (a) Courbes d'aimantation (à 300 K) de nanoparticules FePt@SiO₂ pour différentes températures de recuit. En encart, cycle d'aimantation pour un recuit à 600°C. (b) Evolution de M_r/M_s et H_c en fonction de la température de recuit.

Dans un second temps, l'aimantation des nanoparticules a été mesurée en fonction de la température (ZFC-FC) (voir figure III.13). Sur ces courbes, nous observons

l'augmentation progressive, avec la température de recuit, de la position du maximum d'aimantation mesuré en mode ZFC (Zero-Field-Cooled). Ce maximum d'aimantation, correspondant à la température de blocage T_B (transition entre un comportement ferromagnétique et superparamagnétique), n'est plus identifiable pour des recuits au-delà de 700°C car situé au delà de la température limite de mesure de l'appareillage (≈ 350 K).

Pour un recuit en dessous de 700°C, les nanoparticules de FePt conservent leur diamètre initial et l'augmentation de T_B est directement liée à l'augmentation du taux de conversion vers la phase $L1_0$ et de la valeur du paramètre d'ordre S . Les fractions de la phase $L1_0$ inférieures à 50 % sont à l'origine de l'apparition d'un maximum d'aimantation en ZFC à des températures inférieures à 300 K. La température de blocage est reliée à la constante d'anisotropie effective K_{eff} par l'équation de Néel (voir Chapitre I, I.2.1). Pour des recuits à 600 et 650°C, nous estimons ainsi des valeurs de K_{eff} de l'ordre de 5.10^5 et 9.10^5 J.m^{-3} (pour ce calcul, $\tau_0 \approx 1.10^{-10}$ s et $\tau_m \approx 1.10^2$ s). Pour une valeur de S que nous estimons inférieure à 0,6 et un diamètre de nanoparticules de 6,2 nm ($\approx 3.10^3$ atomes), ces valeurs de K_{eff} correspondent à celles obtenus dans la littérature par simulation (voir Chapitre I, II.1.2).⁶⁴.

Un recuit à une température supérieure ou égale à 700°C permet d'accroître fortement la transition vers la phase $L1_0$ ($\geq 46\%$) ainsi que la valeur S ($\geq 0,6$). Cependant, cette augmentation de T_B est également une conséquence de la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit. Pour un recuit à 700°C, T_B n'est pas atteinte à 350K, ce qui correspond, en accord avec les travaux de simulation antérieurs, à une valeur de K_{eff} supérieure à 1.10^6 J.m^{-3} .

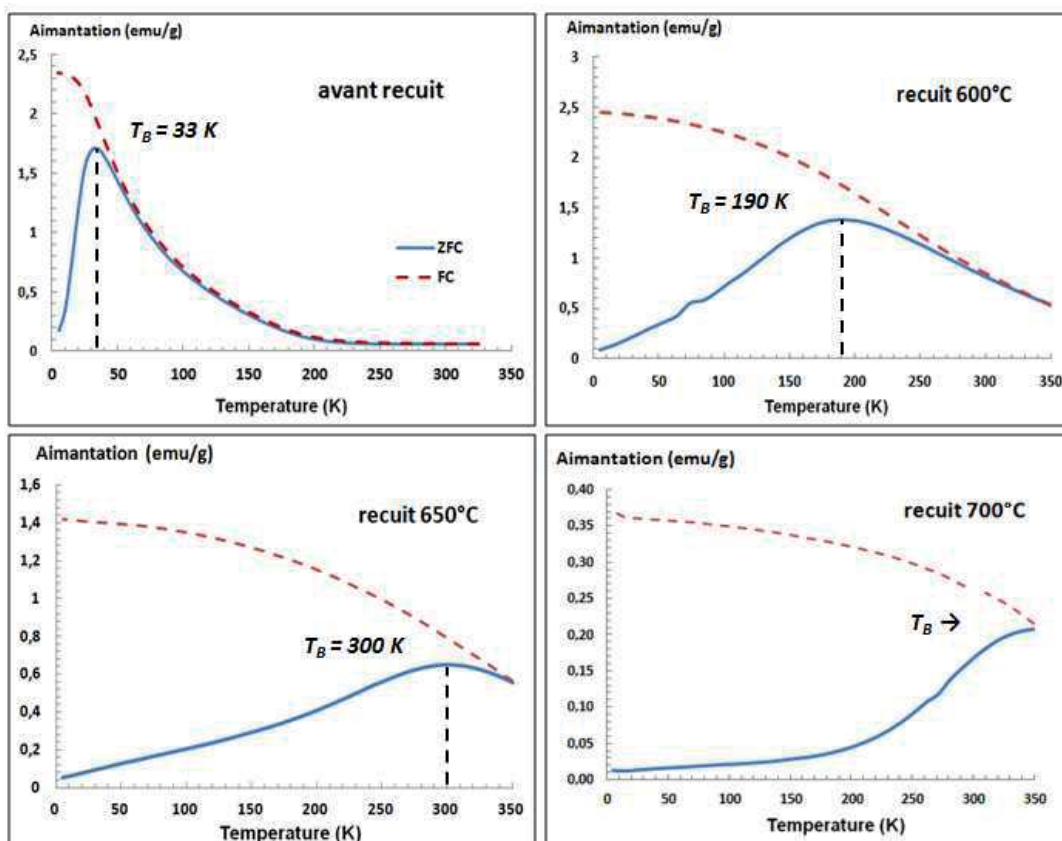


Figure III.13: Courbes d'aimantation mesurées en mode ZFC-FC au SQUID sur des poudres de nanoparticules de FePt avant et après recuit à différentes températures.

I.3.2. Influence de la durée du recuit

En dépit de la faible coalescence des nanoparticules de FePt à l'issue de recuit à une température n'excédant pas 700°C, le taux de transition vers la phase L1₀ demeure inférieure à 50%. Afin d'optimiser cette transition tout en limitant la coalescence des nanoparticules, des recuits à une température inférieure à 700°C (fixée à 650°C afin de s'assurer d'un frittage très faible des écorces) mais pour des durées de palier allongées au delà de 4 heures.

a. Caractérisations de l'écorce protectrice de silice après recuit

Des recuits à une température de 650 °C et pour des durées de palier variables allant de 4 à 24 heures ont été réalisés sur des nanoparticules FePt- γ @SiO₂ obtenues en micro-émulsion inverse. Les nanoparticules récupérées après recuit ont par la suite été observées au MET. Quelle que soit la durée du recuit, les écorces de silice conservent leur morphologie sphérique et restent à taille constante (voir figure III.14). L'absence de frittage significatif des écorces pour des recuits à 650°C selon ces différentes durées est confirmée.

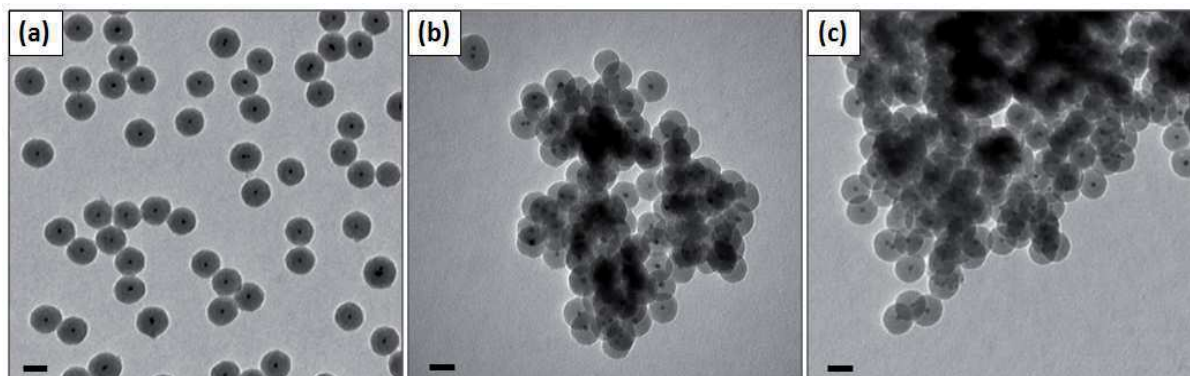


Figure III.14: Clichés de MET de nanoparticules FePt@SiO₂ recuites sous Ar/H₂ (5%) à une température de 650°C durant (a) 4 heures, (b) 12 heures et (c) 24 heures (échelles = 50 nm).

b. Détermination de la structure cristalline par DRX

Les écorces de silice ont par la suite été dissoutes par un traitement au HF (voir Protocole III.2) et les nanoparticules de FePt récupérées après lavage ont été caractérisées par DRX. Les résultats des affinements de profil à 2 phases pour différentes durées de palier sont rassemblés dans le tableau III.2.

Tout d'abord, une augmentation de la durée du recuit engendre une diminution du paramètre de maille de la variété γ -cfc. Cette évolution, correspond à une augmentation du taux de fer au sein du cœur cristallisé des nanoparticules. Le cœur des nanoparticules, initialement appauvri en fer, est progressivement enrichi sous l'effet du traitement thermique par diffusion des atomes de fer de surface, induisant de ce fait une homogénéisation en composition des nanoparticules.

L'allongement de la durée des recuits entraîne une augmentation significative de la fraction de la phase L1₀. Un allongement des durées de recuit passant de 4 à 12 puis 24 heures s'accompagne d'une augmentation du taux de L1₀, passant de 36 % (4h) à 47 % (12h) puis 55 % (24h). D'autre part, les tailles de cristallites calculées, passant de 5,5 nm (4h) à 6,1 nm (24h) confirment l'absence d'une coalescence significative des nanoparticules. Toutefois, cette valeur optimale du taux de transition vers la phase L1₀ reste insuffisante.

Tableau III.2: Valeurs de paramètres de maille, de fraction de la phase L1₀ et de tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases.

Température de recuit	Durée du recuit	Paramètres de mailles			Fraction cfc/quadratique ^a	Taille de cristallite
		a _{cfc}	a _{quadratique}	c _{quadratique}		
Avant recuit	-	3,8768(1)	-	-	100/0	5,2 nm (cfc)
650°C	4 heures	3,8461(4)	3,8422(4)	3,6704(3)	63/36	5,5/3,2 nm (cfc/quadratique)
650°C	12 heures	3,825(2)	3,829(2)	3,692(2)	53/47	5,2/4,3 nm (cfc/quadratique)
650°C	24 heures	3,8312(5)	3,8644(5)	3,7239(5)	45/55	3,8/6,1 nm (cfc/quadratique)

^a Pourcentages de la contribution de chaque phase extraits de l'affinement de profil.

Cette étude conforte l'hypothèse selon laquelle la réorganisation atomique au cours de la transition $\gamma \rightarrow L1_0$ serait facilitée en surface des nanoparticules¹⁸¹. Dans le cas de nanoparticules FePt@SiO₂, la présence des écorces à des températures modérées de recuit ($T_{\text{recuit}} < T_g$) pourrait limiter la mobilité des atomes métalliques à l'interface FePt/SiO₂ conduisant à un ralentissement de la cinétique de réorganisation. Un allongement des recuits au-delà de 24 h est envisageable dans la pratique mais serait inadapté pour un procédé d'obtention rapide des nanoparticules de FePt-L1₀. Inversement, au-delà de T_g , la silice devient visqueuse ce qui favorise la mobilité atomique et donc la transition structurale.

I.3.3. Synthèse d'une seconde écorce de silice par voie Sol-Gel

Notre étude montre que de plus hautes températures de recuit sont nécessaires pour atteindre des taux de conversion élevés dans des délais relativement courts. Il s'avère alors incontournable de limiter la réactivité des écorces de silice. Dans cette perspective, une stratégie originale consiste à renforcer l'écorce de silice élaborée par micro-émulsion inverse via la synthèse par voie Sol-Gel d'une seconde écorce de silice, plus stable thermiquement. Parce que la synthèse en microémulsion inverse permet d'accéder à des nano-objets de type mono-cœur, ce protocole a été dans un premier temps utilisé afin d'élaborer une première écorce d'épaisseur réduite. Ces nanoparticules serviront, par la suite, de germes pour la croissance d'une seconde écorce de silice en milieu hydroalcoolique avant de réaliser un recuit durant 4 heures à une température de 800°C sous atmosphère réductrice.

a. Contrôle de l'épaisseur des écorces de silice formées en micro-émulsion

Au cours de leurs travaux, Lee et *al.*¹¹⁸ ont contrôlé l'épaisseur des écorces de silice en modifiant la concentration en nanoparticules de FePt et le volume de TEOS injecté. Lors de notre étude, nous avons mis en avant un autre paramètre permettant de contrôler précisément cette épaisseur: tout en maintenant inchangés les autres paramètres du protocole de synthèse (Voir protocole III.1), une modification du temps total de réaction, une fois le précurseur injecté (TEOS), permet de contrôler l'épaisseur des écorces de silice (voir figure III.15.c). L'épaisseur de l'écorce augmente jusqu'à ce que la durée de réaction atteigne 24 heures. Au-delà, le TEOS est entièrement consommé et l'épaisseur n'évolue plus, permettant ainsi de limiter l'étape de croissance à 24 h au lieu des 72 h annoncées¹¹⁸.

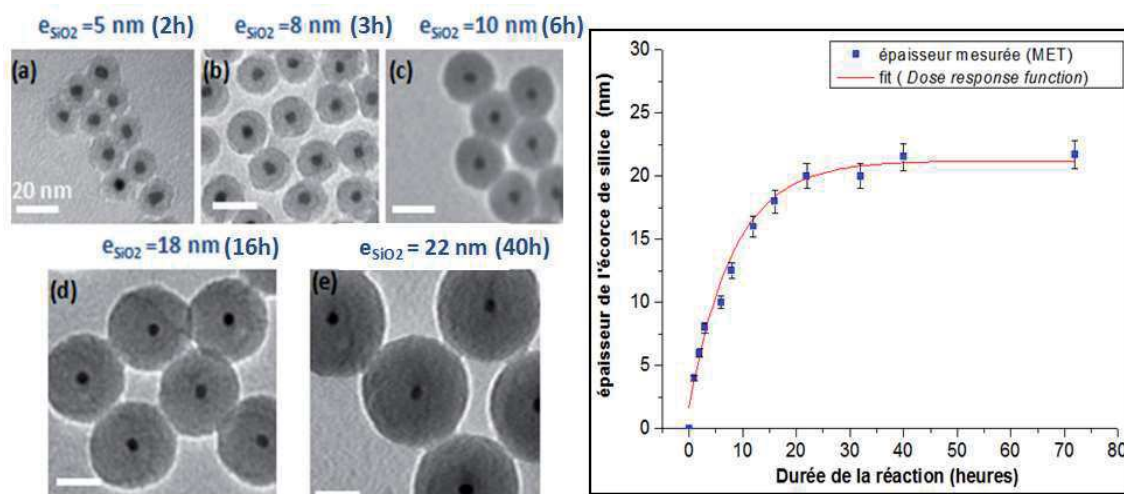


Figure III.15: (a)-(e) Clichés de MET de nanoparticules FePt- γ @SiO₂ synthétisées en micro-émulsion inverse ($\phi_{FePt} = 6$ nm). (f) Evolution de l'épaisseur des écorces de silice mesurée (MET) en fonction de la durée de la synthèse.

Une fois ces nano-objets de FePt- γ @SiO₂ obtenus, la croissance d'une seconde écorce en milieu hydroalcoolique est réalisée. Tout comme lors de la première encapsulation, la morphologie de type mono-cœur est recherchée. Afin de tendre vers une telle morphologie, il est indispensable de disposer de germes de FePt@SiO₂ présentant une bonne stabilité colloïdale dans le milieu hydroalcoolique.

Les diamètres hydrodynamiques élevés (entre 50 et 100 nm) mesurés par granulométrie LASER (DLS) sur des nanoparticules de FePt@SiO₂ pour des épaisseurs d'écorces inférieures à 10 nm révèlent leur agrégation dans l'éthanol. Inversement, pour des épaisseurs d'écorce supérieures à 12 nm, une très bonne stabilité colloïdale est observée avec des diamètres hydrodynamiques moyens de l'ordre de 50 nm (proches du diamètre moyen d'un nano-objet individuel). L'agrégation observée pour des faibles épaisseurs d'écorces proviendrait de la condensation incomplète du TEOS pour des temps de réaction inférieurs à 10h à l'origine d'une forte réactivité des écorces et de la condensation de groupements silanol ou ethoxy de surface entre nanoparticules voisines.

Pour la suite de notre étude, des germes synthétisés pour une durée de réaction de 12 heures (épaisseur = 16 ± 1 nm), présentant à la fois une bonne stabilité colloïdale et une épaisseur de silice (μE) minimale, seront utilisés.

b. Protocole de croissance des écorces de silice par voie sol-gel

La croissance de la seconde écorce de silice a été réalisée par un procédé sol-gel de catalyse basique du TEOS dans un milieu hydro-alcoolique^{187,192}. La croissance de cette seconde écorce a lieu en présence des nanoparticules FePt@SiO_2 formées au préalable en micro-émulsion ($\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$) et remplissant le rôle de germes dispersés au sein du milieu hydro-alcoolique. A l'issue de cette seconde étape, des nanoparticules de $\text{FePt-}\gamma$ encapsulées par une double écorce de silice sont obtenues ($\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E@SiO}_2\text{-SG}$). Par la suite, ces nanoparticules encapsulées par une double écorce seront désignées par la notation abrégée $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$. Le protocole de synthèse adopté est le suivant:

Protocole III.4 Croissance par voie sol-gel d'une seconde écorce de silice à partir de germes de $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$.

Matériel : Erlenmeyer de 250 ml, cyclohexane (Sigma Aldrich, 99,9%), ammoniacque (Sigma Aldrich, 28-30 % en masse dans l'eau), TEOS (Sigma Aldrich, 98 %), pousse seringue programmable (Kd Scientific), seringue de 5 ml en Polypropylène (Terumo), seringue de 1 ml en Polypropylène (Terumo), tubes à centrifuger en PPCO de 250 ml (Nalgene, tube en Polypropylène à fond plat).

Protocole expérimental : Les nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ (épaisseur de silice égale à 16 ± 1 nm) sont obtenues par synthèse en micro-émulsion inverse (voir protocole III.1) pour un temps de synthèse égal à 12 heures. Les nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$ sont lavées 3 fois et dispersées dans un volume de 50 ml d'éthanol pur. Un volume de 5 ml de cette dispersion (contenant approximativement une masse de 50 mg de nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E}$) est prélevé et mélangé, sous agitation mécanique, à un volume de 95 ml d'éthanol pur. Un volume de 4 ml d'une solution aqueuse de NH_4OH (≈ 30 % en masse dans l'eau) est ensuite injecté lentement suivi de l'injection du TEOS ($V = 0,21\text{ml}$). La réaction a lieu à température ambiante, sous agitation magnétique, durant 4 heures. Les nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$ sont ensuite collectées par centrifugation puis lavées à deux reprises afin d'éliminer toutes traces de TEOS et d'ammoniacque résiduelles. Lors de la synthèse de la silice en milieu Sol-Gel, la croissance des écorces de silice se traduit par un aspect de plus en plus laiteux (augmentation de la diffusion du milieu).

A l'issue de cette synthèse, les nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$ sont séchées 1 heure à l'étuve à 90°C et une poudre grise ($m \approx 109\text{mg}$) est obtenue. La croissance de l'écorce de silice est confirmée lors de l'observation de ces échantillons au MET (voir Figure III.16.b). Sur ces clichés, nous observons la présence de nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$ isolées et d'autres formant des objets linéaires ou de type « multi-pods » composés de plusieurs nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$. De tels nano-objets sont issus d'une agglomération de plusieurs nanoparticules $\text{FePt@SiO}_2\text{-}\mu\text{E/SG}$ lors de la croissance de la seconde écorce. En dépit de la présence de ces nano-objets, l'épaisseur des écorces de silice est contrôlable via la quantité injectée de TEOS (voir figure III.16.c).

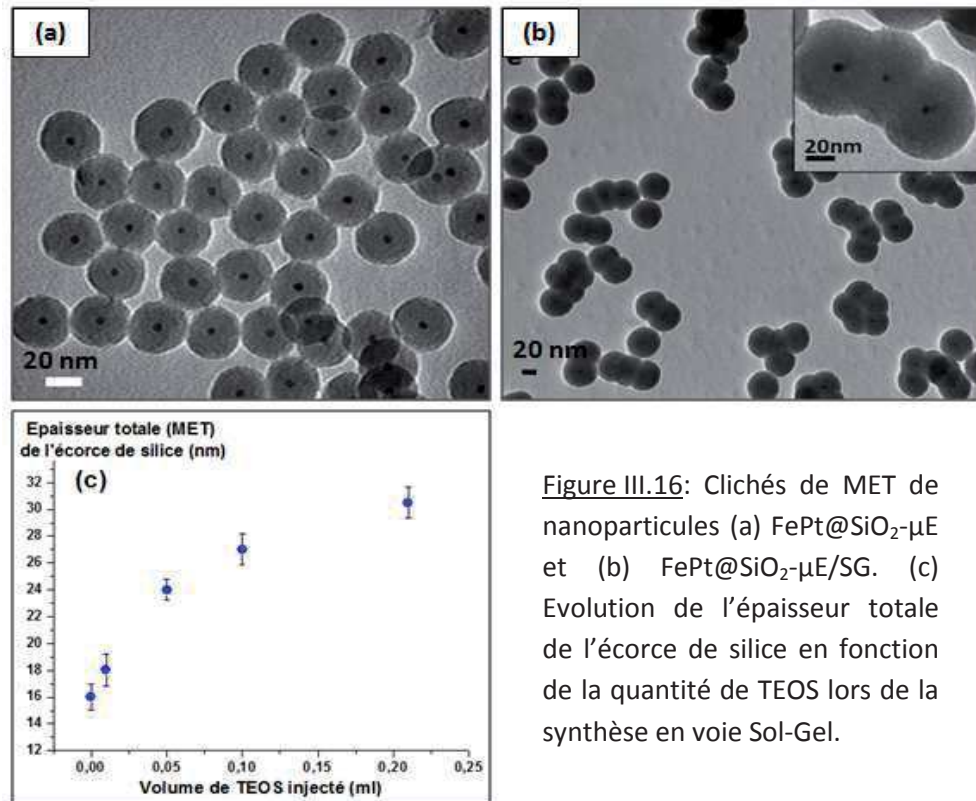


Figure III.16: Clichés de MET de nanoparticules (a) FePt@SiO₂-μE et (b) FePt@SiO₂-μE/SG. (c) Evolution de l'épaisseur totale de l'écorce de silice en fonction de la quantité de TEOS lors de la synthèse en voie Sol-Gel.

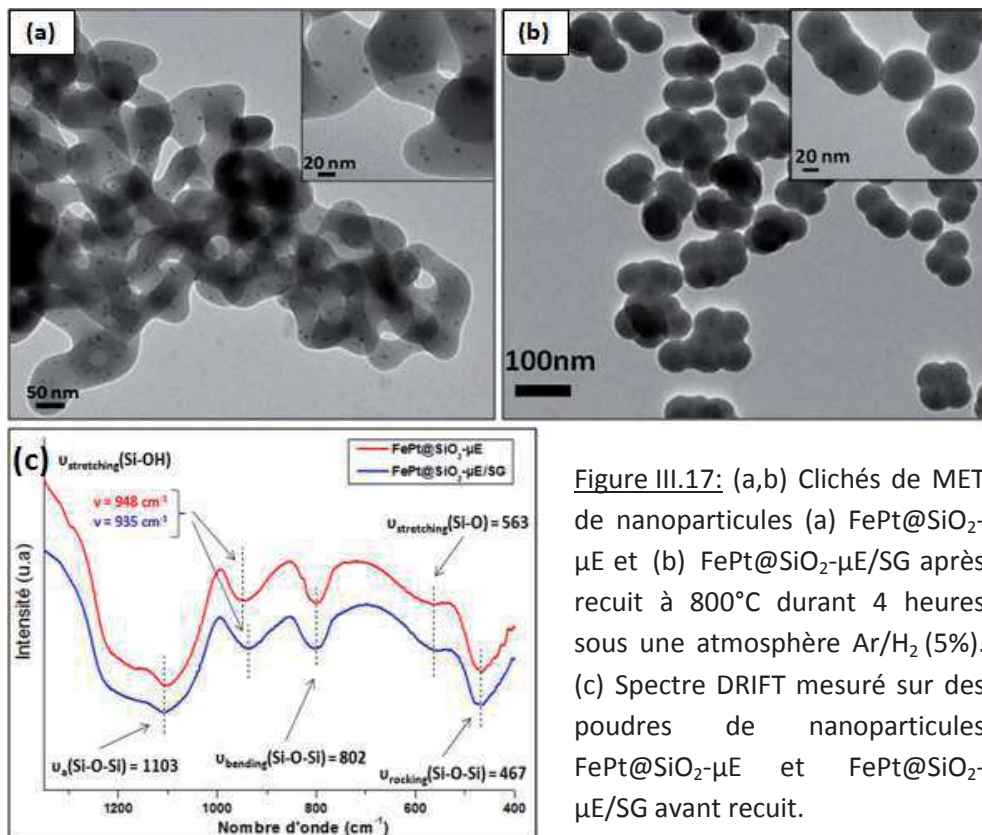
c. Caractérisations morphologiques et structurales des nanoparticules de FePt et de FePt@SiO₂-μE/SG après recuit

Les nanoparticules FePt@SiO₂-μE/SG (épaisseur d'écorce totale égale à 31 ± 2 nm) ont été recuites à une température de 800 °C, durant 4 heures sous une atmosphère réductrice (Ar/H₂, 5%). Les nanoparticules ont ensuite été récupérées après recuit et observées au MET. Pour des conditions de recuit identiques, les clichés obtenus montrent que les écorces de silice formées par voie sol-gel ont mieux résisté au traitement thermique que les écorces préparées en micro-émulsion, conservant notamment leur morphologie quasi-sphérique (voir figure III.17.a-b).

La meilleure stabilité en température des écorces des nanoparticules FePt@SiO₂-μE/SG résulte d'une diminution de la réactivité au frittage des surfaces de ces nano-objets. Cette réactivité décroît en raison, d'une part, de l'augmentation du diamètre moyen des nano-objets à la suite de la croissance de l'écorce de silice par voie sol-gel. Dans une plus grande mesure, la synthèse en milieu hydro-alcoolique favorise une meilleure condensation du TEOS, diminuant notamment le nombre de fonctions silanols susceptibles de favoriser le frittage des écorces. Afin de confirmer cela, nous avons caractérisé les nanoparticules FePt@SiO₂-μE/SG avant recuit par spectroscopie DRIFT.

Bien que le spectre mesuré soit très similaire à celui des nanoparticules FePt@SiO₂-μE avant recuit (pics principaux à 1103, 802 et 467 cm⁻¹ identiques), un déplacement de la bande correspondant à la fois aux groupements pendants Si-OH ($\nu \approx 930$ cm⁻¹) et CH₃ du TEOS ($\nu \approx 960$ cm⁻¹)¹⁷⁵ est observé. La position de ce pic passe ainsi de 948 cm⁻¹ pour des nanoparticules FePt@SiO₂-μE à 935 cm⁻¹ pour des nanoparticules FePt@SiO₂-μE/SG (voir figure III.17.c). Le déplacement de ce pic vers un nombre d'onde proche de 930 cm⁻¹

(correspondant aux groupements silanols) pourrait signifier la présence moins importante de molécules de TEOS résiduelles au sein des écorces. De façon très probable, la seconde étape d'encapsulation en milieu hydro-alcoolique permet une condensation plus importante du TEOS (associée au départ de molécule d'éthanol).



L'écorce de silice a ensuite été dissoute par traitement au HF (voir protocole III.3) puis la poudre de nanoparticules de FePt a été caractérisée par DRX. L'affinement de profil du diffractogramme obtenu est présenté sur la figure III.18 et les principales données cristallographiques (taille de cristallite, taux de transition, paramètres de mailles) sont rassemblées dans le tableau III.3.

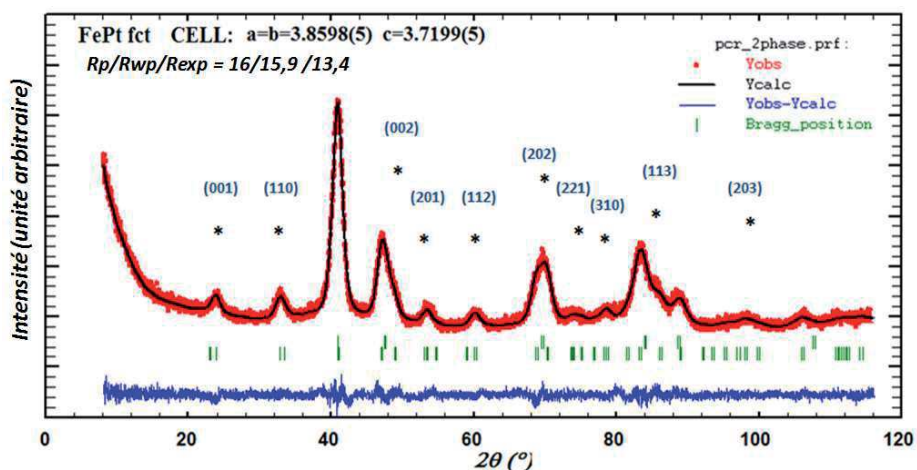


Figure III.18: Diffractogramme RX mesuré (Y_{obs}) et affiné (Y_{calc}) d'une poudre de nanoparticules de FePt après recuit (800°C, 4h) et élimination des écorces de silice (μE/SG).

Tableau III.3: Valeurs de paramètres de maille, fraction de la phase L1₀ et tailles de cristallites calculées par affinement de profil pour différentes températures de recuit et type d'encapsulation.

Température de recuit	Paramètres de maille			Fraction fcc/quadratique ^a	Paramètre d'ordre S ^b	Taille de cristallite
	a _{cfc}	a _{quadratique}	c _{quadratique}			
Avant recuit	3,8768(1)	-	-	100/0	-	5,2 nm (cfc)
μE 800°C	-	3,865(2)	3,724(2)	12/88	0,80	9,2 nm (quadratique)
μE/SG 800°C	3,8196(9)	3,8598(5)	3,7199(5)	25/75	0,78	5,8 nm (quadratique)

^a Pourcentages de la contribution de chaque phase à l'intensité intégrée sous les pics.

^b Paramètre d'ordre calculée selon la formule⁶² $S = 0.85 \cdot [I_{001}/I_{002}]^{1/2}$

En comparaison d'un recuit à 800°C mais en écorce simple de silice (μE), le diamètre moyen des cristallites n'évolue pas significativement (≈ 5,8 nm) et demeure proche de celui avant recuit (≈ 5,2 nm) ce qui confirme le rôle protecteur de cette double écorce, le taux de conversion et le paramètre d'ordre S étant cependant plus faibles.

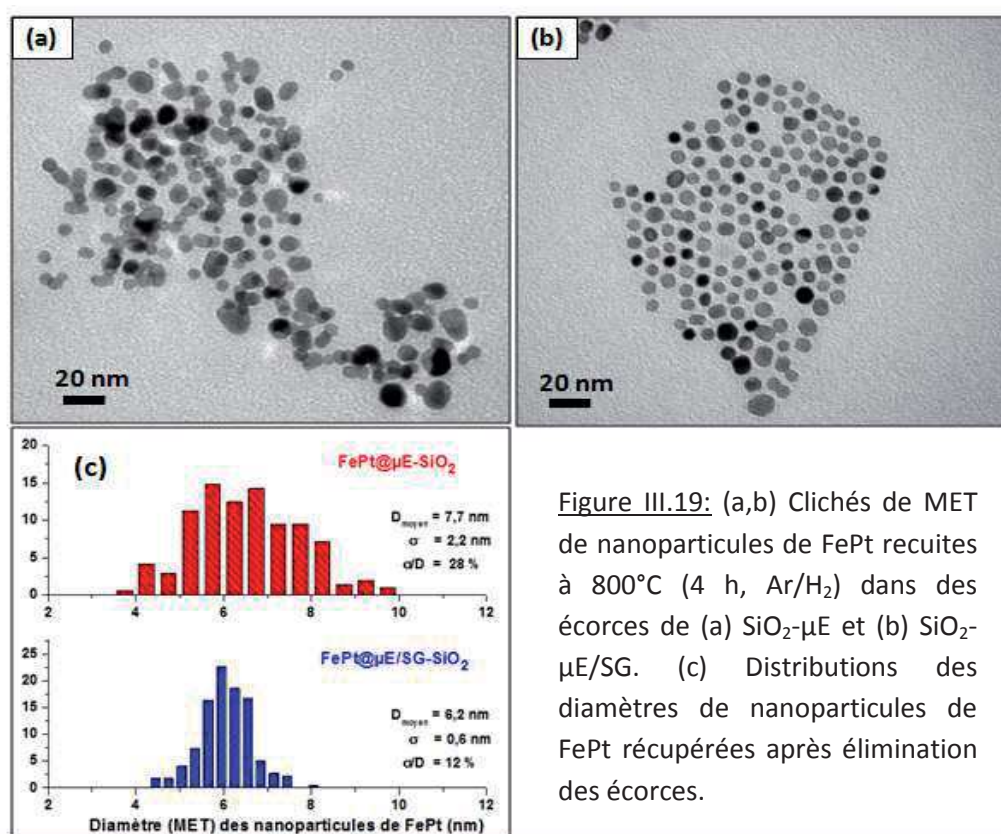


Figure III.19: (a,b) Clichés de MET de nanoparticules de FePt recuites à 800°C (4 h, Ar/H₂) dans des écorces de (a) SiO₂-μE et (b) SiO₂-μE/SG. (c) Distributions des diamètres de nanoparticules de FePt récupérées après élimination des écorces.

Les nanoparticules de FePt récupérées après dissolution des écorces de silice (voir protocole III.2) de type SiO₂-μE et SiO₂-μE/SG sont présentées sur la figure III.19.a-b. Une fois les écorces dissoutes, les nanoparticules de FePt ont été redispersées en présence de ligands acide oléique et oleylamine. La réactivité moins élevée des écorces formées par voie

sol-gel a ainsi permis de préserver la granulométrie des nanoparticules de FePt, présentant un diamètre moyen et une distribution de leurs tailles très similaires à celles avant recuit (voir figure III.19.c) et en accord avec notre cahier des charges.

d. Caractérisations magnétiques des nanoparticules de FePt après recuit

Les propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt récupérées à l'issue du recuit ont été caractérisées. La courbe d'aimantation normalisée mesurée à 300 K au SQUID pour des nanoparticules FePt@SiO₂-μE/SG recuites à 800°C durant 4 heures est présentée sur la figure III.20.a. Sur cette courbe, la présence d'un cycle ouvert d'hystérèse confirme le comportement ferromagnétique de ces nanoparticules. La valeur de H_c (≈ 10 kOe) est supérieure à celle présentée dans la littérature pour des recuits en écorces de silice à la même température et pour des durées atteignant 24 heures (≈ 3 kOe)¹²⁷ et proche de celle mesurée après recuit en matrice de NaCl (H_c ≈ 16 kOe)⁶². Cette ouverture plus importante du cycle d'aimantation à 300 K en comparaison des recuits en écorce de silice à 700°C est une conséquence du taux de transition plus élevé vers la phase L1₀ et la présence d'une quantité plus faible de la phase γ résiduelle superparamagnétique (ce taux de transition est néanmoins plus faible que celui obtenu après recuit protégé en matrice de NaCl).

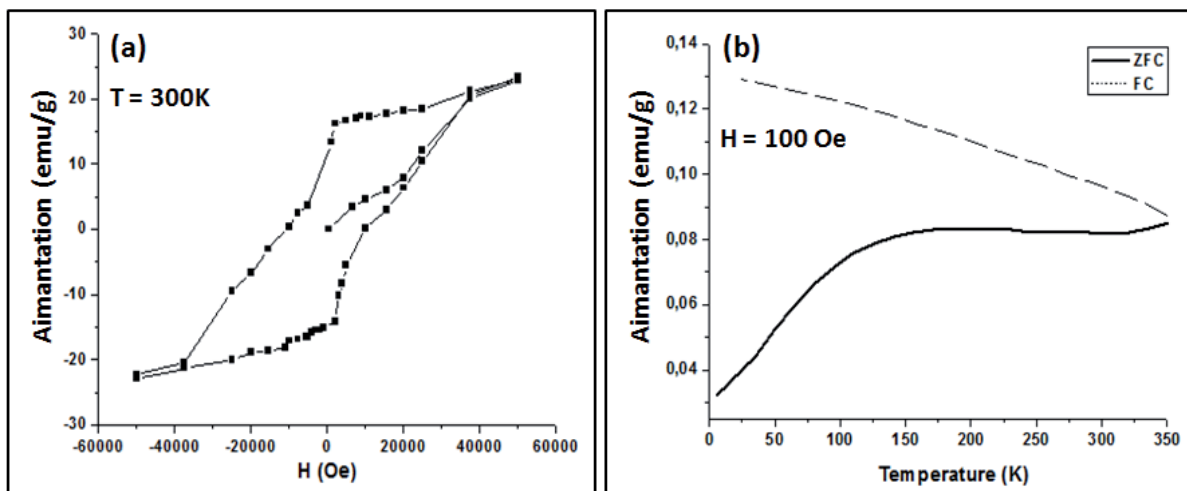


Figure III.20: (a) Aimantation isothermes (T = 300 K) et (b) aimantation isochamp à H = 100 Oe (ZFC/FC) mesurées sur des nanoparticules de FePt@SiO₂-μE/SG recuites à 800°C durant 4 heures après élimination de l'écorce de silice.

Enfin, des mesures isochamp (ZFC/FC) ont été réalisées sur les nanoparticules de FePt après recuit et élimination de la double écorce de silice (μE/SG) (voir figure III.20.b). En comparaison des mesures présentées précédemment pour des nanoparticules FePt-γ, l'allure de la courbe d'aimantation mesurée en ZFC après recuit indique un déplacement du maximum d'aimantation vers des températures supérieures à 350 K. Initialement localisé à une température de 33 K (température de blocage) pour des nanoparticules FePt-γ, ce

déplacement du maximum d'aimantation en ZFC concorde avec un comportement ferromagnétique fort à 300 K relevé précédemment lors de la mesure isotherme.

I.3.4. Conclusion

La température et la durée du recuit influent fortement sur le taux de transition vers la phase $L1_0$ et la granulométrie des nanoparticules de FePt. Une température de recuit supérieure à 700°C permet d'atteindre un taux de transition important mais génère une forte coalescence des nanoparticules en raison de la forte réactivité en température des écorces de silice. Cette réactivité importante provient principalement de leurs dimensions nanométriques (augmentation de la quantité de surface dans le milieu).

Un recuit à une température modérée permet de conserver la monodispersité en tailles des nanoparticules mais réduit fortement la fraction estimée de la phase $L1_0$. Un allongement important de la durée de recuit, passant de 4 à 24 heures, augmente significativement ce taux, passant de 36 à 55% mais une transition complète vers la phase $L1_0$ nécessiterait des temps de recuit beaucoup plus longs (> 24 heures). Néanmoins, nous avons optimisé un procédé original qui permet d'accéder à des écorces de silice moins réactives et donc de limiter fortement la coalescence des nanoparticules de FePt via la formation d'une seconde écorce de silice par voie sol-gel. La température de recuit a alors pu être augmentée à 800°C (durant 4 heures), ce qui a permis d'atteindre un taux de transition vers la variété $L1_0$ de 75%. La valeur du paramètre d'ordre S associé est de l'ordre de 0,8 ce qui est comparable à la valeur maximale de S obtenue dans la littérature pour des nanoparticules de 6 nm de diamètre (Voir Chapitre I, II.1.1). Les nanoparticules de FePt ainsi obtenues présentent un comportement ferromagnétique fort à 300 K ($H_c = 10$ kOe).

En dépit de ses avantages indéniables (facilité d'élaboration de l'écorce, encapsulation des nanoparticules très majoritairement mono-cœur) l'utilisation d'écorces de silice protectrice est une méthode présentant l'inconvénient majeur que la dissolution des écorces a lieu en présence de HF dont la dangerosité est contraignante lors de la manipulation. Par ailleurs, l'utilisation de HF limite les possibilités de redispersion des nanoparticules en milieu aqueux. La dissolution des écorces et la redispersion des nanoparticules en présence de ligands réalisées consécutivement ont révélé la formation irréversible d'agrégats, les nanoparticules étant présentes en milieu aqueux sans ligand à leur surface une fois les écorces dissoutes. Une série d'essais (non présentés au cours de cette thèse) de greffages de molécules stabilisantes simultanés avec la dissolution des écorces se sont révélées fastidieuses (nécessité d'étapes de lavage, d'échange de ligands et de transfert de phase) et ont par ailleurs montré leurs limites en termes de stabilité colloïdale des nanoparticules FePt- $L1_0$.

Ces principaux obstacles ont motivé l'étude d'une seconde méthode d'encapsulation dans une écorce plus facile à éliminer une fois le recuit effectué.

II. Transition $\gamma \rightarrow L1_0$ induite par un recuit protégé en écorce de MgO

Parmi les différents matériaux envisageables afin de limiter la coalescence des nanoparticules de FePt lors du recuit, l'oxyde de magnésium (MgO) a été retenu en raison de sa bonne stabilité attendue aux hautes températures du recuit (matériau réfractaire). Par ailleurs, ce matériau présente l'avantage d'être aisément éliminable après recuit par dissolution à pH acide dans une solution aqueuse diluée de HCl. Nous consacrerons cette partie à la synthèse et à la caractérisation de nanoparticules FePt@MgO mono-cœurs puis à l'optimisation de leur encapsulation. Par la suite, les nanoparticules de FePt récupérées à l'issue du recuit seront caractérisées en vue de déterminer leur structure cristalline, composition chimique, morphologie et leurs propriétés magnétiques. Enfin, les essais de stabilisations colloïdales de ces nanoparticules seront présentés.

II.1.Synthèse de nanoparticules de FePt- γ @MgO par thermolyse

Dans cette partie nous nous attacherons à décrire le protocole de synthèse d'une écorce de MgO par thermolyse d'un précurseur organométallique dans un solvant à haut point d'ébullition. Les nano-objets cœur@écorce seront ensuite caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission.

II.1.1. Protocole de synthèse

L'encapsulation de nanoparticules de FePt- γ de 6nm de diamètre par des écorces d'oxyde de magnésium a été mise au point par Kim et *al.*¹³⁰ et repose sur la thermolyse de l'acétylacétonate de magnésium (Mg(acac)₂) dans le dibenzyléther (T_{éb} = 298°C) en présence d'un agent réducteur (tétradécanediol) et de nanoparticules FePt- γ . Le protocole de synthèse des écorces est le suivant :

Protocole III.5 Encapsulation de nanoparticules FePt- γ par une écorce de MgO

Matériel: Mg(acac)₂ (Strem Chemicals, 98 %), tetradecanediol (Sigma Aldrich, 90%), dibenzylether (Sigma Aldrich, 99%), acide oléique (Sigma Aldrich, 99%), oleylamine (Sigma Aldrich, 70%), ballon tricol de 100 ml, réfrigérant, chauffe ballon (Thermo-Fisher), thermocouple (Fisher-Scientific, Sonde Pt100), régulateur de température (Fisher-Scientific).

Protocole expérimental : Dans un ballon tricol de 100 ml, 2 mmol (274 mg) du précurseur de magnésium $Mg(acac)_2$, 4 mmol (606 mg) de l'agent réducteur tétradécanediol, 2 mmol d'acide oléique et 2 mmol d'oleylamine sont ajoutés à un volume de 20 ml de dibenzyléther. Le mélange est chauffé, sous agitation magnétique, à une température de 100 °C afin d'assurer la dissolution complète des poudres. Une masse de 60 mg de nanoparticules $FePt-\gamma$ dispersées dans un volume de 3 ml de cyclohexane est ajoutée au mélange réactionnel. Le mélange est maintenu, en l'absence de réfrigérant et sous aspiration de la sorbonne, à une température de 120 °C durant 2 heures afin d'évaporer complètement le cyclohexane. Par la suite, un réfrigérant à eau est placé au dessus du tricol et le mélange est porté à une température de 300°C à une vitesse de 10°C/min et sous un flux constant d'argon. La synthèse des écorces sous atmosphère inerte permet d'inhiber l'oxydation des nanoparticules de $FePt-\gamma$ à haute température. La réaction a lieu à 300°C durant 1 heure. Le mélange réactionnel est ensuite lentement refroidi. Une dispersion noire est collectée et lavée par addition d'éthanol et centrifugation.

Au terme de ces différentes étapes, une dispersion stable de couleur noire est récupérée. Une nouvelle étape de centrifugation dans l'éthanol permet d'écarter le surnageant et de récupérer une poudre noire de nanoparticules après séchage à l'étuve (90°C, 1 h). La masse de poudre sèche obtenue par ce protocole est de l'ordre de 250 mg.

II.1.2. Caractérisations structurales et morphologiques

a. Caractérisation de la structure cristalline des nano-objets $FePt-\gamma@MgO$ par DRX

La poudre de nanoparticules obtenue précédemment est caractérisée par DRX et les phases cristallines en présence déterminées à l'aide du logiciel EVA. Le matériau est biphasé car constitué d'une part de la variété γ de la phase $FePt$ (cfc) et d'autre part d'une phase cristallisée d'oxyde de magnésium (périclase) cristallisant dans une structure cubique faces centrées ($a = 4,2130 \text{ \AA}$) (voir figure III.21).

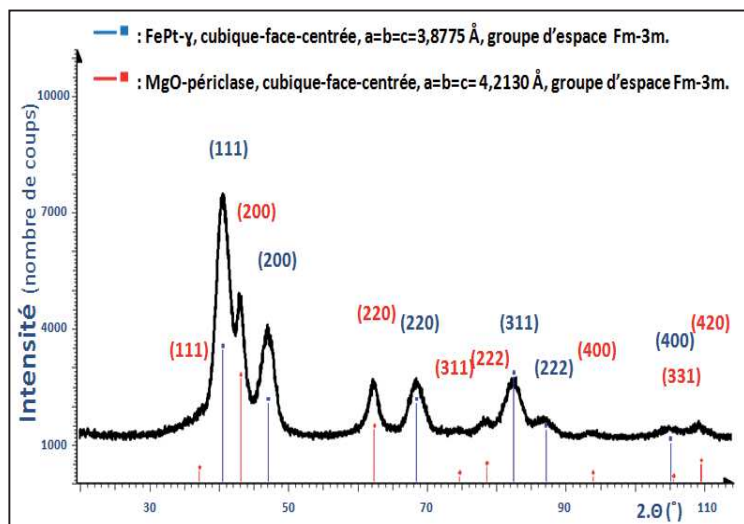


Figure III.21: Diffractogramme RX d'une poudre de nanoparticules $FePt-\gamma@MgO$ synthétisées par thermolyse du précurseur $Mg(acac)_2$.

b. Observation des nano-objets FePt- γ @MgO au MET

Afin de confirmer l'hypothèse d'une morphologie de type cœur-écorce, les nanoparticules récupérées après thermolyse ont été observées au MET. Sur les clichés obtenus, les nanoparticules de FePt- γ sont encapsulées intégralement par une écorce fine et irrégulière de MgO présentant une épaisseur de quelques nanomètres. Cependant, contrairement à ce qui a été annoncé par les auteurs de ces travaux¹³⁰, la morphologie cœur@écorce n'est pas rigoureusement observée à l'issue de ce protocole de synthèse.

L'encapsulation a en fait conduit à la formation de particules aux contours d'écorces moins bien définis que lors de l'encapsulation dans la silice et de tailles très irrégulières variant de 20 à 100 nm environ (Voir Figure III.22). Toutefois ces écorces, bien qu'irrégulières, présentent l'avantage d'isoler les unes des autres les nanoparticules de FePt.

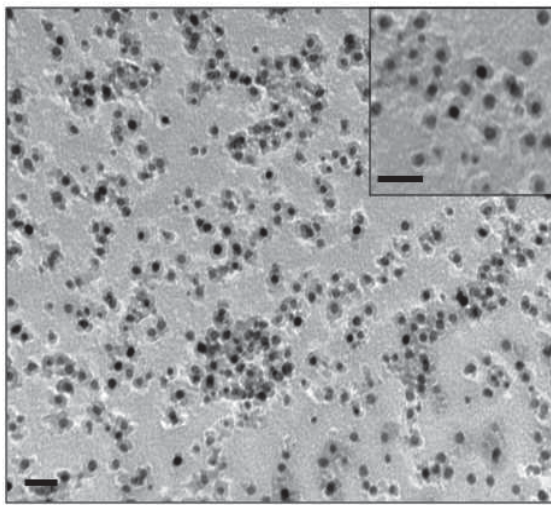


Figure III.22: Clichés de MET de nanoparticules de FePt@MgO synthétisées par thermolyse du $\text{Mg}(\text{acac})_2$ (échelle = 20 nm).

Dans un souci d'optimiser le recuit protecteur ultérieur, l'épaisseur d'écorce de MgO a été accrue. Les synthèses par thermolyse du $\text{Mg}(\text{acac})_2$ ont été à nouveau réalisées avec cette fois-ci de plus grandes quantités de précurseur de magnésium, allant de 2 à 8 mmol.

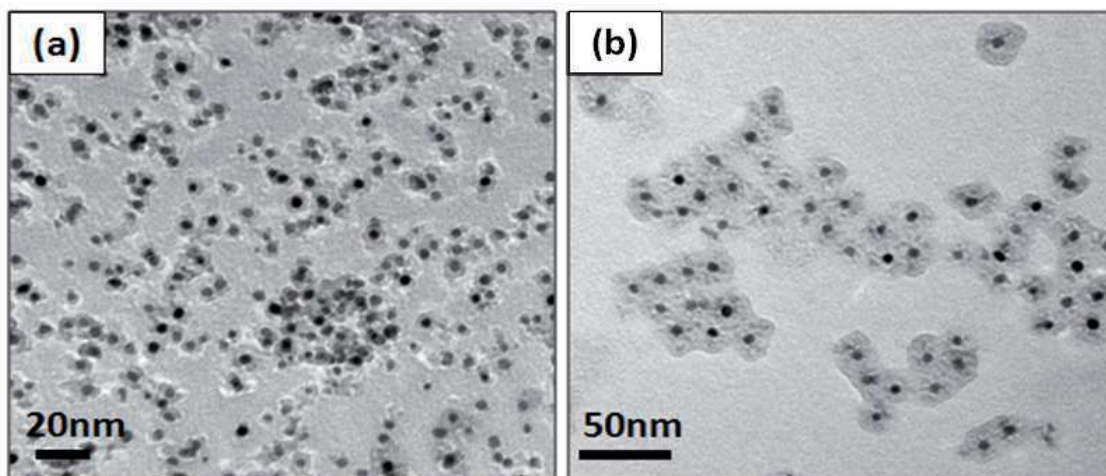


Figure III.23: clichés de MET de nanoparticules FePt@MgO synthétisées par thermolyse du précurseur $\text{Mg}(\text{acac})_2$ introduit en quantité égale à (a) 2 mmol et (b) 8 mmol.

Les clichés de MET des matériaux obtenus montrent notamment l'augmentation de l'épaisseur des écorces avec la quantité de précurseur de magnésium (voir figure III.23). Lorsque la quantité de précurseur est faible (2 mmol), des écorces irrégulières de MgO sont observées. Une quantité plus élevée de précurseur (8 mmol) conduit à la formation d'une écorce plus homogène, d'épaisseur plus importante qui a pour effet de maintenir les particules de FePt à une distance régulière les unes des autres (environ 10 nm).

II.1.3. Conclusion

La thermolyse de précurseur $\text{Mg}(\text{acac})_2$ en présence de l'agent réducteur tétradecanediol et de nanoparticules FePt- γ a permis la synthèse de nano-objets FePt- γ @MgO. L'épaisseur des écorces cristallisées de MgO est contrôlable par la quantité du précurseur de magnésium ajouté. Une quantité de précurseur égale à 2 mmol conduit à des écorces fines ($e \approx 2\text{nm}$) et irrégulières tandis qu'une quantité plus élevée égale à 8 mmol conduit à des écorces plus épaisses ($e \approx 10\text{nm}$) et homogènes. Cette seconde condition de synthèse ($n \text{Mg}(\text{acac})_2 = 8 \text{mmol}$) est celle retenue pour la suite de notre étude car elle permet, comme lors de l'encapsulation des nanoparticules dans la silice, d'accéder à des nano-objets de type cœur-écorce isolant chaque nanoparticules de FePt les unes des autres.

II.2. Récupération et caractérisations des nanoparticules FePt-L1₀ après recuit

Les nanoparticules de FePt- γ @MgO synthétisées précédemment par thermolyse ont été recuites afin d'induire la transition vers la variété L1₀. A l'issue de ce recuit, un protocole de dissolution des écorces de MgO et de redispersion des nanoparticules de FePt-L1₀ est présenté permettant, d'une part, la caractérisation morphologique et structurale des nanoparticules de FePt seules et, d'autre part, l'étude de leur stabilité colloïdale après redispersion et greffage de ligands organiques.

II.2.1. Recuit des nanoparticules FePt@MgO et dissolution des écorces

a. Protocole de recuit des nanoparticules

La procédure de recuit demeure similaire à celle décrite précédemment (voir Chapitre II) et consiste à porter les nanoparticules à une température de 700°C sous une

atmosphère d'Ar/H₂. Cependant, la durée de recuit est allongée de 4 heures à 6 heures afin de correspondre au protocole de recuit présenté dans la littérature¹³⁰.

b. Dissolution des écorces de MgO en milieu aqueux et à pH acide

Une fois le recuit réalisé, les écorces de MgO sont dissoutes en plaçant les nanoparticules de FePt@MgO dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à pH acide (inférieur à 1), l'écorce de MgO est progressivement dissoute sur une durée de plusieurs heures. Les nanoparticules de FePt nues sont alors simultanément redispersées par transfert de phase vers un solvant organique (chloroforme) en présence de ligands acide oléique (AO) et hexadecanethiol (HDT)¹³⁰. Le protocole de dissolution et de redispersion employé présente les étapes suivantes :

Protocole III.6 Dissolution des écorces de MgO et redispersion des nanoparticules de FePt par transfert de phase.

Matériel : Chloroforme (Sigma Aldrich, 99,8 %), 1,2-Hexadecanethiol (Sigma Aldrich, 95 %), acide oléique (Sigma Aldrich, 99%), tube à centrifugation en PPCO de 30 ml (Thermo Scientific Nalgene), système d'agitation mécanique (IKA, modèle MS3 basic), acide chlorhydrique (Analar Normapur, 63%), éthanol (Scharlau, 99,9%).

Protocole expérimental : Une poudre de nanoparticules FePt@MgO (10 mg) est placée dans un tube à centrifuger en PPCO. Un volume de 5 ml de chloroforme contenant 15 mg d'HDT et 15 mg d'AO est ensuite ajouté puis le mélange est placé 5 minutes au bain à ultrason. Un volume de 10 ml d'une solution aqueuse de HCl (0,5 M) est ajouté puis le mélange biphasique est laissé sous agitation mécanique (1000 rpm). Le transfert de phase s'avère rapide et une coloration de la phase organique est observée dès la première heure de transfert. Néanmoins, afin de s'assurer d'une dissolution complète des écorces et du transfert total des nanoparticules vers le chloroforme, le mélange est laissé sous agitation durant 12 heures. Cette durée de l'étape de transfert a été optimisée ici en comparaison du protocole initial consistant en une durée totale de 48 heures. La phase organique devient progressivement noire tandis que la phase aqueuse devient incolore. La phase aqueuse est ensuite éliminée et la phase organique contenant les nanoparticules de FePt récupérée.

La dispersion de couleur noire obtenue est lavée par ajout d'éthanol (40 ml) puis centrifugée (9000 rpm, 30 minutes). Après élimination du surnageant incolore, le précipité noir est redispersé dans un volume de 5 ml de chloroforme en présence d'AO et d'HDT (0,05 ml chacun). Cette étape de lavage est répétée deux fois.

c. Caractérisation du greffage des nanoparticules par spectroscopie DRIFT

La confirmation et l'étude du greffage des ligands acide oléique et HDT en surface des nanoparticules a été menée par spectroscopie DRIFT. Les spectres ont été mesurés sur une poudre de nanoparticules FePt après recuit, élimination de l'écorce de MgO et transfert

de phase en présence de ligands (AO/HDT). Au préalable, des lavages ont alors été réalisés afin d'éliminer les ligands non-greffés en surface des nanoparticules. A l'issue de la mesure, le spectre enregistré a été superposé à celui des nanoparticules de FePt- γ (AO/OAm) synthétisées par thermolyse (voir figure III.24).

La présence des principales bandes de vibration des groupements CH₂ (mode asymétrique à 2921 cm⁻¹ et mode symétrique à 2850 cm⁻¹) valide la présence de chaînes carbonées en surface des nanoparticules et donc le greffage des ligands.

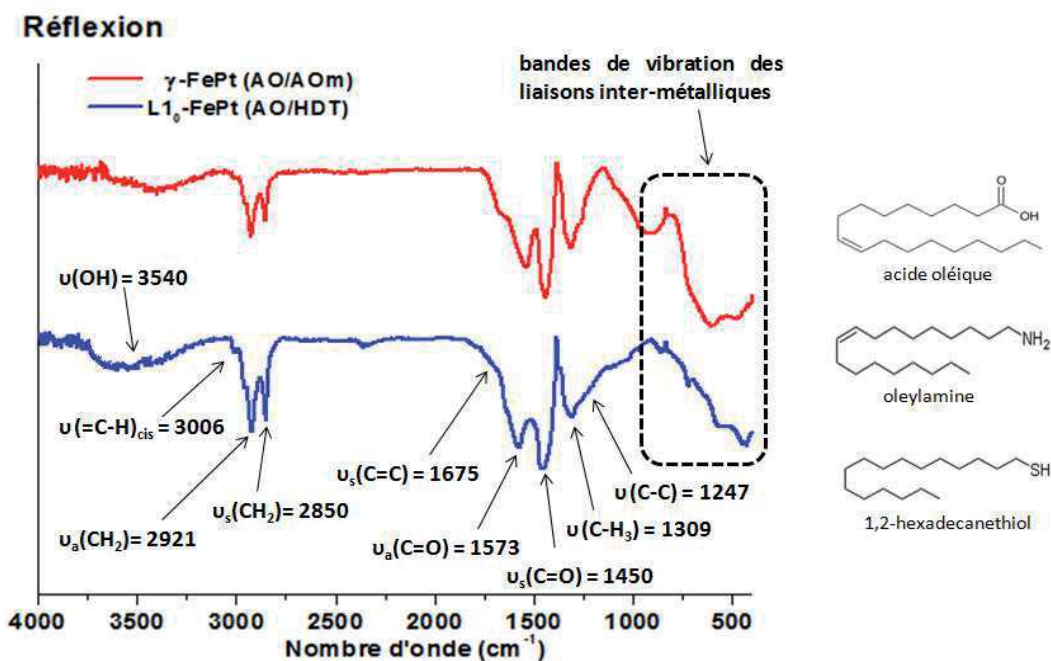


Figure III.24: Spectres mesurés en DRIFT de nanoparticules de FePt avant recuit (ligands AO/OAm) puis après recuit et élimination des écorces de MgO (ligands AO/HDT).

Les bandes très intenses associées au mode de vibration asymétrique (1573 cm⁻¹) et symétrique (1450 cm⁻¹) des liaisons C=O correspondent, quant à elles, aux fonctions carboxyliques des molécules d'AO complexant les atomes de fer de surface. En comparaison du spectre mesuré avant recuit, une augmentation de l'écart entre ces deux bandes est constatée passant de 99 cm⁻¹ (avant recuit) à 123 cm⁻¹ (après recuit). D'après Tao et al.¹⁵⁵ une telle augmentation est due à une modification de la nature de la complexation des atomes de fer de surface. Le faible écart mesuré avant recuit correspond à une complexation du fer par le groupement carboxylique de type bidentate pontante (mettant en jeu deux atomes de fer) tandis qu'un fort écart correspond à une complexation bidentate chélatante (mettant en jeu un seul atome de fer) puis monodentate. L'observation d'une telle augmentation de l'écart entre ces deux bandes pourrait être corrélée à une diminution du taux d'atome de fer en surface en raison, d'une part, de la redistribution atomique lors du recuit (enrichissement du cœur des cristallites en fer) et, d'autre part, de la dissolution des atomes de fer de surface simultanément aux écorces de MgO lors du traitement au HCl. L'analyse de la surface des nanoparticules de FePt par spectroscopie XPS sera réalisée par la suite afin de valider cette hypothèse.

d. Caractérisation de la stabilité colloïdale des nanoparticules par DLS

La stabilité colloïdale des dispersions de nanoparticules FePt-L1₀ a été étudiée par DLS. Le paramétrage de l'appareil et les principales conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules de FePt après recuit et transfert de phase dans le chloroforme.

Solvant	Chloroforme
Indice de réfraction du solvant (20°C)	n = 1,45
Viscosité dynamique du solvant (20°C)	$\nu = 0,569$ mPa.s
Indice de réfraction des nanoparticules	$n = 0,999 + 0,0001 i$ *
Intervalle de temps	6,0 μs
Nombre de canaux	120
Mode d'analyse	Méthode des cumulants¹⁶⁰
Nombre d'acquisition	20
Temps par acquisition	30 secondes
Température	20°C
Position du miroir	basse
Longueur d'onde du LASER	$\lambda = 657$ nm

**En raison de la présence abondante d'atome de platine en surface (XPS), l'indice de réfraction des nanoparticules lors de l'étude a été pris égal à celui du platine.*

Contrairement aux mesures réalisées sur les nanoparticules FePt- γ (OA/OAM) dans le cyclohexane, les valeurs moyennes des diamètres hydrodynamiques mesurés directement après transfert de phase ($\varnothing_{\text{hydro-Volume}} \approx 300$ nm) traduisent une mauvaise stabilisation colloïdale des nanoparticules dans le chloroforme (voir Tableau III.5) et correspondent à une agrégation importante des nanoparticules. Par la suite, au terme de trois lavages successifs réalisés par ajout d'éthanol, centrifugation et redispersion dans le chloroforme avec addition de faibles quantités de ligands, nous constatons une amélioration de la stabilité colloïdale des nanoparticules de FePt avec une diminution du diamètre hydrodynamique moyen en volume jusqu'à une valeur de 19 nm.

La phase organique (chloroforme), initialement concentrée en ligands lors de l'étape de transfert de phase des nanoparticules, a été appauvrie en ligands à l'issue des lavages successifs, favorisant la désagrégation des nanoparticules de FePt (diminution du diamètre hydrodynamique moyen). La faible évolution de ces valeurs par rapport à celles mesurées sur des nanoparticules FePt- γ (ligands AO/AOm) avant recuit semble indiquer la bonne stabilité colloïdale à court terme des nanoparticules de FePt après recuit et redispersion. Les chaînes carbonées hydrophobes des ligands AO/HDT adsorbés en surface assurent une

bonne interaction avec le solvant organique à l'origine de forces de solvation répulsives permettant de maintenir isolées les nanoparticules les unes des autres.

Tableau III.5: Diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules de FePt mesurés par granulométrie LASER (DLS) avant recuit puis après recuit et après lavage.

	<i>Diamètre hydrodynamique moyen (nm)</i>		
	avant recuit	après recuit, avant lavage	après recuit et lavage
Intensité	12,5	274	51
Volume	7	300	19
Nombre	4,5	152	9

II.2.2. Caractérisations morphologiques et structurales

a. Détermination de la structure cristalline par DRX

Afin de valider la transition des nanoparticules vers la phase $L1_0$, les poudres de nanoparticules de FePt obtenues après recuit et élimination de l'écorce ont été caractérisées par DRX (voir Figure III.25).

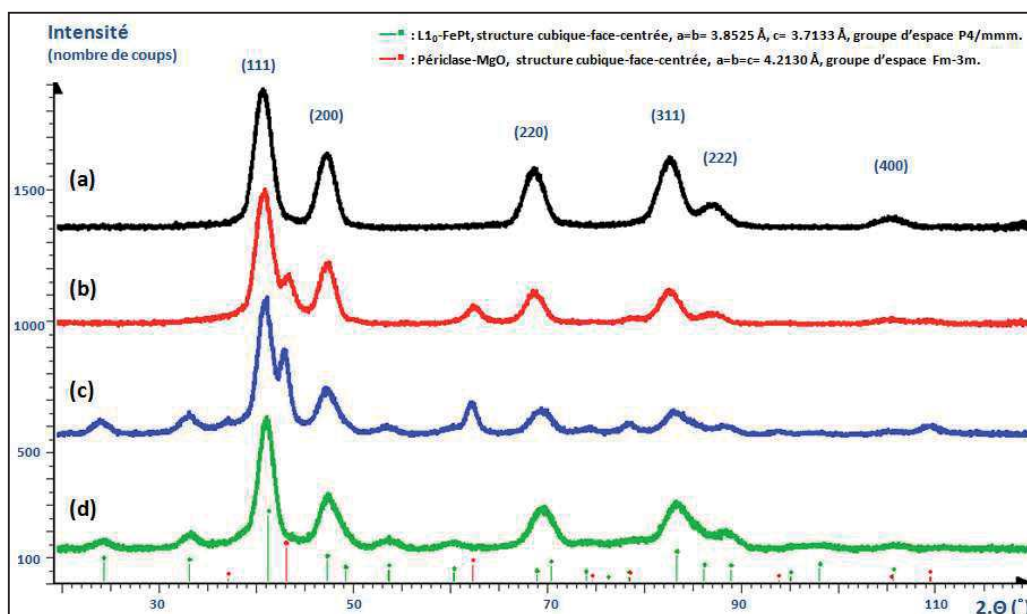


Figure III.25: Diffractogrammes RX mesurés sur des poudres de nanoparticules (a) FePt- γ , (b) FePt- γ @MgO avant recuit, (c) FePt- $L1_0$ @MgO après recuit et (d) FePt- $L1_0$ après recuit.

Tout d'abord, la présence des pics de surstructure intenses caractéristiques de la phase $L1_0$ confirme la transition des nanoparticules lors du recuit. Par ailleurs, la superposition des diffractogrammes mesurés avant et après recuit (a et d) ne révèle pas

d'évolution significative des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction du FePt, laissant augurer l'absence d'une coalescence significative des nanoparticules lors du recuit.

L'affinement de profil à deux phases (γ et $L1_0$) du diffractogramme obtenu après recuit et dissolution des écorces de MgO (voir Figure III.25) a pu être réalisé en raison de l'absence des pics de diffraction du MgO. L'affinement confirme la transition importante vers la phase $L1_0$ ainsi que l'efficacité du recuit protecteur vis-à-vis de la coalescence des nanoparticules (Voir tableau III.6). Ainsi, le taux de conversion vers la phase $L1_0$ ($\approx 85\%$) est élevé de même que le paramètre d'ordre calculé qui est de l'ordre de 0,8. Ce paramètre d'ordre s'avère plus élevé que celui calculé pour des nanoparticules de FePt recuites (pour la même température et une durée proche) au sein d'écorces de silice μE ($\approx 46\%$). Les raisons d'une telle différence n'ont, à ce jour, pas encore été élucidées mais il est probable que l'épaisseur et la nature (cristallisée ou amorphe) des écorces protectrices remplissent un rôle prépondérant.

En accord avec les travaux de Tomou et *al.*¹⁹³ où la taille des cristallites de FePt- $L1_0$ a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (méthode de Scherrer)¹⁹⁴, la taille de cristallite que nous avons calculée après affinement n'a pas évolué de façon significative, ce qui confirme le rôle protecteur des écorces de MgO lors du recuit. Comme dans le cas des recuits réalisés précédemment en matrice de NaCl et au sein d'écorces de silice, une diminution du paramètre de maille a_{cfc} est observée après recuit. Elle traduit un enrichissement de la composition en fer du cœur cristallisé des nanoparticules. Là encore, cette tendance est expliquée par une homogénéisation en composition des cristallites de FePt par le biais d'un réarrangement atomique lors du recuit.

Tableau III.6: Paramètres de maille, fraction de la phase $L1_0$, paramètre d'ordre et tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases pour des nanoparticules issues de recuits dans la silice (μE et $\mu E/SG$) et le MgO.

Température de recuit	Paramètres de mailles			Fraction cfc/quadratique ^a	Paramètre d'ordre S^b	Taille de cristallite	
	a_{cfc}	a quadratique	c quadratique				
Avant recuit	3,8768(1)	-	-	100/0	-	5,2 nm (<i>cfc</i>)	
SiO ₂	700°C (4h)	3,8464(9)	3,855(2)	3,716(1)	54/46	$\approx 0,6$	6,2 / 5,4 nm (<i>cfc/quadratique</i>)
MgO	700°C (6h)	3,864(3)	3,856(2)	3,716(2)	15/85	0,80	5,9 nm (<i>quadratique</i>)

a Pourcentages de la contribution de chaque phase à l'intensité intégrée sous chaque pic.

b Paramètre d'ordre calculée selon la formule⁶² $S = 0.85 \cdot [I_{001}/I_{002}]^{1/2}$

b. Observation des nanoparticules de FePt- $L1_0$ au MET

Les nanoparticules de FePt encapsulées dans une écorce de MgO (avant et après recuit) ainsi que les nanoparticules FePt- $L1_0$ redispersées, à l'issue du recuit, en présence de ligands ont été observées au MET (voir figure III.26.a-b).

La comparaison des clichés obtenus révèle tout d’abord le frittage important des écorces lors du recuit conduisant à la formation de larges agglomérats contenant les nanoparticules de FePt (Voir Figure III.26.a). Les nanoparticules obtenues après recuit et dissolution de l’écorce s’auto-organisent selon un réseau hexagonal très régulier en deux dimensions (voir figure III.26.b) de façon identique aux nanoparticules de FePt- γ , en raison de la présence des chaînes alkyles des ligands acide oléique et hexadecanethiol en surface des nanoparticules.

La distribution statistique des diamètres calculée à partir des données recueillies sur ces clichés est présentée sur la figure III.26.c. La superposition des distributions des diamètres mesurés avant et après recuit confirme l’absence de coalescence des nanoparticules. Le diamètre moyen calculé et la dispersion en taille évoluent peu après le recuit ce qui confirme l’efficacité du recuit protecteur en écorce de MgO. De plus, la taille et la dispersité en taille sont cohérentes avec les valeurs limites du cahier des charges.

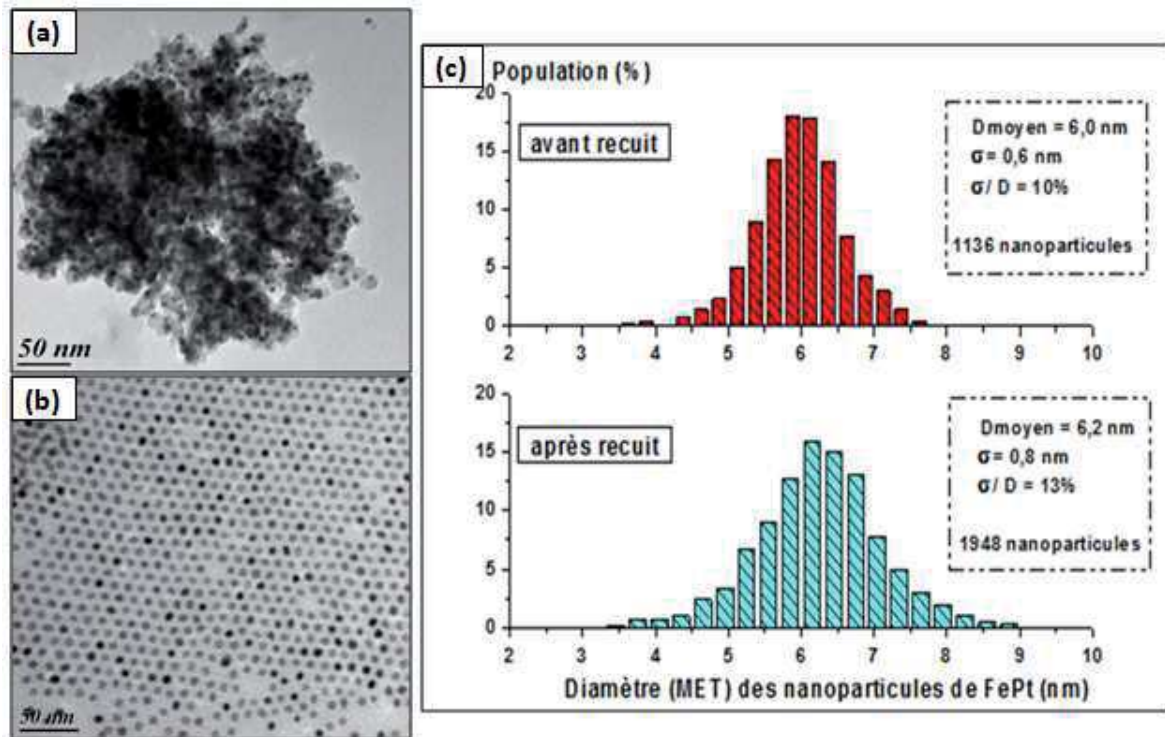


Figure III.26: Clichés de MET de nanoparticules (a) FePt-L1₀@MgO après recuit et (b) FePt-L1₀ après dissolution de l’écorce de MgO et greffage de ligands AO/HDT. (c) Distributions des diamètres (MET) des nanoparticules de FePt avant et après recuit.

c. Caractérisations de la composition chimique des nanoparticules

Les compositions chimiques des nanoparticules de FePt récupérées après élimination des écorces de MgO ont tout d’abord été caractérisées par ICP-OES. Les dosages réalisés

indiquent une légère diminution de la composition en fer des nanoparticules passant de $\text{Fe}_{51}\text{Pt}_{49}$ à $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$. Cette diminution du taux de fer, similaire à celle mesurée dans le cas du recuit dans des écorces de SiO_2 , est attribuée à une dissolution partielle des atomes de fer de surface en milieu acide simultanément à la dissolution des écorces de MgO .

L'état de surface des nanoparticules a par la suite été caractérisé par XPS. Sur les spectres mesurés, une diminution très nette de la quantité des atomes de fer de surface par rapport au platine est observée. La composition moyenne en surface, calculée après intégration des intensités des pics associés aux orbitales $4f_{5/2}$ du platine et $2p_{3/2}$ du fer, est de l'ordre de $\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}$ contre $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ avant recuit. Cette diminution importante du taux de fer en surface est une conséquence de la migration des atomes de fer vers le cœur lors du recuit mais également de la dissolution des écorces de MgO à pH acide (0,5 M de HCl) induisant une dissolution simultanée de la majorité des atomes de fer de surface.

Par ailleurs, les spectres obtenus confirment la réduction des atomes de fer en surface des nanoparticules avec une diminution des énergies de liaison associées aux orbitales $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du fer (voir figure III.27.b). Ces énergies se rapprochent ainsi des positions d'échantillons étalons (films de ≈ 10 nm d'épaisseur) de platine et de fer à l'état 0 (indiqués par des flèches vertes sur la figure III.27.a-b). Le recuit des nanoparticules à haute température sous atmosphère réductrice Ar/H_2 (5%) a permis, comme dans le cas de recuit sur une matrice de NaCl ou au sein d'une écorce de SiO_2 , la réduction des atomes de fer de surface.

Enfin, tout comme lors de l'étude XPS de nanoparticules de FePt issues du recuit en écorces de silice, le spectre des orbitales $4f$ du platine présente un léger décalage des pics d'émission vers les hautes énergies. Le pic $4f_{7/2}$ se décale ainsi de 71 eV avant recuit à 71,6 eV après recuit. Un tel décalage correspondrait à une rupture de réseau en surface des cristallites et à la création de lacunes suite à la dissolution partielle des atomes de fer de surface, simultanément aux écorces de MgO ¹⁸⁰.

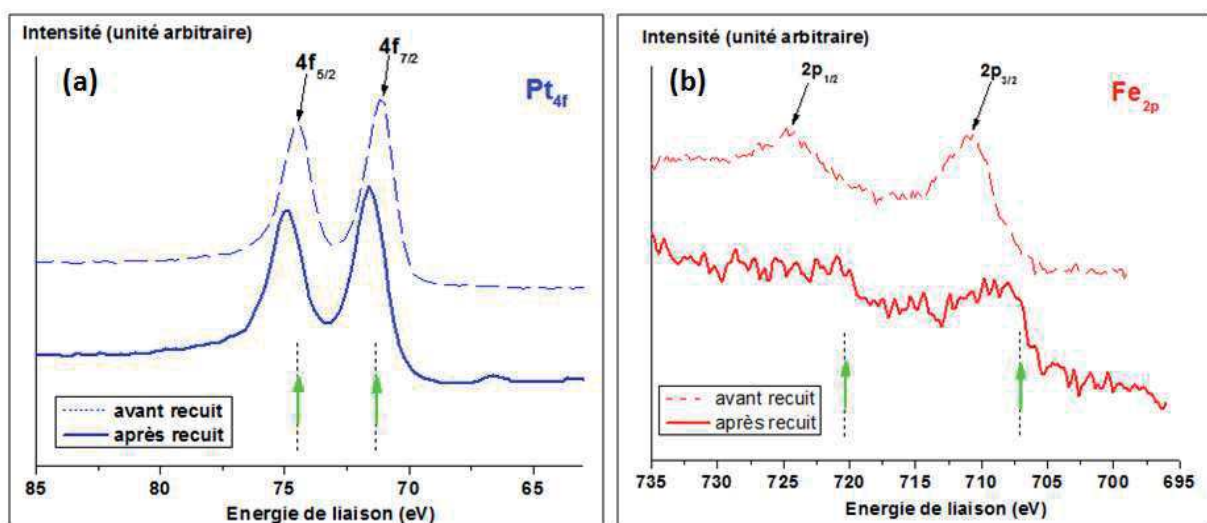


Figure III.27: Spectres mesurés en XPS avant et après recuit sous atmosphère réductrice des orbitales (a) 4f du platine et (b) 2p du fer des nanoparticules de FePt.

II.2.3. Caractérisations magnétiques

Des caractérisations magnétiques ont été mises en œuvre sur les nanoparticules de FePt-L1₀ obtenues. Après dissolution de l'écorce de MgO, l'aimantation du matériau a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué à température ambiante ainsi qu'en fonction de la température (mode ZFC-FC) à champ constant (H = 100 Oe).

Les mesures d'aimantation isotherme (300 K) révèlent un cycle d'hystérèse (voir figure III.28.a). L'ouverture importante de ce cycle ($H_c \approx 10,5$ kOe) est comparable aux valeurs présentées dans la littérature pour des nanoparticules FePt-L1₀ de même diamètre recuites en écorce de MgO^{131,193} et en matrice de NaCl⁶² et confirme le comportement ferromagnétique fort, à 300 K, de cette assemblée de nanoparticules. Cependant, nous constatons sur cette hystérèse d'aimantation que le rapport entre aimantation rémanente (Mr) et à saturation (Ms) est relativement faible ($Mr/M_s \approx 0,55$) en raison d'une chute brutale de l'aimantation à faibles champs. Cette chute brutale conduit à un resserrement des deux branches de la courbe à faibles champs. Un tel comportement s'explique par la distribution en taille (superparamagnétisme de nanoparticules de FePt-L1₀ de diamètre inférieur au diamètre critique égal à 3,5 nm) et en composition chimique des nanoparticules FePt-L1₀ qui induit une distribution de leurs propriétés magnétiques. A cela s'ajoute la présence résiduelle de nanoparticules superparamagnétiques de FePt- γ n'ayant pas transité.

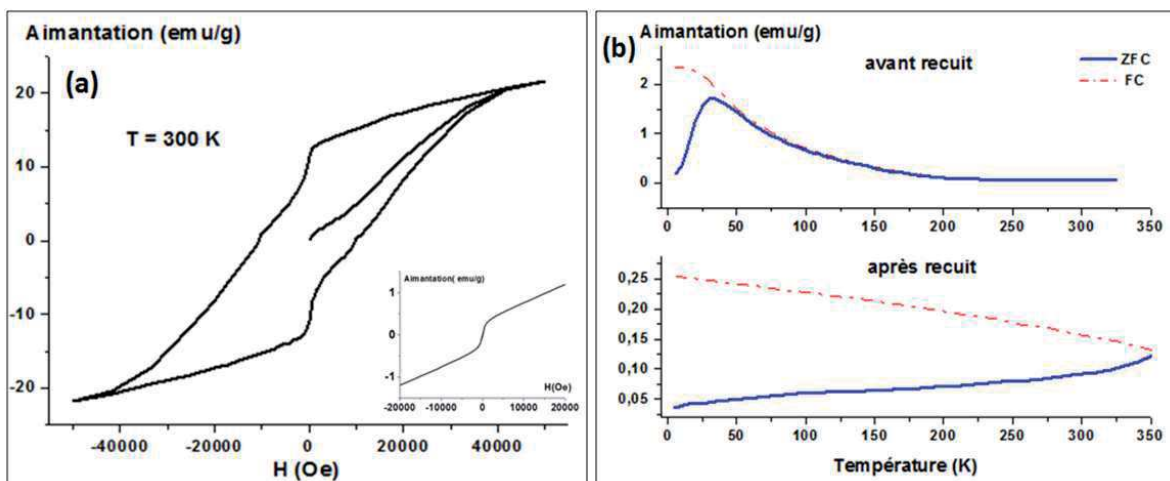


Figure III.28: (a) Evolution de l'aimantation en fonction de la température (ZFC-FC) pour des nanoparticules de FePt avant et après recuit (H = 100 Oe). (b) Cycle d'aimantation (à 300 K) des nanoparticules de FePt recuites. En encart, courbe isotherme mesurée avant recuit.

Enfin, nous constatons une évolution significative de l'allure des courbes d'aimantation isochamp (mode ZFC-FC), enregistrées avant et après recuit (Voir figure III.28.b). Dans le cas des nanoparticules FePt- γ , le maximum de la courbe d'aimantation mesurée en ZFC (correspondant à la température de blocage du matériau) est atteint dès

33K. En revanche, dans le cas des nanoparticules FePt-L1₀ obtenues à l'issue des recuits dans le MgO, ce maximum n'est toujours pas atteint à une température de 350K (limite de mesure de l'appareillage) concordant avec le comportement ferromagnétique fort mesuré lors de mesures isotherme à 300K.

II.2.4. Etude par spectroscopie Mössbauer des nanoparticules de FePt- γ et FePt-L1₀@MgO

La spectroscopie Mössbauer a pour vocation de résoudre des problèmes liés à des études à courte distance en étudiant les interactions hyperfines entre un noyau résonnant, en l'occurrence celui du ⁵⁷Fe et son environnement local. Elle fournit des informations sur l'état de valence, de spin, de symétrie locale de l'atome sonde et nous renseigne sur les transitions magnétiques (détermination des températures d'ordre magnétique). Les principaux principes de la spectroscopie Mössbauer et la signification des différents paramètres hyperfins sont présentés en annexe (Voir Annexe.D).

Dans le cas de cette étude, elle permettra de nous renseigner sur l'environnement et le degré d'oxydation des atomes de fer présents au sein des nanoparticules de FePt directement après synthèse (FePt- γ) et après recuit dans des écorces de MgO (FePt@MgO). Les résultats préliminaires de cette étude seront interprétés à la lumière des caractérisations structurales et magnétiques réalisées précédemment (DRX, XPS, SQUID).

a. Conditions de mesure et d'affinement des spectres

Concernant les modalités de la mesure, les échantillons ont été préparés à partir de poudres finement broyées de FePt- γ et FePt@MgO (après recuit). Le support d'échantillon est constitué par un montage étanche en nylon au sein duquel les poudres sont insérées. Afin de limiter les effets d'élargissement des raies, les échantillons devraient contenir en moyenne de 10 mg de fer par cm². Dans le cadre de ce travail, Les échantillons préparés sont largement en dessous de ce seuil, ainsi aucun élargissement de raie lié à la saturation ne peut être observé. Le spectromètre à transmission utilisé est équipé d'un vibreur de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ⁵⁷Co (matrice de Rhodium) à température ambiante (293 K). Tous les déplacements isomériques indiqués sont rapportés au fer α à 293 K.

Le calcul des divers spectres a été réalisé en deux étapes. Un premier calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. Ainsi la position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Ce premier affinement permet de déduire les paramètres hyperfins des divers sites du fer présents au sein du composé ou du mélange étudié.

Un second calcul permet de dépouiller les spectres en termes de distribution de paramètres hyperfins $P(\Delta)$ et $P(H)$ par la méthode de Hesse et Rubartsch¹⁹⁵. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles qui se traduit sur le spectre expérimental par des raies de largeur importante et mais également dont la forme peut s'écarter d'un profil lorentzien. Pour ce calcul, la largeur de la raie à mi-hauteur Γ est fixée à une valeur comprise entre 0,35 et 0,25 mm.s⁻¹ déterminée par calibration. Les déplacements isomériques δ utilisés sont ceux déduits lors du premier calcul. A partir du spectre expérimental, est alors extrait, pour chaque espèce de fer, le profil de distribution d'éclatements quadrupolaires $P(\Delta)$ ou celui de distribution de champs hyperfins $P(H)$ à partir desquels il est déduit les valeurs moyennes de Δ ou de H . Les pourcentages relatifs sont affinés pour chaque distribution.

b. Etude des nanoparticules FePt- γ et FePt@MgO à T = 293K

Les spectres Mössbauer expérimentaux (représentés par des points) et affinés (courbes pleines) obtenus à 293K sur les poudres des nanoparticules FePt- γ et FePt@MgO sont présentés sur la figure III.29. Les valeurs des paramètres hyperfins pour les deux composés analysés sont rassemblées dans le tableau III.7.

Le spectre expérimental peut être décrit comme un doublet quadrupolaire asymétrique dont la largeur des raies est très large. Ceci suppose que malgré la simplicité apparente du spectre celui-ci ne peut être affiné avec un simple doublet quadrupolaire. L'affinement d'un tel spectre peut conduire généralement à plusieurs solutions. Toutefois, une seule solution a pu être proposée rendant compte des diverses caractérisations physico-chimiques décrites précédemment.

Ainsi pour le composé FePt- γ (voir Figure III.29.a et Tableau III.7), la première distribution d'éclatements quadrupolaires caractérisée par un doublet ($D1$, $\Delta_{\text{moyen}} = 0,90$ mm/s) est la signature d'un comportement superparamagnétique à température ambiante. Cette observation est en accord avec la valeur de température de blocage très inférieure à 300 K mesurée précédemment sur ces mêmes nanoparticules ($T_B \approx 33$ K). La distribution d'éclatements quadrupolaires centrée autour de Δ_{moyen} s'avère large en raison de la structure cristalline « chimiquement » désordonnée de l'alliage FePt- γ mise (voir Figure III.29.b). La pertinence de l'existence d'espèces de fer supplémentaires est due à la largeur importante et à l'asymétrie du doublet expérimental.

L'affinement de ce spectre nous a conduits ainsi à introduire deux composantes magnétiques minoritaires (sextuplets) présentant des valeurs de H_{moyen} très faibles ($\approx 3 - 4$ T) correspondant aux distributions H1 et H2. En se rappelant que l'analyse par XPS a révélé la présence de fer oxydé en surface à l'état +II et +III, il est envisageable d'attribuer les contributions magnétiques H1 et H2 présentant respectivement une valeur de δ égale à 0,28 et de δ égal à 0,67 au composé Fe₃O₄. En effet la faible valeur de δ de la distribution H1 pourrait correspondre à du Fe³⁺ en symétrie tétraédrique alors que la valeur de 0,67

mm/s serait liée à H₂ et pourrait correspondre à un phénomène de « hopping » entre des sites octaédriques de Fe²⁺ et de Fe³⁺ tel que cela est décrit dans le spinelle inverse Fe₃O₄¹⁹⁶.

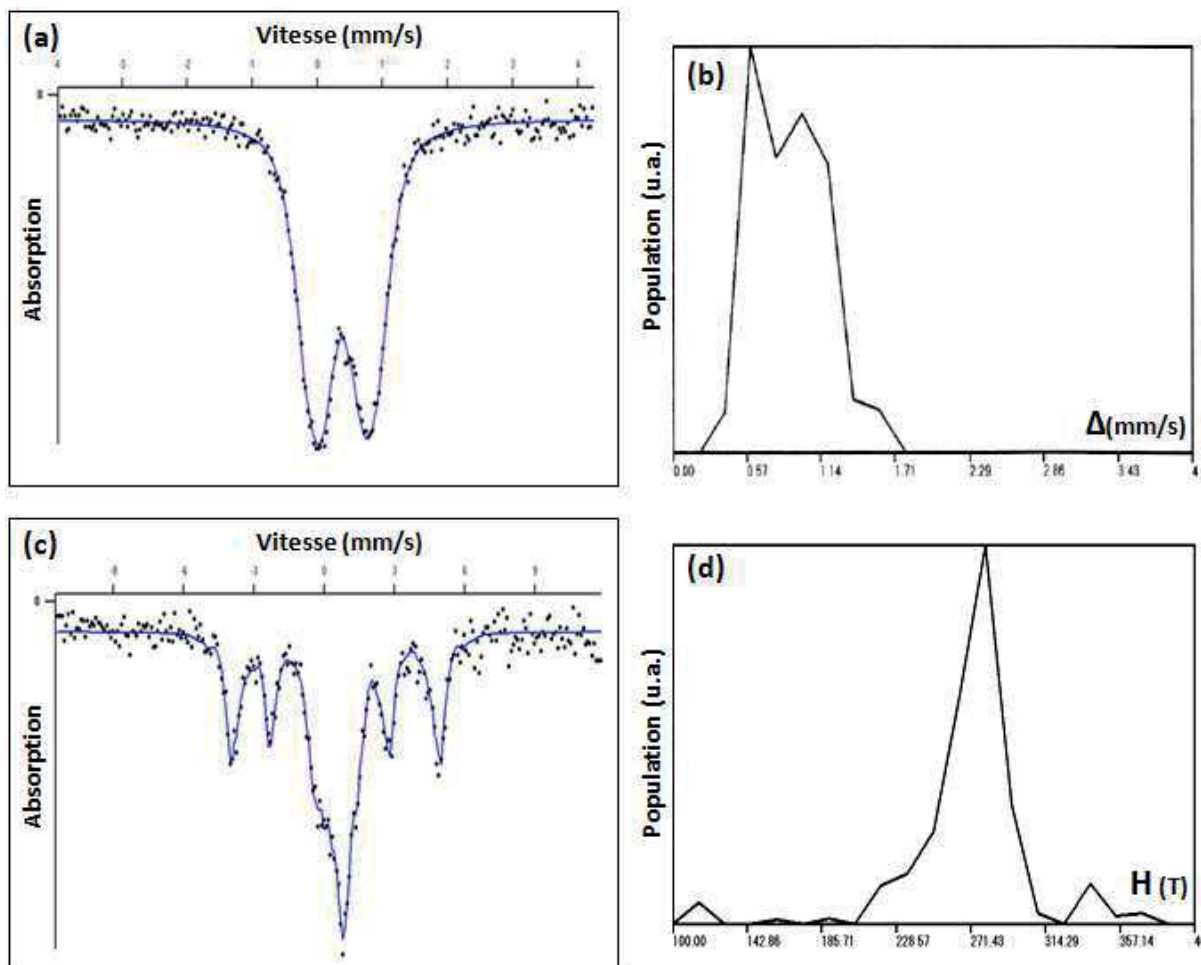


Figure III.29: (a) Spectre Mössbauer (293 K) d'une poudre de nanoparticules FePt- γ (6 nm) et (b) distribution d'éclatements quadrupolaires (D1) associée à la phase γ du FePt. (c) Spectre Mössbauer (293 K) d'une poudre de nanoparticules FePt@MgO ($\varnothing_{\text{FePt}}=6$ nm) après recuit (700°C, 6h, Ar/H₂) et (d) distribution de champs hyperfins (H1) associée à la phase L1₀.

Cependant, même si l'étude par spectroscopie Mössbauer semble corroborer assez bien les résultats des analyses par DRX et XPS, il n'en demeure pas moins que la qualité des spectres reste médiocre malgré des temps de comptage relativement longs (plus d'une semaine) ce qui nous contraints à rester très prudents dans nos affirmations et conclusions. Afin de vérifier ces résultats, des études à basse température ($T = 4,2$ K en deçà de la température de blocage) doivent être entreprises et nous devrions envisager également un dopage judicieux en ⁵⁷Fe de façon à améliorer la statistique de comptage.

En ce qui concerne le composé FePt@MgO, le spectre expérimental obtenu à 293K peut être décrit par deux contributions : un sextuplet, signature d'une contribution magnétique majoritaire et un pic très large au centre du spectre pouvant être décrit a priori par une composante non magnétique (Voir Figure III.29.c). L'affinement a permis de

déterminer les valeurs des paramètres hyperfins de la première contribution notée H1 (Voir. Tableau III.7). Ce site de fer correspond à un déplacement isomérique de 0,31 mm/s et une valeur moyenne de champ hyperfin (H_{moyen}) élevée (≈ 27 T) comparables aux valeurs présentées lors d'études antérieures^{197,198}.

En accord avec la littérature, la présence de ce sextuplet (H1) caractérise vraisemblablement le comportement ferromagnétique de la phase $L1_0$ du FePt. Il est à noter que cette distribution H1 (Voir Figure III.29.d) est assez large en raison certainement de la distribution en taille et en composition chimique des nanoparticules de FePt. Ces résultats relatifs à cette distribution confirment ce qui a été obtenu lors de l'étude par diffraction des RX. De même, il a été décelé par XRD la présence de la phase FePt- γ résiduelle à l'issue du recuit. Ceci semble être confirmé par l'étude par spectroscopie Mössbauer qui permet de montrer l'existence d'un doublet signature de la phase de départ décrit par la distribution d'éclatements quadrupolaires D1 ($\delta = 0,37$).

Enfin, deux autres composantes magnétiquement ordonnées minoritaires H2 et H3 à faibles H peuvent être attribuées, tout comme dans le cas des nanoparticules FePt- γ , à la phase Fe_3O_4 . Ces deux sextuplets peuvent traduire ainsi la présence de fer oxydé à l'interphase FePt/MgO en dépit du recuit sous atmosphère réductrice (Ar/H₂).

Tableau III.7: Paramètres Hyperfins, valeurs de Γ et pourcentages des phases déterminés à partir des spectres Mössbauer à 293K de nanoparticules FePt- γ et FePt@MgO.

	Distributions	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	ϵ (mm/s)	Δ_{moyen} (mm/s)	H_{moyen} (T)	%
FePt-γ	D1	0,38	0,25	-	0,90	-	60
	H1	0,28	0,40	0,001	-	3	40
	H2	0,67	0,40	0,001	-	4	
FePt@MgO (après recuit)	D1	0,37	0,35	-	1,19	-	9
	H1	0,31	0,30	0,13	-	27	50
	H2	0,67	0,30	0,001	-	5	30
	H3	0,30	0,30	0,001	-	4	11

De nouvelles mesures par spectroscopie Mössbauer sont actuellement en cours sur les mêmes nanoparticules de FePt à l'issue de l'étape de dissolution de l'écorce de MgO en milieu acide. De telles mesures doivent permettre de vérifier la dissolution du fer de surface et la présence d'une majorité d'atome de fer à l'état métallique telles que l'ont indiquées précédemment les analyses XPS. Par ailleurs, étant donné la résolution des spectres, il est évident que ces mesures ne constituent qu'une étude préliminaire nécessitant notamment d'être complétée par une étude en température ($4,2 \text{ K} < T < 293 \text{ K}$)^{197,198} et une étude sous champ¹⁹⁹ afin de préciser les différents états du fer mis en évidence.

II.2.5. Conclusion

L'encapsulation des nanoparticules FePt- γ par une écorce épaisse de MgO (épaisseur ≈ 10 nm) a permis, lors du recuit, d'induire la transition des nanoparticules vers la phase L1₀, avec un taux de conversion élevée de 85%, en limitant fortement leur coalescence. Le protocole de redispersion développé repose sur la dissolution des écorces en milieu acide puis le transfert de phase en présence de ligands vers un solvant organique (chloroforme). La redispersion des nanoparticules FePt-L1₀ à l'issue du recuit dans le MgO a été valorisée par rapport au recuit dans la silice en raison du remplacement de l'HF par le HCl et de la possibilité d'effectuer simultanément le greffage de ligands lors du transfert vers le chloroforme (pas d'agglomération irréversible des nanoparticules de FePt nues en phase aqueuse).

Bien que la composition chimique moyenne demeure proche de Fe₅₀Pt₅₀, l'appauvrissement en fer à la surface des nanoparticules s'explique par la dissolution des atomes de fer de surface lors du traitement acide pour éliminer les écorces de MgO. Les faibles diamètres hydrodynamiques ($\varnothing_{\text{Volume}} \approx 15$ nm) des nanoparticules de FePt-L1₀ redispersées sont proches de ceux mesurés avant recuit, confirmant de ce fait la stabilité colloïdale des nanoparticules. Le greffage des ligands organiques AO/HDT est confirmé après recuit et favorise entre autre l'auto-organisation des nanoparticules FePt-L1₀ sur un substrat selon un réseau hexagonal similaire aux nanoparticules FePt- γ initiales.

Enfin, les nanoparticules de FePt-L1₀ présentent un comportement ferromagnétique fort à 300 K ($H_c \approx 10$ kOe) qui a été confirmé par spectroscopie Mössbauer avec le passage d'un doublet à fort champ quadrupolaire ($\Delta_{\text{moyen}} \approx 0,9$) pour les nanoparticules FePt- γ vers un sextuplet à fort champ hyperfin ($H_{\text{moyen}} \approx 27$ T) pour les nanoparticules FePt-L1₀. Cette étude préliminaire tend également à confirmer le caractère partiel de la transition avec la présence d'une part résiduelle de la phase FePt- γ (doublet), à 293 K, après recuit.

Conclusion

L'encapsulation de nanoparticules FePt- γ de 6nm de diamètre par une écorce protectrice individuelle de SiO₂ ou de MgO a été réalisée et a permis, après optimisation des protocoles de synthèse et de recuit, la prévention de la coalescence des nanoparticules de FePt et leur transition avancée vers la phase L1₀.

Une fois les conditions de recuit optimisées, une transition importante vers la phase L1₀ a été obtenue en dépit de la présence d'écorces d'oxyde ralentissant la cinétique de réarrangement atomique lors du recuit. Ainsi, les taux de conversion vers la phase L1₀ (et les valeurs de paramètre d'ordre S) pour le recuit en écorce de silice ou de MgO sont égaux respectivement à 75 % ($S = 0,78$) et 85% ($S = 0,8$). Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour des nanoparticules de FePt de mêmes diamètres recuites en matrice de NaCl (taux de conversion vers la phase L1₀ = 82%, $S = 0,84$). A la différence des études déjà présentées dans la littérature, nous avons pu déterminer la taille des cristallites et l'avancement de la transition par affinement de profil des diffractogrammes de poudres de nanoparticules FePt-L1₀, les écorces ayant été préalablement éliminées. Cette élimination a nécessité la mise au point (dans le cas d'un recuit en écorce de silice) ou l'optimisation (dans le cas d'un recuit en écorce de MgO) d'un protocole de dissolution des écorces protectrices.

Les méthodes optimisées de recuit en écorces de silice ou de MgO ont permis l'obtention de nanoparticules FePt-L1₀ présentant un comportement ferromagnétique fort à 300 K. Dans le cas de recuit en double écorce de silice ($\mu\text{E}/\text{SG}$), les valeurs de champ coercitif (≈ 10 kOe) et de M_r/M_s ($\approx 0,51$) que nous mesurons pour des nanoparticules de FePt n'ayant pas coalescé sont très largement supérieures à celles présentées dans la littérature ($H_c \approx 3$ kOe, $M_r/M_s \approx 0,4$)¹²⁷ pour des conditions de recuit similaires. Concernant les recuits en écorces de MgO, les valeurs de H_c (≈ 10 kOe) et de M_r/M_s ($\approx 0,55$) sont très proches des données de la littérature¹³¹ et le comportement ferromagnétique fort à 300 K des nanoparticules a été confirmé par spectroscopie Mössbauer (mesure d'un sextuplet à fort champ hyperfin de l'ordre de 27 T pour les nanoparticules FePt-L1₀).

Dans la perspective de l'organisation des nanoparticules FePt-L1₀ sur un substrat en vue de la réalisation de futurs médias magnétiques discrets, les nanoparticules issues des recuits dans des écorces de silice ou de MgO ont été redispersées. La méthode d'encapsulation et de recuit dans des écorces de MgO a été retenue en raison de ses multiples avantages en comparaison du recuit dans des écorces de silice (élimination des écorces avec HCl au lieu de HF, possibilité de modification de surface et de transfert en solvant organique simultanément à la dissolution des écorces). Le greffage de ligands par transfert de phase simultanément à la dissolution des écorces de MgO permet entre autres de stabiliser colloïdalement les nanoparticules de FePt-L1₀.

Afin de mettre en œuvre un réseau de nanoparticules ferromagnétiques déposées sur un substrat, une stratégie d'organisation assistée par les propriétés d'auto-assemblage supramoléculaire de macromolécules copolymères à blocs (voir Chapitre I, I.1.4) sera mise en place. Les concepts sur lesquels repose cette stratégie, les principaux paramètres clés et les premiers résultats expérimentaux seront présentés au cours du chapitre IV.

Chapitre IV

**Organisation de nanoparticules FePt-L1₀
médiée par auto-assemblage de
macromolécules copolymères à blocs**

Introduction

La réalisation de médias magnétiques discrets à très haute densité ($\geq 1\text{Tbit/in}^2$) repose sur la création d'un réseau de « bits » magnétiques sur un substrat. Dans le cas de notre étude, nous cherchons à organiser les nanoparticules de FePt-L1₀ au travers de l'auto-assemblage à grande échelle de macromolécules copolymères à blocs (CPBs). Ces travaux sont réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, UMR 5629 UBI/CNRS). La stratégie principale adoptée et les principaux résultats d'organisation de nanoparticules FePt-L1₀ sont issus d'une collaboration avec les Dr K. Aissou²⁰⁰ et B. Basly (contrats postdoctoraux).

Au cours d'une première partie, nous décrivons les phénomènes à l'origine de l'auto-assemblage des macromolécules CPBs puis nous présenterons les différentes morphologies accessibles par ces auto-assemblages. Une fois fixée la stratégie d'organisation des nanoparticules sur un substrat et la nature chimique des macromolécules utilisées, nous décrivons les principaux paramètres expérimentaux impliqués dans la formation et l'organisation des films hybrides nanoparticules/CPBs.

Dans une seconde partie, nous élaborerons des films minces hybrides constitués de nanoparticules FePt-L1₀ et de macromolécules CPBs auto-assemblées à partir d'une dispersion stable de nanoparticules dans un solvant, en présence de molécules CPBs. Enfin, nous présenterons les tout premiers résultats issus des expériences préliminaires. Ces résultats ne représentent qu'une fraction des travaux réalisés dans le cadre de ce projet et permettent de valider, d'une part, la méthodologie d'élaboration et de caractérisation des films et, d'autre part, la faisabilité de la stratégie retenue.

I. Prérequis nécessaires à l'étude de l'auto-assemblage de nanoparticules dans des films copolymères

En raison de leur capacité spontanée d'auto-assemblage, les macromolécules CPBs sont une catégorie de matériau présentant un grand intérêt dans le domaine de la nanostructuration des surfaces. Cette nanostructuration peut avoir lieu *via* des techniques de nanolithographie ou d'assemblage de nanoparticules (matériaux hybrides). Cet intérêt provient des structures périodiques et régulières des assemblages à des échelles de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Une telle organisation à faible échelle constitue la qualité requise pour l'élaboration de futurs médias magnétiques à très hautes densités de stockage

(densité $\approx 10^{11}$ motifs/cm²). Au cours de cette partie, nous décrivons les différentes morphologies accessibles ainsi que les principaux défauts structuraux des films de molécules copolymères diblocs. Par la suite, nous présenterons les principaux paramètres influençant l'incorporation de nanoparticules au sein des films. Au regard de ces paramètres, nous établirons un protocole original d'élaboration de films hybrides.

I.1. Description phénoménologique de l'auto-organisation supramoléculaire des macromolécules copolymères diblocs

Les macromolécules CPBs sont une classe particulière de polymères parmi la grande famille de la matière molle. Chaque chaîne de ces copolymères est constituée d'au minimum deux segments de polymères de nature chimique différente reliés entre eux par une liaison covalente. Parmi les différentes configurations qu'ils peuvent adopter (linéaire, en peigne, en étoile), nous nous intéressons plus particulièrement aux molécules copolymères linéaires diblocs (notées PA-*b*-PB), c'est-à-dire constituées d'un enchaînement simple d'un polymère PA formé d'unités monomères A et d'un polymère PB formé d'unités monomères B. En notant N le degré de polymérisation et f la fraction volumique du polymère A dans la chaîne totale, nous avons ainsi un nombre fN de segments polymère PA et $(1-f)N$ segments polymère PB au sein de chaque chaîne copolymère.

L'apparition de structures ordonnées est gouvernée par un paramètre noté χN , χ étant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins^{201,202}. Pour une valeur de paramètre χN faible ($< 10,5$)²⁰³, les blocs A et B deviennent miscibles conduisant à un matériau ne présentant aucun ordre spécifique. Inversement, au-dessus d'une certaine valeur de χN , les blocs A et B deviennent non-miscibles et tendent à former une structure ordonnée (Figure IV.1)²⁰⁴. En fonction de la valeur de f , les chaînes copolymères s'organisent suivant différentes structures : lamellaire, en structure cubique bicontinue gyroïde (de groupe spatial $la\bar{3}d$), selon un réseau hexagonal compact de cylindres ou selon un réseau cubique à faces centrées de sphères²⁰³. La périodicité de ces structures provient d'une minimisation de l'énergie libre du système. Celle-ci est liée à la tension superficielle aux interfaces entre les blocs A et B ainsi qu'à l'entropie générée par l'étirement des différents blocs (maintien d'une densité uniforme dans chaque nanodomaine)²⁰⁵.

Dans le cas d'un film mince, cet auto-assemblage est facilité par une étape de recuit consistant à porter le film à une température donnée et sous une atmosphère contrôlée. La température et la durée du recuit²⁰⁶ ainsi que la nature de l'atmosphère utilisée²⁰⁷ (vide, atmosphère de solvant) conditionnent la structure supramoléculaire des films obtenus. Pour un type de chaîne CPBs donné, des conditions adéquates de recuit permettent de faciliter et d'accélérer la réorganisation des macromolécules au sein des films. L'exposition à des températures supérieures aux températures de transition vitreuse des deux blocs et la

possible présence d'une atmosphère de solvant (développement d'interactions favorables entre les blocs des chaînes CPBs et les molécules de solvant agissant comme plastifiant) permettent d'accroître la mobilité des chaînes CPBs et de relaxer les contraintes entre chaînes. La morphologie du film évolue alors d'une phase amorphe vers une phase présentant une structure ordonnée et thermodynamiquement stable prédite par le diagramme de phase des macromolécules.

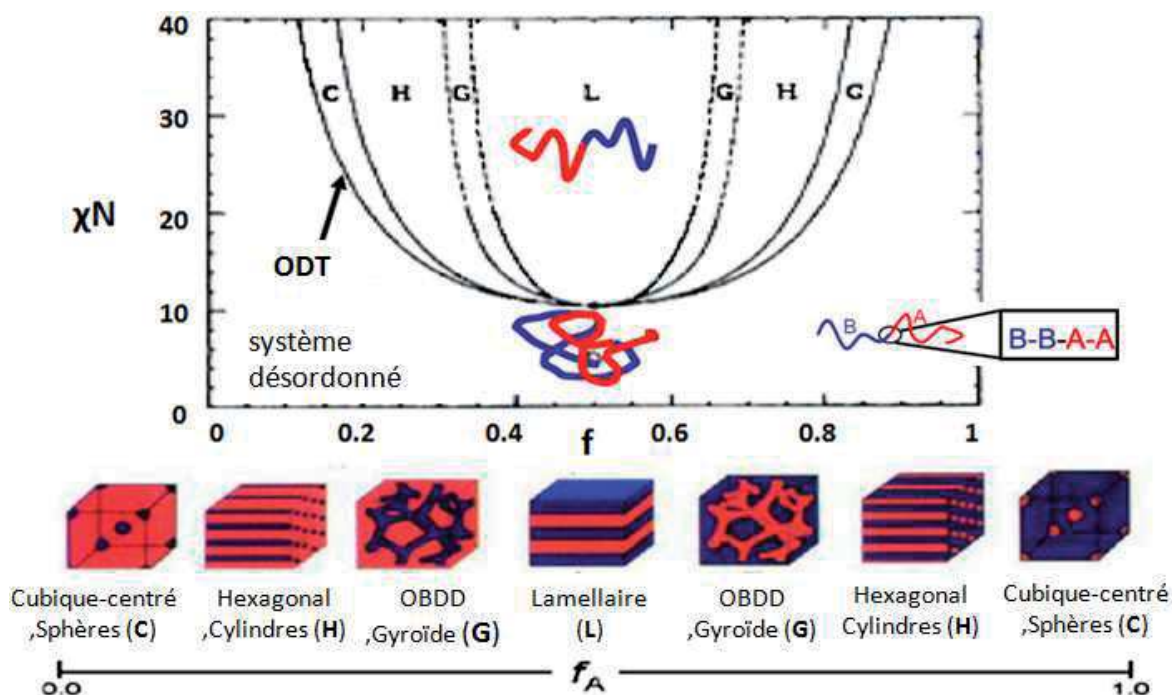


Figure IV.1: Diagramme de phase d'un copolymère dibloc (ODT : « Order-Disorder Transition », OBDD : « Ordered Bicontinuous Double Diamond »)²⁰³.

L'auto-organisation supramoléculaire de macromolécules CPBs en un film mince sur un substrat donne cependant lieu à l'apparition de défauts dans la structure, perturbant la périodicité du réseau. En particulier, dans le cas d'un réseau hexagonal de motifs sphériques ou cylindriques orientés perpendiculairement au substrat, des défauts ponctuels ou groupés formant un alignement appelé joints de grain peuvent apparaître. Ces défauts topologiques délimitent des zones régulières au sein desquelles les domaines sont parfaitement organisés (grains). La présence de ces défauts à l'échelle locale au sein des films n'est pas souhaitable en vue des applications ciblées. Cependant, un certain nombre de méthodes décrites dans la littérature permet de remédier à ce problème^{208,209, 210,211,212}.

Les détails des principaux défauts apparaissant au sein des films CPBs auto-assemblés et les techniques permettant la limitation de ces défauts sont présentés en annexe (voir Annexe.E).

I.2. Auto-assemblage de films hybrides à partir d'une encre de nanoparticules/macromolécules CPBs

A la différence des techniques de nanolithographie présentées en Chapitre I (voir partie I.1.3.b), nous privilégions dans ce chapitre une méthode consistant à réaliser l'auto-assemblage supramoléculaire des chaînes CPBs sur un substrat directement en présence des nanoparticules. Cette voie prometteuse permet l'obtention, en une seule étape, de films hybrides organisés à grande échelle et a été réalisée à de nombreuses reprises pour une grande variété de nanoparticules (TiO_2 ²¹³, Au ²¹⁴, Pd ²¹⁵, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²¹⁶, CoPt_3 ²¹⁷). Les diamètres des nanoparticules doivent cependant être inférieurs aux tailles de domaines des films (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres). Cette stratégie se distingue d'une autre méthode, non étudiée lors de nos travaux, consistant à ancrer les nanoparticules à la surface des domaines d'un film CPBs préalablement organisé²¹⁸.

I.2.1. Description de la stratégie d'organisation des nanoparticules

La stratégie d'organisation des nanoparticules retenue repose sur deux étapes distinctes. Dans un premier temps, une encre, qui consiste en une solution colloïdale homogène et stable contenant les nanoparticules et les chaînes CPBs, est préparée. Par la suite, cette encre est déposée sur un substrat au travers de différentes techniques telles que le *spin-coating*²¹⁹ ou le *dip-coating*²²⁰ puis le solvant est évaporé. Lors de cette seconde étape, l'auto-assemblage des macromolécules CPBs vient médier l'organisation des nanoparticules dans l'épaisseur du film, les nanoparticules s'incorporant sélectivement dans l'une des phases. Cette incorporation sélective est rendue possible par la modification de la surface des nanoparticules par des molécules (greffons) développant une affinité préférentielle avec les blocs des chaînes CPBs formant les domaines de la phase minoritaire des films²²¹. La vitesse d'évaporation du solvant ainsi que les conditions expérimentales (température ou atmosphère du milieu, nature du substrat²²²) influencent sensiblement l'auto-assemblage des macromolécules CPBs^{223,224,225}. L'épaisseur des films peut, quant à elle, être contrôlée au travers du paramétrage de la technique de dépôts des encres.

I.2.2. Paramètres influençant l'incorporation des nanoparticules

Au cours de notre étude, nous considérons uniquement les systèmes constitués d'un film auto-assemblé (sur un substrat) de macromolécules PA-b-PB contenant des nanoparticules de morphologie isotrope. Dans ce système, le bloc minoritaire PA constitue les domaines ciblés pour l'incorporation des nanoparticules. Des travaux de simulation de ce type de système^{226, 227,228} révèlent que le positionnement des nanoparticules (localisées dans le centre d'un domaine PA ou à l'interface PA/PB) est, en théorie, gouverné par la compétition

entre des termes entropiques et enthalpiques entrant en compte dans l'expression de l'énergie libre du système. Les contributions à l'énergie libre sont présentées en détails dans la littérature. Dans le cadre de notre étude, nous nous attachons seulement à décrire l'influence de paramètres expérimentaux tels que la modification de surface des nanoparticules (nature chimique et longueur de chaîne des greffons, densité de greffage)^{229,230,231,232} et le diamètre^{231,233} des nanoparticules.

a. Influence de la modification de surface des nanoparticules

Dans la suite de cette étude bibliographique, nous nous focalisons principalement sur le cas de la modification de surface par des greffons de nature chimique identique aux blocs des domaines formés. Dans ce cas, les greffons de PA développent des interactions plus favorables avec les blocs PA plutôt qu'avec les blocs PB de la phase majoritaire²³¹, conduisant les nanoparticules à s'incorporer préférentiellement dans les domaines de PA. Les interactions mises en jeu entre les chaînes sont issues de forces attractives (Van-der-Waals²³⁴, liaisons hydrogènes^{229,231}) mais également des forces de solvatation développées entre les chaînes des domaines et les greffons à la surface des nanoparticules.

Ces interactions vont fortement dépendre de la masse molaire des greffons et de leur densité de greffage en surface des nanoparticules. Kim *et al.*²³⁵ ont montré l'influence de ces deux paramètres sur l'incorporation de nanoparticules d'or (greffées par des chaînes de PS terminées par une fonction thiol) dans les domaines de PS d'un film de PS-b-Poly(2-vinylpyridine) (P2VP) en phase lamellaire. D'après ces auteurs, pour une densité de greffage (Σ) supérieure à une valeur critique (Σ_c), les nanoparticules greffées sont localisées au centre des domaines de PS. Inversement, pour $\Sigma < \Sigma_c$, la faible densité de greffage entraîne la localisation des nanoparticules à l'interface PS/P2VP. Σ_c et la masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n des greffons sont reliées par une relation d'échelle simple : $\Sigma_c \sim \bar{M}_n^{-0.6}$. D'après cette relation, Σ_c diminue lorsque la masse molaire des greffons augmente. D'après les auteurs de ces travaux, cette évolution s'explique par l'exacerbation de l'effet d'écrantage de la couche de greffons de PS avec l'augmentation de leur masse molaire, minimisant les interactions du cœur métallique des nanoparticules avec l'interface PS/P2VP.

b. Influence du diamètre des nanoparticules

L'influence du diamètre des nanoparticules sur leur positionnement vis-à-vis des domaines des films a été évaluée par des calculs de simulation²²⁶ dans le cas d'un système constitué d'un film de PA-b-PB en phase lamellaire et de nanoparticules sphériques greffées en surface par des chaînes de PA. Le positionnement des nanoparticules a été modélisé en fonction d'un paramètre α égal au rapport entre le volume d'une nanoparticule et le volume occupé par une chaîne CPBs. Ce dernier volume est à son tour défini comme le rapport entre le nombre d'unité monomères N_D par chaînes et le volume par unité monomère ρ_0 . Pour de faibles diamètres ($\alpha = 0,01$), les nanoparticules se positionnent majoritairement à l'interface PA/PB. Inversement, des diamètres plus élevés ($\alpha \geq 0,08$) conduisent à la

présence de nanoparticules exclusivement au centre des domaines de PA (Voir Figure IV.2). Afin de conserver une énergie libre minimale pour le système, la modification du positionnement des nanoparticules tire son origine de la compétition entre les termes entropiques associés aux nanoparticules et aux chaînes CPBs²²⁸.

Une fois décrites la nature des macromolécules CPBs retenues et la morphologie des films obtenus, nous nous positionnerons vis-à-vis de cette étude théorique en vérifiant que la valeur de α calculée pour notre système est comparable ou supérieure à 0,08.

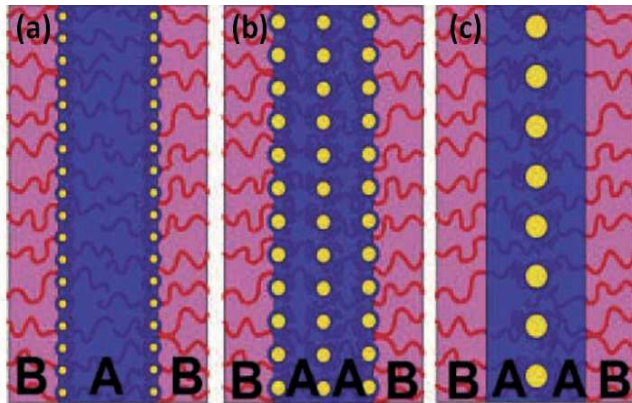


Figure IV.2: Positionnement simulé de nano-sphères (jaune) de différents rayons dans les domaines lamellaires d'un film PA-b-PB. $\alpha = 0,01$ (a), $0,02$ (b) et $0,08$ (c).²²⁶

I.2.3. Modification de la morphologie des films CPBs en présence de nanoparticules

L'incorporation de nanoparticules dans un film CPBs peut également perturber le processus d'auto-assemblage de celui-ci et modifier sa structure^{236,237}. Huh et *al.*²²⁸ ont mis en évidence, par des calculs de simulation, qu'une augmentation de la fraction volumique en nanoparticule au sein d'un film PA-b-PB (les nanoparticules présentant une interaction plus favorable avec les chaînes de PA) conduit progressivement à la ségrégation des nanoparticules puis à la perte de la morphologie organisée des films. Le diagramme présenté sur la figure IV.3 est issu de la simulation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins lors de l'auto-assemblage de molécules PA-b-PB en présence de nanoparticules cubiques (4 nm de côté) et présente l'évolution de la morphologie de ces films avec la fraction volumique en nanoparticules.

Ces résultats théoriques montrent une des principales limites de cette stratégie d'organisation : la fraction volumique accessible en nanoparticules dans les films est limitée en raison de la perturbation de leur nanostructure. Dans l'objectif de l'élaboration d'un réseau de nanoparticules magnétiques, des films hybrides comportant des domaines cylindriques de PA en structure hexagonale compacte ($0,1 < \Phi < 0,28$) ne peuvent contenir une fraction volumique en nanoparticules supérieure à 7 %. Au-delà, la ségrégation des nanoparticules hors des films est, en théorie, attendue. Dans le cadre de nos travaux, une fois la nature du système fixée (diamètre des nanoparticules, nature des chaînes CPBs et des greffons en surface), l'étude expérimentale de l'influence de ce paramètre sur la nanostructure des films hybrides s'avère essentielle.

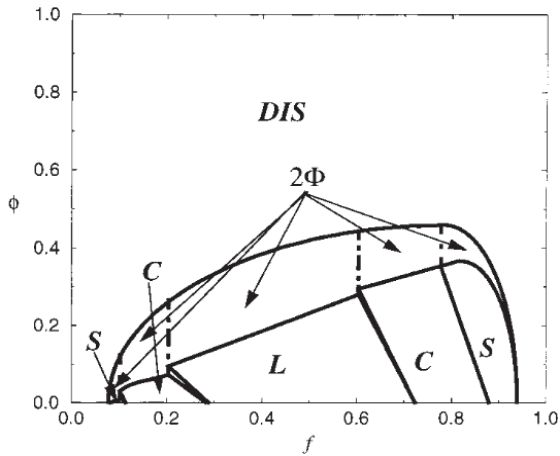


Figure IV.3: Diagramme de phase de macromolécules PA-b-PB auto-assemblées en fonction de la fraction f de PA et de la fraction volumique ϕ en nanoparticules. Phases : L = lamellaire, C = cylindrique, S = sphérique, DIS = désordonnée.²²⁸

I.3. Définition des paramètres expérimentaux pour l'organisation des nanoparticules FePt-L1₀

La densité des nanodomains et la morphologie des films hybrides sont gouvernées par la nature et les propriétés physico-chimiques des chaînes CPBs tandis que l'insertion des nanoparticules dans les domaines est liée principalement à leur propriété de surface. Au cours de cette partie, nous définirons la nature des macromolécules CPBs et des greffons utilisés ainsi que les principales modalités d'élaborations des films hybrides. Ces paramètres seront définis au regard de l'état de l'art et des travaux antérieurs réalisés par nos collaborateurs (LCPO) sur ce système.

I.3.1. Choix des macromolécules copolymères à blocs

Nous avons choisi d'étudier le cas de chaînes diblocs asymétriques de PS-b-POE, possédant une masse molaire totale $M_{w,PS-b-POE}$ égale à 43 kg.mol^{-1} ($M_{w(PS)} = 32 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_{w(POE)} = 11 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\phi_{POE} = 0,24$ et $M_w/M_n = 1,06$), manufacturées par POLYMER SOURCE, Inc. Ces macromolécules ont été retenues en raison de leur capacité à s'auto-assembler en formant un réseau hexagonal régulier de cylindres s'orientant perpendiculairement au substrat (voir figure IV.1). Le rayon des cylindres (R_{POE}) est relié à la distance inter-domaines (d) et à la fraction volumique en POE (ϕ_{POE}) par l'équation suivante²³⁸ :

$$R_{POE} = d \sqrt{\frac{\phi_{POE} \sqrt{3}}{2\pi}}$$

Dans le cas des macromolécules PS-b-POE choisies ($\phi_{POE} = 0,24$), le réseau formé présente une distance inter-domaines égale à 31,5 nm et un rayon de cylindre égal à 8,1 nm. Ces faibles dimensions lui confèrent une densité de domaines importante, de l'ordre de 10^{11} domaines par cm^2 , compatible avec l'application visée.

De façon analogue aux travaux de simulation menés par Xu et *al.*²²⁶, nous calculons, pour les chaînes de PS-b-POE retenues ($N_D = 674$, $\rho_{0 \text{ moyen}} \approx 6,89.10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$) le rapport α en fonction du diamètre des nanoparticules. Ainsi, une valeur de 0,08, permettant en théorie le positionnement des nanoparticules au centre des domaines lamellaires de PA d'un film PA-b-PB, est atteinte pour un diamètre de nanoparticules de 2,5 nm très inférieur au diamètre moyen des nanoparticules de FePt utilisées ($\varnothing = 6,4 \text{ nm}$). Cependant, à la différence de films lamellaires où la fraction volumique des domaines est proche de celle de la phase majoritaire, il est probable que, dans le cas des films PS-b-POE étudiés, la morphologie cylindrique des domaines impose de fortes contraintes sur le positionnement des nanoparticules. Il est notamment très probable que l'influence de la taille des nanoparticules soit minoritaire en comparaison de l'influence de la modification de surface des nanoparticules qui sera caractérisée en détail lors de notre étude expérimentale.

I.3.2. Estimation de la fraction massique optimale en particules dans les films

Au regard du diagramme de phase théorique établis par Huh et *al.*²²⁸ (Voir Figure IV.3), une fraction volumique de POE de 0,24 permettrait de faire varier la fraction volumique de nanoparticules ϕ jusqu'à une valeur proche de 5% sans ségrégation des nanoparticules ou modification de la morphologie des films. Dans le cas d'un film PS-b-POE d'épaisseur inférieure à 100 nm, une concentration en nanoparticule permettant de localiser une nanoparticule par domaine est obtenue pour une fraction volumique largement inférieure à 1 % ($\Phi_{NPs} \approx 0,1\%$). Dans la suite de notre étude, les concentrations en nanoparticules au sein des encres et des films seront présentées, pour des raisons pratiques, sous forme de fraction massique. La conversion est rendue possible après estimation de la densité moyenne des films PS-b-POE ($1,07 \text{ g.cm}^{-3}$) et des nanoparticules de FePt de 6,4 nm ($\approx 13 \text{ g.cm}^{-3}$). Dès lors, une fraction volumique en nanoparticules optimale de 0,1% correspond à une fraction massique de l'ordre de 1 à 2%. Lors de notre étude expérimentale, nous ferons ainsi varier la fraction massique en nanoparticules dans les films autour de cette valeur théorique.

I.3.3. Choix des greffons en surface des nanoparticules FePt-L1₀

L'insertion des nanoparticules FePt-L1₀ au sein des domaines de POE est favorisée par le greffage de chaînes de POE à la surface des nanoparticules, la nature chimique identique des greffons et des blocs CPBs des domaines leur assurant une bonne affinité. Le greffage des chaînes de POE est assuré par la présence d'un point d'ancrage avec les atomes de surface des nanoparticules de FePt. L'état de surface des nanoparticules obtenues à l'issue des recuits dans des écorces de MgO a été caractérisé précédemment par XPS (voir chapitre III, II.2.2.c) et révèle une fraction très élevée d'atomes de platine en surface ($\approx 80\%$ des atomes de surface). Afin de réaliser le greffage covalent et en forte densité des chaînes de POE à la surface des nanoparticules, des chaînes polymères de POE monofonctionnalisées

par des fonctions thiols (SH) ont été retenues (macromolécules de poly(éthylène glycol) méthyléther thiol). Les fonctions thiols des chaînes polymères sont connues pour former des liaisons covalentes avec les atomes de platine de surface²³⁹. Nous nous restreindrons à présenter les résultats obtenus à l'issue du greffage de chaînes de POE de faible poids moléculaire ($M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). Ce choix a été motivé par le fait que, pour des greffons de POE-thiol similaires ($M_w = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$), Murray et *al.*²⁴⁰ ont mesuré une valeur élevée de densité de greffage ($\approx 2,9 \text{ molécules/nm}^2$), favorisant ainsi les interactions avec les blocs de POE des domaines. Par ailleurs, compte tenu du faible écart entre le rayon des domaines de POE ($\approx 8 \text{ nm}$) et le diamètre des nanoparticules, le greffage de chaînes de POE de faible masse molaire (rayon de giration peu élevé) a été préféré afin de minimiser l'encombrement stérique et par conséquent l'énergie libre du système.

I.3.4. Conditions d'élaboration des films hybrides

L'épaisseur des films CPBs²¹⁹ et les conditions de recuit^{223,224,225} sont des paramètres présentant une forte influence sur la morphologie finale des films de PS-b-POE. Les travaux réalisés par nos collaborateurs (Aissou et *al.*²⁰⁰, LCPO) décrivent les phénomènes sous-jacents dépendant de ces différents paramètres et démontrent la faisabilité de films composés de macromolécules PS-b-POE seules. Les différents paramètres du protocole d'élaboration des films permettant d'aboutir à un réseau hexagonal compact de cylindres de POE orientés perpendiculairement au substrat ont notamment été identifiés²⁰⁰.

Durant notre étude, les mêmes conditions de dépôt des encres (dépôt à la tournette sur un substrat en silicium) à température contrôlée (25°C) et sous atmosphère de solvant (eau+toluène) seront employées. Le dépôt des encres à la tournette (*spin-coating*) a été retenu car cette technique permet un contrôle précis de l'épaisseur finale des films. Le maintien de la température lors du recuit à 25°C permet de limiter la condensation de la vapeur d'eau sur le film lors du recuit tandis que la présence d'une atmosphère de solvants accroît la mobilité des chaînes CPBs et facilite ainsi leur réorganisation (Voir Chapitre IV, partie I.1). Ces paramètres seront décrits plus en détails lors de la partie expérimentale.

I.3.5. Bilan des paramètres expérimentaux retenus

Les travaux parus dans la littérature montrent que les macromolécules de PS-b-POE choisies forment après auto-assemblage un réseau hexagonal de cylindres perpendiculaires au substrat. La faible distance entre domaine de POE (31,5 nm) est à l'origine d'une densité surfacique de domaines élevée ($\approx 10^{11} \text{ domaines.cm}^{-2}$). Dans le cadre de la stratégie d'organisation retenue, l'incorporation des nanoparticules FePt au sein des domaines de POE est, en théorie, favorisée par le greffage de ligands POE₂₀₀₀-thiol présentant des interactions favorables avec les blocs de POE des domaines. La faible masse molaire des greffons utilisés limite l'encombrement stérique des nanoparticules vis-à-vis des domaines tandis que la forte valeur de densité de greffage attendue est favorable à une incorporation

des nanoparticules dans les domaines de POE. Enfin, les paramètres d'élaboration des films tels que la vitesse de *spin-coating* et les conditions de recuit (identiques à celles de travaux antérieurs²⁰⁰) s'avéreront déterminants pour le contrôle de l'épaisseur et de l'auto-assemblage des films. Cependant, la présence de nanoparticules au sein des films est sujette à modifier leur morphologie. En conséquence, les fractions volumiques en nanoparticules seront ajustées au cours de notre étude expérimentale afin d'éviter la ségrégation des nanoparticules de FePt ($\Phi_{\text{FePt}} \ll 5\%$) et d'atteindre une concentration optimale en nanoparticules (une nanoparticule/domaine pour une fraction massique de l'ordre de 1-2%).

II. Localisation de nanoparticules FePt-L1₀ au sein de la phase cylindrique de films minces de PS-b-POE

L'étude bibliographique réalisée précédemment nous a permis d'établir une méthodologie en vue de l'organisation sur un substrat des nanoparticules FePt-L1₀. Cette méthode s'articule en deux étapes : une première étape consistant à formuler une encre composée des nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface par des ligands POE₂₀₀₀-thiol et des macromolécules de PS-b-POE dispersées dans un solvant ; une seconde étape consistant en la formation d'un film mince par *spin-coating*, une fois l'encre déposée sur un substrat. L'organisation en domaines périodiques des macromolécules CPBs est ensuite favorisée sous atmosphère de solvant et pour une température contrôlée (Voir figure IV.4). Lors de cette étude expérimentale, une première partie sera consacrée à l'élaboration et la caractérisation des encres. Dans une seconde partie, des films hybrides seront réalisés suivant la méthodologie présentée précédemment. L'incorporation des nanoparticules dans les domaines de POE ainsi que la morphologie et la topographie des films seront caractérisées en fonction de la fraction massique en nanoparticules dans les encres.

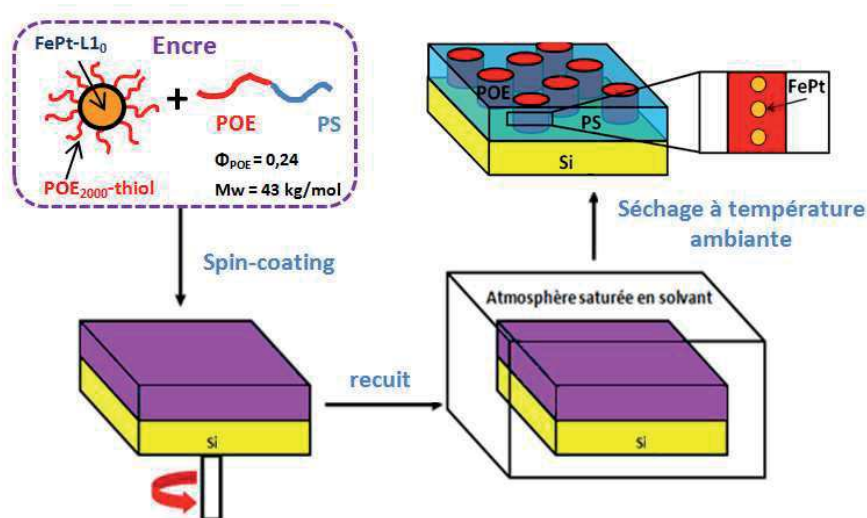


Figure IV.4: Schéma des différentes étapes de la stratégie d'élaboration de films hybrides organisés sur un substrat.

II.1. Formulation des encres magnétiques

La formulation d'une encre contenant les nanoparticules de FePt modifiées en surface et les macromolécules PS-b-POE constitue une étape incontournable en vue de l'obtention de films minces hybrides nanostructurés. Conformément à la méthodologie détaillée précédemment, nous réaliserons tout d'abord la modification de surface des nanoparticules FePt-L1₀ avant de les disperser dans une solution contenant les chaînes de PS-b-POE.

II.1.1. Modification de surface des nanoparticules FePt-L1₀

Au cours du chapitre précédent, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des dispersions de nanoparticules FePt-L1₀ à l'issue d'un recuit en écorce de MgO suivi d'une étape de dissolution lente des écorces à pH acide. Dans cette partie, compte tenu du caractère hydrophile des molécules de POE à greffer, la modification de surface des nanoparticules est réalisée directement en phase aqueuse simultanément à la dissolution des écorces de MgO.

a. Protocole de greffage des chaînes POE₂₀₀₀-thiol

Le protocole de modification de surface des nanoparticules FePt-L1₀ par des chaînes de POE ($M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) présentant un groupement thiol terminal est le suivant:

Protocole IV.1. Greffage de chaînes de POE₂₀₀₀-thiol en surface des nanoparticules FePt -L1₀

Matériel : Acide chlorhydrique (Normapur, 37%), tetrahydrofurane THF (Aldrich, 99,9 %), Poly(éthylène glycol) méthyléther thiol (Aldrich, $M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, >95%), tubes de centrifugation de 30 ml (Thermo-Fisher, tubes en PPCO à fond rond).

Protocole expérimental : Une masse de 40 mg d'une poudre commerciale de POE₂₀₀₀-thiol est dissoute dans un volume de 5 ml d'une solution acide à 0,5 M de HCl. Une fois la solution aqueuse de POE obtenue, une masse de 20 mg d'une poudre de nanoparticules FePt-L1₀@MgO récupérée après recuit y est ajoutée. Le mélange est homogénéisé puis laissé sous agitation mécanique modérée durant 12 heures. Cette solution est ensuite lavée une première fois dans le THF (ajout d'un volume de 40 ml) par centrifugation (14000 rpm, 1 heure). Le THF, solvant moins polaire que l'eau, a été ajouté afin de réduire légèrement la polarité du milieu et de déstabiliser les nanoparticules. Une centrifugation à vitesse élevée durant une heure est alors nécessaire afin de faire sédimenter les nanoparticules. Le surnageant est écarté et le précipité est redispersé après ajout d'un volume de 10 ml d'eau contenant 3 mg de POE₂₀₀₀-thiol. Le pH de la solution a été ajusté au préalable à une valeur de pH = 6,5 afin de favoriser le greffage des chaînes de POE, la fonction thiol terminale des chaînes étant davantage nucléophile à pH neutre. Ce cycle de lavage est répété deux fois sans que les redispersions dans l'eau ne nécessitent pas l'ajout de chaînes courtes de POE.

A l'issue de ces étapes de lavage, une dispersion stable de couleur noire de nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface par le POE₂₀₀₀-thiol dans l'eau est obtenue. La concentration en nanoparticules modifiées en surface est estimée à 1 mg/ml ($\approx 7.10^{14}$ nanoparticules/ml). D'un point de vue macroscopique, la dispersion colloïdale ne montre pas de signe d'instabilité (floculation, sédimentation) même après plusieurs jours. La stabilité colloïdale des nanoparticules modifiées en surface sera caractérisée ultérieurement.

b. Caractérisation du greffage par spectroscopie DRIFT

Afin de valider qualitativement le greffage de surface des nanoparticules, celles-ci ont été caractérisées par spectroscopie DRIFT. Comparativement, des mesures analogues sont réalisées sur un échantillon contenant uniquement des molécules de POE₂₀₀₀-thiol dispersées dans le KBr. Les spectres mesurés sont présentés sur la figure IV.5.

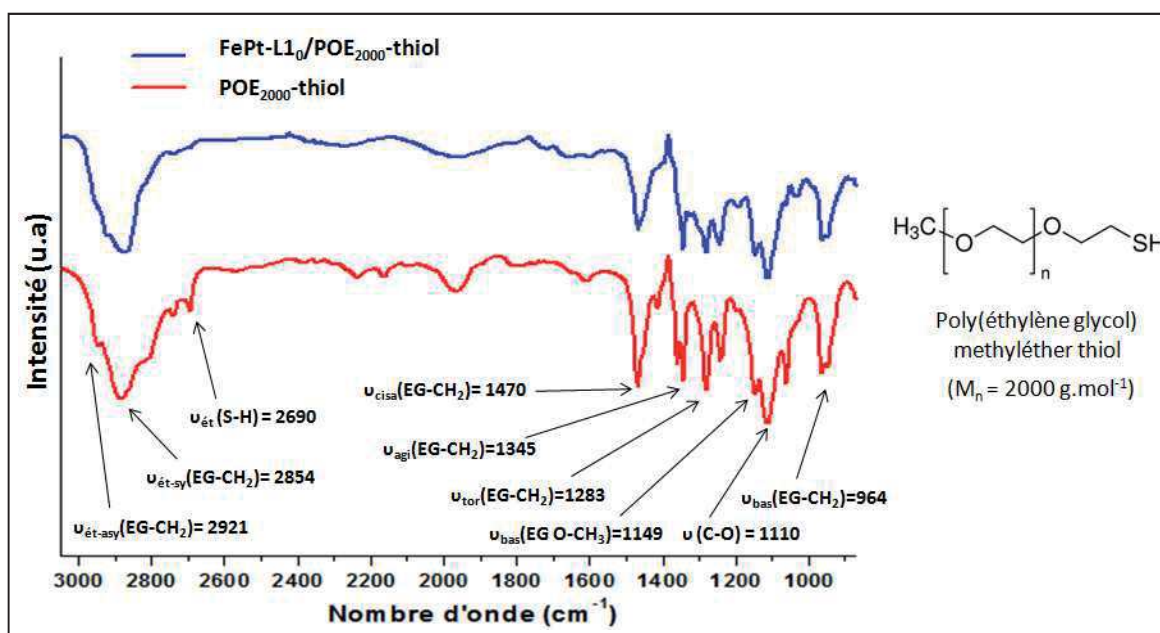


Figure IV.5: Spectres (DRIFT) du POE₂₀₀₀-thiol pur et de nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface par des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol (EG : unité monomère d'éthylène glycol).

Les étapes de lavage successives présentées précédemment ont permis d'éliminer les molécules de POE₂₀₀₀-thiol libres en solution et ainsi seul le signal correspondant aux molécules de POE₂₀₀₀-thiol greffées en surface est mesuré. A l'issue de la dernière centrifugation, les nanoparticules modifiées sont séchées à l'étuve (30 minutes, 90°C) puis la poudre obtenue après broyage est mélangée à une poudre de KBr pure (3% en masse).

Tout comme sur le spectre des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol seules, le spectre relatif au système FePt-L1₀/POE₂₀₀₀-thiol laisse apparaître les bandes associées aux différents modes de vibration des groupements CH₂ présents sur les unités monomères des chaînes de POE. L'observation de ces bandes après lavage confirme le greffage des chaînes POE₂₀₀₀-thiol en surface des nanoparticules. Parmi ces bandes, nous identifions notamment les modes

d'étirement symétrique (2854 cm^{-1}) et antisymétrique (2921 cm^{-1}), de cisaillement (1470 cm^{-1}), d'agitation hors plan (1345 cm^{-1}), de torsion (1283 et 1249 cm^{-1}) et de bascule (964 cm^{-1}) des groupements CH_2 ²⁴¹. Par ailleurs, la bande fine et peu intense localisée à 2690 cm^{-1} sur le spectre des chaînes de POE seules est associée à l'étirement de la liaison S-H des groupements thiol. La disparition de cette bande sur le spectre FePt-L1₀/POE₂₀₀₀-thiol confirme le greffage des chaînes de POE en surface des nanoparticules.

c. Détermination de la densité de greffage en surface des nanoparticules FePt-L1₀

La densité de greffage des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol a été déterminée par dosage spectrophotométrique après réaction des chaînes de POE-thiol avec le DTNB (5,5'-Dithio-bis-(acide 2-nitrobenzoïque)), également appelé réactif d'Ellman²⁴² (voir figure IV.6). Au cours de ce dosage, les nanoparticules de FePt modifiées en surface par le POE₂₀₀₀-thiol dans l'eau sont mises en présence avec un agent réducteur, le borohydrure de sodium (NaBH_4), afin de rompre les liaisons covalentes Platine-Soufre et de désorber l'intégralité des greffons. Une fois les nanoparticules écartées, le DTNB réagit par le biais d'une réaction d'échange avec les groupements thiol des chaînes de POE en solution pour reformer une liaison disulfure et libérer une molécule de TNB (2-nitro-5-thio- acide benzoïque). En milieu basique (pH = 8), le TNB présente une bande d'absorption dans le visible ($\lambda = 412\text{ nm}$) permettant son dosage qui, après construction d'une droite d'étalonnage, permet de déterminer la concentration en chaîne de POE₂₀₀₀-thiol dans la solution. Les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide du spectromètre UV-visible UV-1800 SHIMADZU dans des cuves (PLASTIBRAND) de 1 ml de volume et de 1cm de trajet optique.

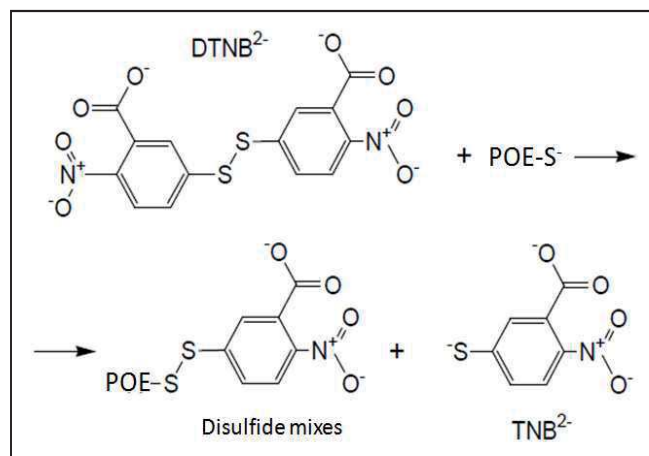


Figure IV.6: Réaction d'échange mise en jeu entre le groupement thiol du POE₂₀₀₀-thiol et la liaison disulfure du DTNB, à pH = 8.

A l'issue du dosage, nous mesurons une densité de greffage de $2,6 \pm 0,6\text{ molécules.nm}^{-2}$. Cette densité est inférieure, mais proche, à celle déterminée dans la littérature pour des chaînes de POE-thiol de masse molaire égale à 5000 g.mol^{-1} ($2,86\text{ molécules.nm}^{-2}$)²⁴⁰. Une telle différence entre ces valeurs peut être attribuée au fait que seulement 80% des atomes de surface des nanoparticules de FePt-L1₀ sont constitués de platine (d'après les mesures d'XPS, voir Chapitre III, II.2.2), diminuant la densité des points d'ancrage des greffons en surface des nanoparticules.

d. Observation au MET des nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface

Les nanoparticules modifiées en surface à l'issue du protocole IV.1, ont ensuite été observées au MET. Les clichés obtenus indiquent l'absence d'agrégats de nanoparticules (à l'échelle de quelques dizaines de nanoparticules) sur les grilles de microscopie après modification de surface et redispersion dans l'eau (voir figure IV.7.b). La comparaison des clichés des nanoparticules de FePt-L1₀ greffées par des ligands AO/HDT (voir figure IV.7.a) et par des molécules de POE₂₀₀₀-thiol seules (voir figure IV.7.b) montrent un accroissement des distances interparticulaires sur les grilles de MET.

Des mesures statistiques réalisées à l'aide du logiciel ImageJ (100 mesures dans chaque cas) confirment l'évolution de la distance interparticulaire, passant de $3,0 \pm 0,4$ nm (OA/HDT) à $7,0 \pm 1,3$ nm (POE₂₀₀₀-thiol). Pour des conditions de séchage identiques, une telle différence peut provenir à la fois d'une différence de vitesse d'évaporation des solvants (le chloroforme, plus volatil que l'eau, s'évapore plus rapidement), d'une différence de nature chimique des ligands (modification des interactions développées) et d'une différence de masse molaire des greffons²³² (augmentation du rayon de giration et de la répulsion stérique avec leur masse molaire).

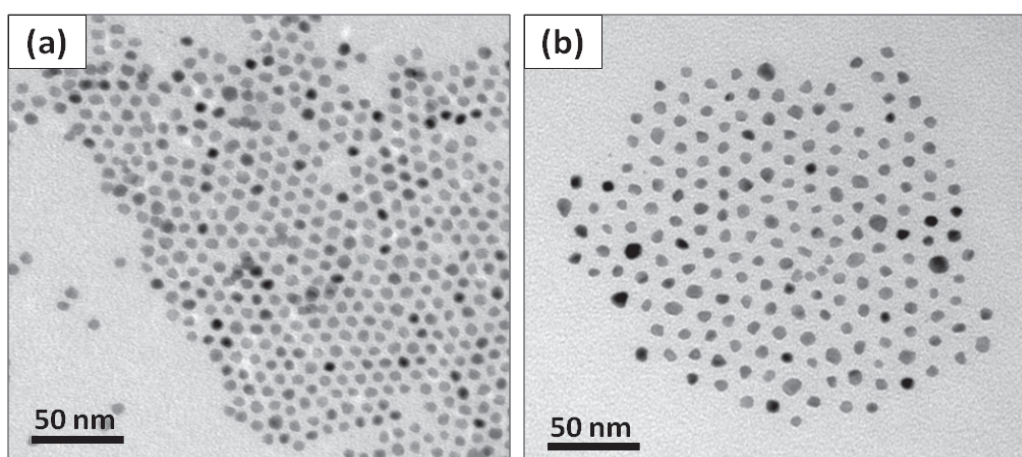


Figure IV.7: Clichés de MET de nanoparticules FePt-L1₀ après greffage de ligands AO/HDT dans le chloroforme (a) et après greffage de chaînes de POE₂₀₀₀-thiol dans l'eau (b).

II.1.2. Stabilisation colloïdale des nanoparticules en présence de macromolécules PS-b-POE

a. Protocole de formulation des encres

Le protocole de formulation des encres contenant les nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface et les macromolécules de PS-b-POE est le suivant :

Protocole IV.2. Formulation des encres magnétiques FePt-POE₂₀₀₀-thiol/PS-b-POE

Matériel : Tetrahydrofurane THF (Aldrich, 99,9 %), poudre de PS-b-POE (POLYMER SOURCE. Inc, M_w du PS = 32 kg.mol⁻¹, M_w du POE = 11 kg.mol⁻¹, ϕ_{POE} = 0,24 et Mw/Mn = 1,06), membrane en PTFE (Sartorius Stedim Biotech, porosité \approx 0,2 μ m).

Protocole expérimental : Les nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface par des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol ont été dispersées dans le THF après centrifugation. Les concentrations en nanoparticules demeurent identiques. Pour un volume de THF égal à 1 ml, 20 mg de poudre pure de macromolécules de PS-b-POE ont été ajoutés puis dissout par agitation mécanique ainsi qu'au moyen d'ultrasons. La solution est maintenue sous agitation mécanique durant 24 heures puis filtrée au travers d'une membrane en PTFE (présentant un diamètre moyen de pores de 0,2 μ m). Cette dernière étape de filtration est nécessaire afin d'éliminer les impuretés issues du milieu extérieur (poussières) et les pelotes (très minoritaires) de chaînes CPBs seules formées lors de l'étape d'agitation mécanique. Ces impuretés et ces pelotes peuvent être à l'origine des perturbations au sein de la structure des films hybrides lors de leur assemblage.

Compte tenu du taux de greffage des chaînes de POE et de la masse de PS-b-POE introduit, les encres formulées par ce protocole présentent une fraction massique en nanoparticules de 6,6 %. Lors de la formulation de l'encre, l'ajustement du volume de la dispersion de nanoparticules FePt-L1₀ ajoutée permet de modifier cette fraction massique.

b. Caractérisation de la stabilité colloïdale des encres par granulométrie DLS

La stabilité colloïdale des dispersions de nanoparticules FePt-L1₀ a été étudiée par granulométrie DLS après modification de surface et après formulation des encres. Le paramétrage de l'appareil et les principales conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau IV.1. Les différentes dispersions de nanoparticules analysées ont été placées dans un bain à ultra-sons durant 5 minutes avant mesure.

Les valeurs peu élevées des diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules après modification de surface ($\Phi_{\text{hydro-volume}} \approx 24$ nm) et après dispersion au sein des encres ($\Phi_{\text{hydro-volume}} \approx 17$ nm) confirment la stabilité colloïdale des nanoparticules dans ces deux cas (voir figure IV.8). La nature monomodale des distributions de diamètres mesurés confirme l'absence d'agrégats de grande dimension de nanoparticules en solution.

Cependant, les diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules mesurés sont supérieurs à ceux des nanoparticules de FePt- γ initiales ($\Phi_{\text{hydro-volume}} \approx 10$ nm), pour un diamètre MET de nanoparticules analogue proche de 6 nm. Un tel accroissement peut trouver son origine dans l'agrégation très locale des nanoparticules en solution à l'issue de l'étape de redispersion et de formulation des encres. Compte tenu du diamètre d'une nanoparticule seule, ces agrégats ne seraient constitués que d'un nombre très restreint de nanoparticules. L'accroissement de leurs diamètres hydrodynamiques peut également s'expliquer par une augmentation des dimensions de la sphère de solvation autour de chaque nanoparticule en raison du greffage de chaînes de POE₂₀₀₀-thiol de masse molaire supérieure à celle des ligands OA/OAm greffés initialement. Notons que l'eau et le THF sont tous deux de bons solvants pour les molécules de POE₂₀₀₀-thiol ce qui favorise l'adoption d'une conformation davantage étirée par les chaînes de POE en surface des nanoparticules.

Tableau IV.1: Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules FePt-L1₀.

Paramètres de mesures	nanoparticules FePt/POE ₂₀₀₀ -thiol	encres
Solvant	Chloroforme	Tetrahydrofurane
Indice de réfraction du solvant (20°C)	n = 1,45	n = 1,41
Viscosité dynamique du solvant (20°C)	v = 0,569 mPa.s	v = 0,55 mPa.s
Indice de réfraction des nanoparticules	n = 0,999 + 0,0001 i *	n = 0,999 + 0,0001 i *
Intervalle de temps	6,0 μs	5,0 μs
Nombre de canaux	120	100
Mode d'analyse	Méthode des cumulants ¹⁶⁰	
Nombre d'acquisition	20	
Temps par acquisition	30 secondes	
Température	20°C	
Position du miroir	basse	
Longueur d'onde du LASER	λ = 657 nm	

*En raison de la présence abondante d'atome de platine en surface (XPS), l'indice de réfraction des nanoparticules lors de l'étude est égal à celui du platine.

Enfin, nous avons mené l'étude cinétique de la stabilité des nanoparticules après modification de leur surface et formulation des encres. Des mesures ont ainsi été réalisées à intervalles de temps régulier, sur une durée de 24 heures et selon les mêmes paramétrages que ceux décrits dans le tableau IV.1. Sur l'intégralité de cet intervalle de mesure, les diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules évoluent peu passant de 24 nm à 28 nm pour les nanoparticules modifiées en surface et de 17 nm à 24 nm pour les encres.

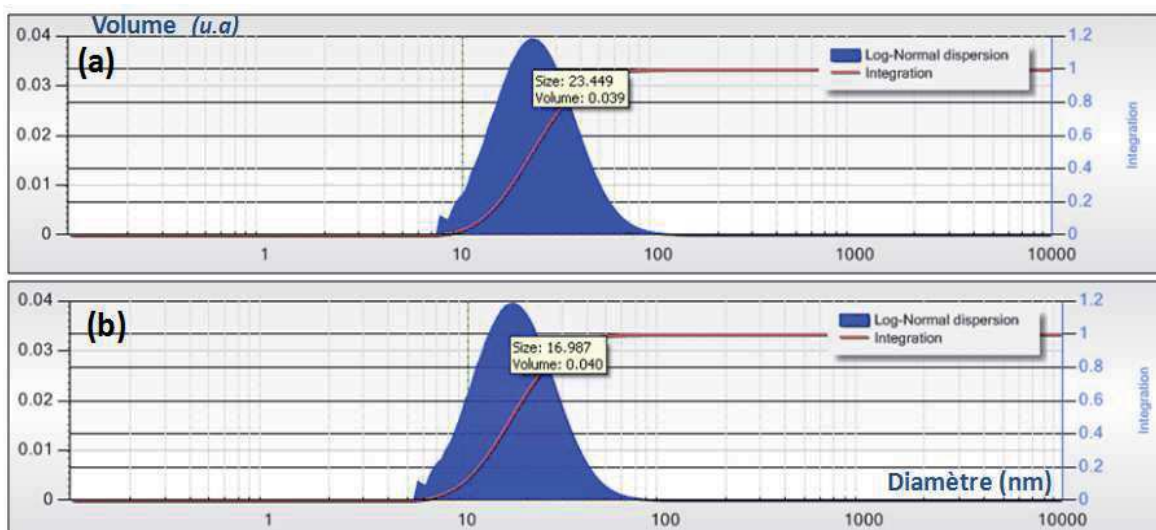


Figure IV.8: Distributions des diamètres hydrodynamiques des nanoparticules de FePt mesurées par granulométrie DLS (a) dans l'eau après modification de surface par le POE₂₀₀₀-thiol et (b) après formulation des encres dans le THF.

II.1.3. Conclusion

Le protocole de modification de surface des nanoparticules FePt-L1₀ a permis d'atteindre une densité de greffage en chaînes de POE₂₀₀₀-thiol égale à $2,6 \pm 0,6$ molécules.nm⁻² qui s'approche des valeurs déterminées dans la littérature. Ce greffage est confirmé par l'auto-organisation des nanoparticules de FePt-L1₀ une fois modifiées en surface. Cette modification de surface confère aux nanoparticules dispersées au sein des encres une bonne stabilité colloïdale sur une échelle de temps de 24 heures. Cependant, les valeurs plus élevées des diamètres hydrodynamiques moyens mesurés en comparaison des nanoparticules de FePt-γ initiales laissent présager la présence d'agrégats de nanoparticules de petites tailles en solution. Néanmoins, le greffage avéré des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol et l'absence de larges agrégats de nanoparticules dans les encres permettent d'entreprendre l'élaboration de films hybrides nanostructurés sur un substrat.

II.2. Essais préliminaires d'organisation de nanoparticules FePt-L1₀ au sein de films PS-b-POE

Au cours de cette partie, nous présenterons une première approche de la stratégie d'organisation des nanoparticules et chercherons à valider l'incorporation des nanoparticules dans les domaines de POE. Par la suite, nous caractériserons l'évolution de la morphologie et de topographie des films en fonction de la fraction massique en nanoparticules contenues dans les encres.

II.2.1. Elaboration des films hybrides FePt-L1₀/PS-b-POE

Les principaux paramètres et le mode opératoire de ce protocole d'élaboration des films hybrides, mis en place en collaboration avec le LCPO, sont résumés ci-dessous :

Protocole IV.3. Elaboration des films hybrides FePt/PS-b-POE sur un substrat de silicium

Matériel : Substrat en silicium (100), toluène (Aldrich, 99%).

Protocole expérimental : Un volume de 100 μL d'encre obtenue précédemment a tout d'abord été déposé sur un substrat de silicium (100), présentant une surface d'oxyde natif, préalablement nettoyé à l'éthanol puis à l'acétone. Le film mince est ensuite formé par spin-coating durant 30 secondes. L'épaisseur du film obtenu est contrôlable en ajustant la vitesse de rotation du

substrat lors du spin-coating. Une vitesse de 4000 tours/min et une accélération de 5000 permettent d'obtenir un film mince et uniforme de 55 nm d'épaisseur (mesurée au profilomètre)²⁰⁰. L'organisation des films selon un réseau hexagonal de cylindres orientés perpendiculairement au substrat est alors réalisée lors d'un recuit à 25°C, durant 2 heures, sous une atmosphère de vapeur de solvant (eau + toluène). Ce recuit a lieu dans un dessiccateur dans lequel sont placés deux béciers de 10 ml, l'un contenant 1 ml de toluène et l'autre contenant 1 ml d'eau. Ce dessiccateur est lui même placé dans une étuve à 30°C.

Lors du recuit, les molécules de toluène et d'eau présentes dans l'atmosphère interagissent respectivement avec les blocs de PS et de POE des chaînes de PS-b-POE. Ces interactions favorables accroissent la mobilité des chaînes et facilitent le processus d'auto-organisation des macromolécules^{223,224,225}. La présence d'un réservoir d'eau, ajoutée à celle du toluène, permet d'augmenter l'humidité relative au sein du dessiccateur de 40 % à 90 %.

II.2.2. Caractérisation des films hybrides FePt-L1₀/PS-b-POE

a. Observation microscopique (MET) des films hybrides

Afin de valider la localisation des nanoparticules au sein des domaines de POE, les films mis en forme précédemment sont observés au MET. L'observation directe au MET est possible en raison de la faible épaisseur des films (≈ 55 nm d'après des mesures réalisées au profilomètre) mais nécessite leur décrochage du substrat et leur dépôt sur une grille de microscopie (grille Cu/C).

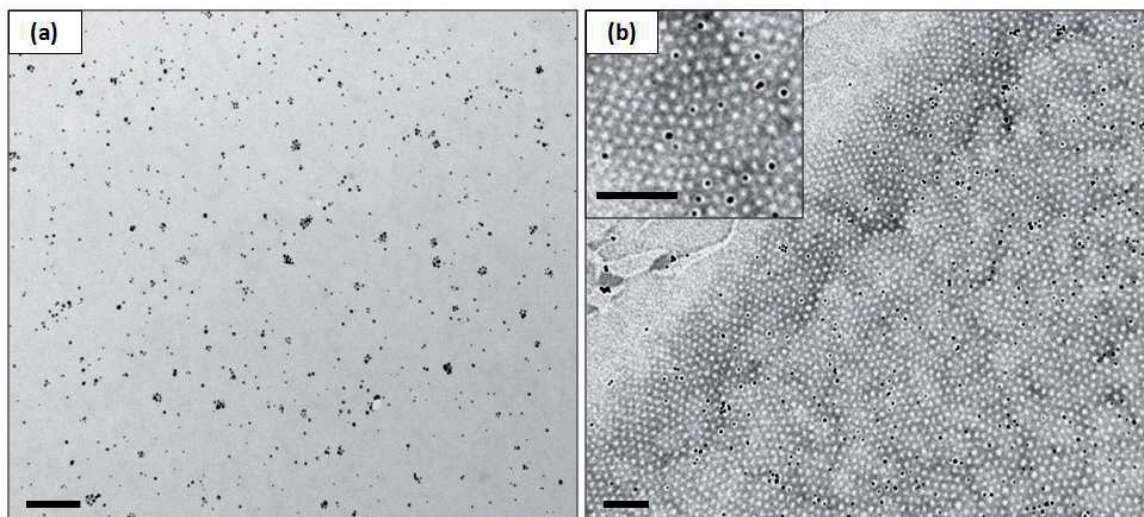


Figure IV.9: Clichés de MET de films hybrides FePt-L1₀/PS-b-POE obtenus avant (a) et après (b) recuit pour une fraction massique en nanoparticules de 1,1 % (barres d'échelle = 200 nm).

Afin de simplifier cette étape de décrochage, leur protocole d'élaboration a été modifié. Une couche mince sacrificielle à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) de sodium (PEDOT:PSS) est préalablement déposée sur la surface du substrat de

silicium puis recuite à 140°C durant 1 heure. Les étapes du protocole précédent sont ensuite réalisées sans modification particulière. La bonne mouillabilité des chaînes de PS-*b*-POE sur la couche de PEDOT:PSS ne modifie pas l'épaisseur et la structure finale des films. Une fois le recuit réalisé, le substrat est plongé dans un béccher contenant de l'eau afin de dissoudre la couche sacrificielle de PEDOT:PSS permettant la libération du film. Enfin, une fois remonté au niveau de l'interface air/eau, celui-ci est collecté sur une grille de microscopie.

Les clichés de MET des films hybrides avant recuit montrent l'absence d'organisation des films. En revanche, les nanoparticules FePt-L1₀, isolées ou sous la forme d'agrégats de faibles dimensions, sont discernables et semblent dispersées de manière homogène au sein des films (voir figure IV.9.a). A la suite du recuit, nous observons les domaines cylindriques de POE orientés perpendiculairement au substrat apparaissant sur les clichés de MET sous la forme de zones circulaires de contraste plus clair (voir figure IV.9.b). Cette morphologie est observée sur la majorité de la surface des films à l'exception de leurs extrémités en raison des effets de bords perturbant leur organisation. Cette désorganisation se traduit par l'absence de domaines distincts comme cela est visible sur la figure IV.9.b. La différence de densité entre les blocs de POE et de PS des films permet d'observer les domaines cylindriques de POE en l'absence d'un procédé supplémentaire de coloration. Les distances inter-domaines ($\approx 30,5 \pm 2,2$ nm) ainsi que les largeurs de domaines ($\approx 10,7 \pm 1,5$ nm) mesurées sont proches de celles annoncées^{200,238} et induisent une densité de domaines de POE de l'ordre de $7,4 \cdot 10^{10}$ domaines.cm⁻² au sein des films.

Enfin, nous observons sur les clichés de MET que les nanoparticules de FePt-L1₀ se positionnent exclusivement dans les domaines de POE après recuit et sont exclues de la phase majoritaire de PS (voir figure IV.9.b). Un tel positionnement a été permis par les interactions beaucoup plus favorables des chaînes de POE₂₀₀₀-thiol greffées en surface des nanoparticules avec les blocs de POE des domaines en comparaison des blocs de PS. Cependant, les nanoparticules de FePt-L1₀ n'occupent qu'une fraction des domaines présents et l'optimisation du taux d'occupation des domaines nécessite une augmentation de la fraction massique en nanoparticules dans les encres.

La fraction massique en nanoparticules contenue initialement dans les encres a alors été modifiée et varie entre 0,5 et 6,6 %. L'augmentation de cette fraction massique se traduit logiquement par une augmentation de la concentration en nanoparticules observées au MET dans les films hybrides (voir figure IV.10.b-e). Des fractions de nanoparticules égales à 0,5 et 1,1 % conduisent à la présence d'une majorité de nanoparticules FePt-L1₀ isolées au sein des films (faibles agrégation) et positionnées au centre des domaines de POE ou à l'interface PS/POE (sous réserve des limites de résolution et de contraste du microscope).

Ces clichés révèlent également la présence d'un nombre important d'agrégats de nanoparticules positionnés aux frontières de plusieurs domaines. Il est probable que ces agrégats, ne comportant en majorité que quelques nanoparticules, se soient formés lors des étapes de formulation des encres expliquant ainsi les valeurs de diamètre hydrodynamique mesurées supérieures à celles mesurées sur les nanoparticules FePt- γ initiales. Il est également possible que ces agrégats se soient formés lors du recuit des films. Au cours de cette étape, la réorganisation des macromolécules a lieu par diffusion des chaînes CPBs sous

atmosphère de solvant. Une cinétique de formation des domaines de POE supérieure à la mobilité des nanoparticules empêcherait leur incorporation dans les domaines laissant les nanoparticules localisées au sein de la phase majoritaire de PS. En raison de la présence de macromolécules de POE greffées à leurs surfaces, les interactions entre nanoparticules sont bien plus favorables que les interactions entre les nanoparticules et les blocs de PS ce qui expliquerait la formation d'agrégats de nanoparticules.

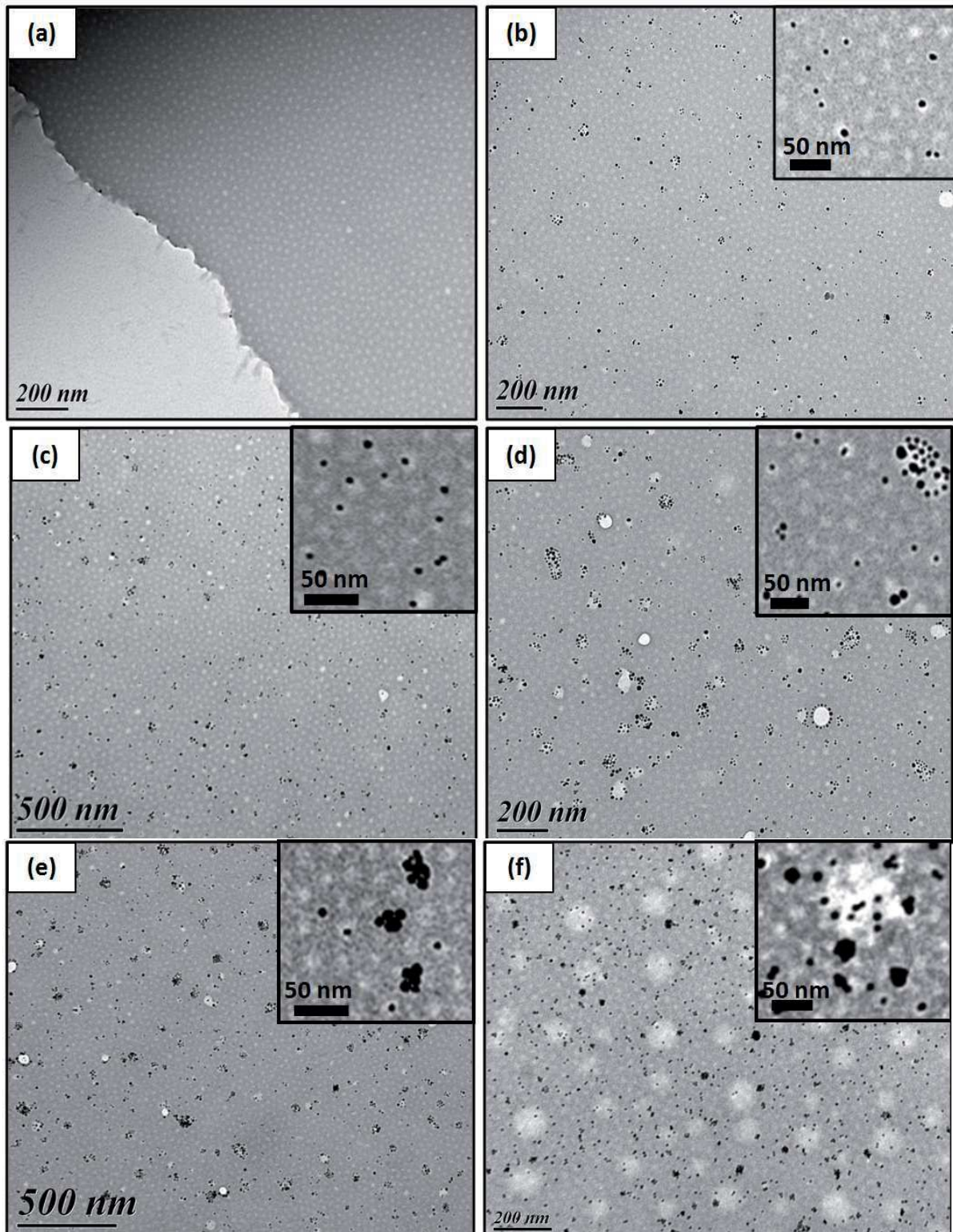


Figure IV.10: Clichés de MET de films PS-b-POE seuls (a) et contenant une fraction massique en nanoparticules FePt-L1₀ égale à (b) 0,5 %, (c) 1,1 %, (d) 2,2 %, (e) 4,4 % et (f) 6,6 %.

La présence de ces agrégats est à son tour à l'origine de défauts locaux au sein du réseau hexagonal des cylindres de POE. Dans ce sens, des fractions massiques en nanoparticules supérieures à 2,2 % génèrent une augmentation importante du nombre d'agrégats et donc des défauts au sein des films. Pour une fraction en nanoparticules de 6,6%, ce désordre est probablement à l'origine de l'inhomogénéité de l'épaisseur des films observable en termes de différence de contraste importante entre les zones épaisses (sombres) et plus fines (claires) (voir figure IV.10.f).

b. Caractérisation des films hybrides en AFM

Les clichés de MET des films hybrides obtenus précédemment ont confirmé l'insertion d'une fraction des nanoparticules FePt-L1₀ au sein des domaines de POE. Cependant, de nombreux domaines de POE demeurent vides car les nanoparticules sont mal distribuées en raison de leur agrégation. Une augmentation du taux de nanoparticules dans les encres accroît le nombre de ces agrégats de nanoparticules. L'évolution du contraste des films observé au MET semblent révéler l'apparition de défauts dans le réseau hexagonal des domaines de POE mais également des irrégularités dans l'épaisseur du film. Afin de confirmer l'influence de la fraction massique en nanoparticules sur l'épaisseur des films ainsi que sur l'organisation et les largeurs entre domaines de POE, les films hybrides ont été caractérisés par AFM (Microscopie à Force Atomique).

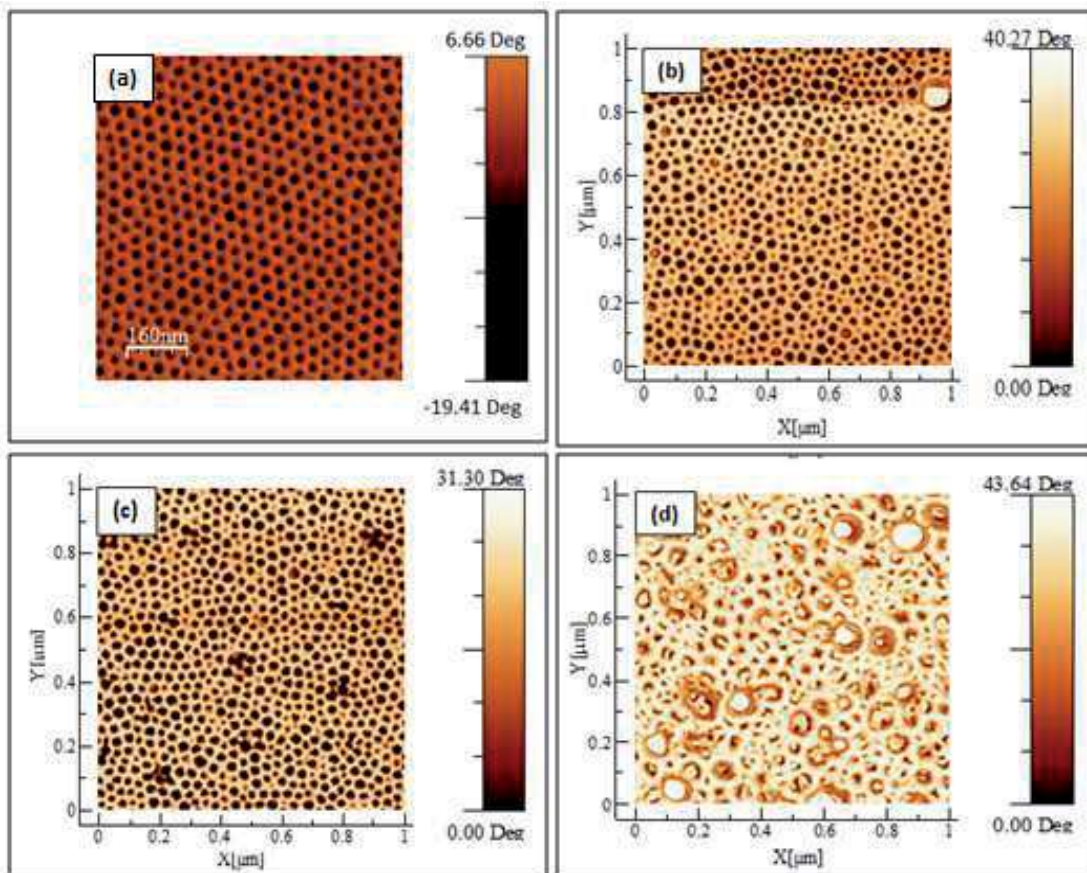


Figure IV.11: Images AFM de phase de films PS-b-POE seuls (a) et contenant une fraction massique en nanoparticules FePt-L1₀ égale à (b) 0,5 %, (c) 1,1 % et (d) 2,2 %.

Dans un premier temps, des observations en mode contraste de phase nous permettent de sonder localement la morphologie des films copolymères et de mesurer les distances entre domaines et les rayons de cylindres de façon plus précise que sur les clichés de MET précédents. Les images AFM obtenues pour différentes fractions massiques en nanoparticules ($0,5\% < \phi < 2,2\%$) sont présentées sur la figure IV.11.

En comparaison des films de PS-b-POE seuls, une augmentation de la largeur des domaines de POE est observée sur les clichés d'AFM des films hybrides avec des fractions massiques en nanoparticules de 0,5 et 1,1 %. Les rayons moyens mesurés sur ces clichés augmentent ainsi avec la fraction massique en nanoparticules, passant respectivement de $10,7 \pm 1,5$ nm (film CPBs seul) à $13,1 \pm 3,0$ nm ($\phi = 0,5$ %) puis $13,6 \pm 2,9$ nm ($\phi = 1,1$ %). Une telle augmentation des largeurs des domaines de POE s'explique, d'une part, par l'incorporation en leurs centres des nanoparticules de FePt modifiées en surface et, d'autre part, par la présence de plus en plus importante de défauts au sein du film. Enfin, en accord avec les observations réalisées précédemment au MET, l'augmentation de la fraction massique en nanoparticules conduit à une désorganisation de plus en plus importante du réseau hexagonal des domaines de POE. Pour un taux de nanoparticules égal à 2,2%, les clichés d'AFM révèlent une forte irrégularité de la morphologie des films, suffisamment importantes pour empêcher la mesure des largeurs de domaines de POE et des distances inter-domaines (voir figure IV.11.d).

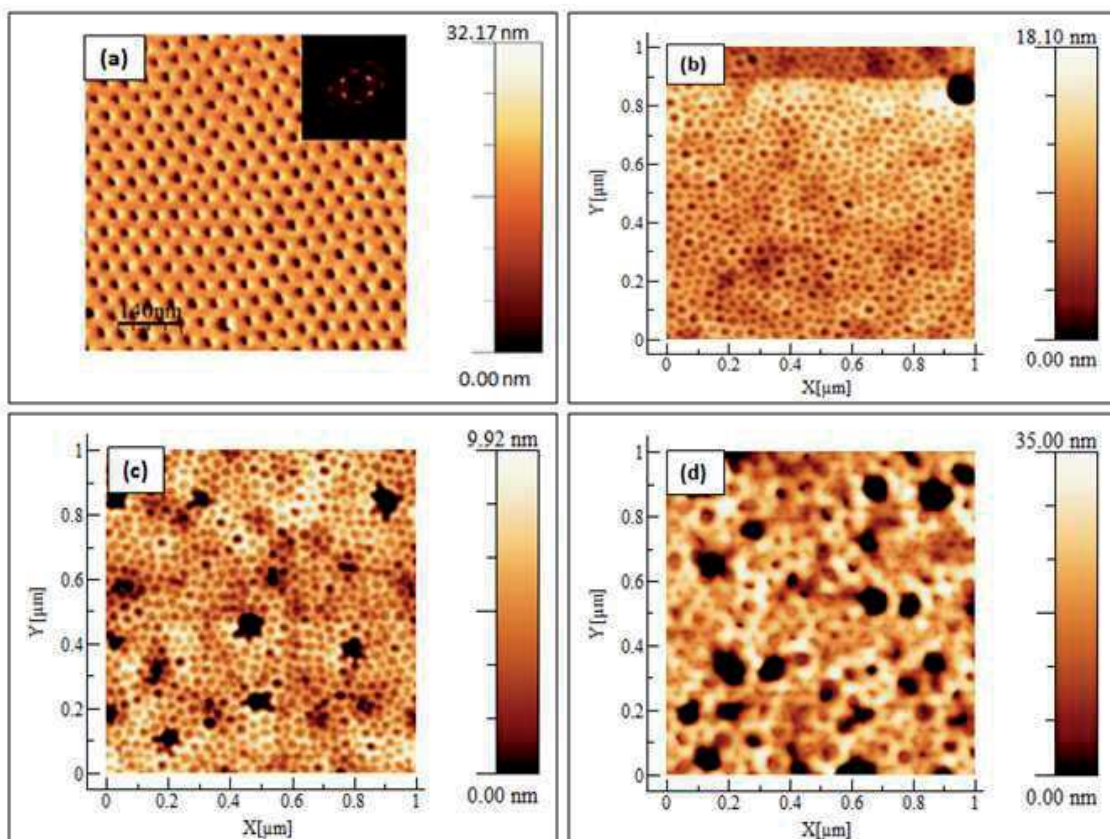


Figure IV.12: Images AFM topographiques de films hybrides PS-b-POE/nanoparticules FePt-L₁₀ obtenues pour une fraction massique en nanoparticules de (a) 0 %²⁰⁰, (b) 0,5 %, (c) 1,1 % et (d) 2,2 %.

La topographie de ces films a également été observée par AFM, permettant de rendre compte de leurs variations d'épaisseur à petite échelle (défauts locaux du film) que les différences de contraste sur les clichés de MET précédents laissent présager. Comparativement aux observations en mode contraste de phase, une augmentation de la fraction massique en nanoparticules conduit à une diminution de la régularité de la topographie des films (voir figure IV.12). Par ailleurs, les défauts morphologiques se traduisent ici par une diminution locale de l'épaisseur des films. La présence de ces deux types de défauts peut correspondre à la présence d'agrégats de nanoparticules pour des fractions massiques égales ou supérieures à 2,2 %. Ces agrégats de nanoparticules présentent des tailles similaires aux élévations topographiques locales des films mesurées en AFM (voir figure IV.12.c-d).

II.2.3. Conclusion

L'incorporation dans les domaines de POE d'une fraction des nanoparticules de FePt-L1₀ modifiées en surface a été directement observée au MET. Cette incorporation a été confirmée par l'augmentation des diamètres des domaines (AFM mode contraste de phase), passant d'une valeur de $10,7 \pm 1,5$ nm pour un film PS-b-POE seul à une valeur de $13,6 \pm 2,9$ nm pour une fraction massique en nanoparticules de 1,1 %. Pour cette fraction massique, une majorité des domaines de POE demeurent inoccupés justifiant l'élaboration de films à partir d'encre plus riches en nanoparticules. Des fractions massiques de nanoparticules comprises entre 0,5 et 1,1 % n'altèrent que très peu la morphologie et la topographie des films tandis que des fractions massiques plus élevées conduisent à l'apparition de nombreux défauts au sein des films : une perte de régularité du réseau des domaines de POE et une inhomogénéité de l'épaisseur des films que nous attribuons à la présence de nombreux agrégats de nanoparticules dont les tailles correspondent aux dimensions des défauts. Ces agrégats pourraient s'être formés au cours de la formulation des encres, expliquant les valeurs de diamètres hydrodynamiques plus élevés que ceux des nanoparticules FePt- γ initiales mesurés en DLS. Par ailleurs, il est probable que ces agrégats se soient formés lors de l'étape d'auto-assemblage des films en raison d'une différence entre la cinétique d'organisation des chaînes de PS-b-POE et la mobilité des nanoparticules modifiées en surface et migrant vers les domaines de POE.

Conclusion

A partir d'une encre constituée, dans un solvant, de nanoparticules FePt-L1₀ modifiées en surface par des macromolécules de POE et de macromolécules diblocs de PS-b-POE, des films hybrides formant un réseau hexagonal de domaines cylindriques de POE perpendiculaires au substrat ont été obtenus. Ce système a été retenu car il offre une densité surfacique en domaines de POE de l'ordre de $7,4.10^{10}$ domaines.cm⁻² qui est compatible avec l'application visée pour l'enregistrement magnétique.

Pour une fraction massique en nanoparticules FePt-L1₀ comprise entre 0,5 et 1,1%, nous avons démontré la faisabilité de l'incorporation des nanoparticules isolées exclusivement au sein des domaines de POE. Cependant, le nombre important de domaines vacants nécessite une augmentation de la fraction massique en nanoparticules. Des films ont alors été réalisés à partir d'une fraction massique en nanoparticules dans les encres plus importante mais une fraction supérieure à 2,2% engendre de nombreux défauts morphologiques et topographiques au sein des films attribuée à la présence importante d'agrégats de nanoparticules. Ces agrégats ne contenant chacun que quelques nanoparticules pourraient s'être formés au cours de deux étapes distinctes du protocole d'élaboration des films : Lors de la formulation des encres magnétiques, expliquant ainsi les diamètres hydrodynamiques plus élevés mesurés en DLS après redispersion en comparaison des nanoparticules de FePt-γ initiales; lors de l'auto-assemblage supramoléculaire des films probablement en raison de la plus faible mobilité des nanoparticules en comparaison des chaînes CPBs.

En conséquence, les perspectives d'optimisation majeures des films hybrides actuellement à l'étude consistent en :

- ❖ L'amélioration de la stabilité colloïdale des encres *via* l'optimisation du protocole de redispersion des nanoparticules de FePt-L1₀ et l'augmentation de la densité des greffons de POE. Concernant ce dernier point, une modification des greffons (masse molaire, fonction chimique terminale) et l'utilisation simultanée d'un second greffon de POE se liant aux atomes de fer de surface sont envisagées. Les chaînes de POE-thiol commerciales utilisées pour cette étude préliminaire (terminées à l'une de leur extrémité par un groupement CH₃) pourraient également être remplacées par des chaînes de poly(éthylèneglycol)-thiol (PEG-thiol) de même poids moléculaire mais terminées à l'une de leur extrémité par un groupement OH. Ces greffons présenteraient des interactions plus favorables avec les solvants polaires utilisés pour la formulation des encres (eau, THF) et les chaînes de POE des domaines des films.
- ❖ La recherche de paramètres de recuit optimaux (durée, température, atmosphère de solvant) afin de permettre à l'ensemble des nanoparticules présentes au sein des films hybrides de pouvoir migrer vers les domaines de POE lors de la formation.

Une fois ces optimisations réalisées, d'autres axes d'amélioration sont à envisager : la recherche d'une fraction massique en nanoparticules optimale dans les encres que nous avons estimée, connaissant la densité surfacique de domaine de POE et la densité des films, comprise entre 1 et 2 % ; l'étude de l'influence du diamètre des nanoparticules sur leur incorporation dans les domaines que nous n'avons fait qu'évoquer lors de la partie bibliographique de ce chapitre (voir I.2.2.b). Le diamètre des nanoparticules étant contrôlable lors de la synthèse des nanoparticules FePt- γ , des films hybrides contenant des nanoparticules de FePt-L1₀ de diamètre moyen compris entre 4 et 8 nm seront ainsi réalisés et caractérisés selon la même méthodologie que celle décrite lors de ce chapitre.

Enfin, une fois l'incorporation des nanoparticules de FePt-L1₀ optimisée au sein des domaines de POE, nous envisageons la caractérisation de ces films hybrides par Microscopie à Force Magnétique (MFM). Cette méthode permettra de mesurer la réponse en aimantation des nanoparticules localisées dans le film soumises à une excitation magnétique extérieure.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont eu pour objectif principal de satisfaire au cahier des charges établi dans le cadre du projet ANR Magniphico visant à utiliser des nanoparticules de FePt-L1₀ pour optimiser le stockage magnétique de l'information à ultra haute densité.

L'état de l'art sur ces nanoparticules a été présenté lors du premier chapitre de cette thèse et nous a permis de sélectionner dans un premier temps, parmi les nombreux travaux de recherche déjà publiés dans ce domaine depuis plus d'une décennie, un protocole de synthèse (développé par Sun et *al.*³⁰ puis modifié par Nandwana et *al.*⁷¹) consistant en la thermolyse des précurseurs Fe(CO)₅ et Pt(acac)₂ en présence de 1,2-hexadecanediol à 300°C. Cette voie de synthèse conduit à des nanoparticules de FePt-γ calibrées en taille (sur une gamme de taille comprise entre leur diamètre critique de 3,5 nm et 10 nm), monodisperses et de composition chimique proche de Fe₅₀Pt₅₀. Dans un second temps, la mise en place d'une étape de recuit protégé (matrice de NaCl¹⁰⁷, écorce de SiO₂¹¹⁸, de MgO¹³¹, etc) s'est avérée être la solution la plus prometteuse afin de faire transiter les nanoparticules de la variété γ vers L1₀ tout en limitant leur coalescence lors du recuit, leur assurant un comportement ferromagnétique à 300K.

Au cours du chapitre 2, l'adaptation du protocole de synthèse par thermolyse retenu nous a permis de reproduire et de valider les résultats annoncés par ces auteurs : la synthèse de nanoparticules de FePt-γ monodisperses en taille ($\sigma / \varnothing < 15 \%$), de morphologie quasi-sphérique et dont la taille et la composition chimique ont pu être contrôlées. Le diamètre de ces nanoparticules a ainsi été ajusté, au nanomètre près, entre 4 et 8 nm au travers du ratio entre précurseur métalliques et ligands (AO/OAm) introduits lors de la thermolyse. Un tel contrôle de la taille des nanoparticules est une conséquence directe d'une modification de la cinétique de formation des germes métalliques (et donc de leur nombre dans le milieu réactionnel) lors de la thermolyse. Pour des nanoparticules de FePt-γ de 6 nm, la composition chimique a quant à elle été contrôlée, sur toute la gamme de composition du composé à domaine d'existence L1₀ (40 % < xFe < 65%), au travers du rapport entre précurseur de fer et de platine introduits lors de la synthèse.

Sur toute la gamme de taille des nanoparticules synthétisées, leur structure, leur composition chimique et leur état de surface a été étudié. En dépit d'une légère diminution du taux de fer avec le diamètre des nanoparticules, les compositions chimiques moyennes mesurées par ICP, EDX et XPS sont proches entre elles, validant que la composition moyenne des nanoparticules est bien de l'ordre de Fe₅₀Pt₅₀ indépendamment de leur diamètre. Par ailleurs, l'étude locale de leurs compositions chimiques par EDX-STEM révèle le faible étalement de la distribution statistique des compositions des nanoparticules. Une distribution monomodale et un écart-type particulièrement faible ($\sigma \approx 3 \%$) sont obtenus pour des nanoparticules de FePt-γ de 6 nm de diamètre. En conséquence, l'intégralité de ces nanoparticules présente un taux de fer moyen compris entre 40 et 65 %, permettant par la suite d'envisager la transition vers la variété L1₀.

Enfin, l'analyse de surface par XPS révèle la présence d'atomes de fer exclusivement à l'état oxydé s'expliquant par le fait que les nanoparticules ne présentent pas une composition chimique uniforme. Le décapage ionique réalisé sur toute la gamme de taille de nanoparticules révèle que les nanoparticules présentent un cœur plus riche en platine

(composition de l'ordre de $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$) puis qu'elles s'enrichissent progressivement en allant vers la surface avec très probablement la présence d'une couche de passivation d'oxyde de fer pure en surface. Le modèle de formation des nanoparticules permet de comprendre cette distribution de composition : dans les premiers temps de la synthèse, la formation de nucléi riches en platine est favorisée par la présence de l'agent réducteur 1,2 hexadecanediol, puis la croissance des nanoparticules est alimentée par la dégradation thermique des complexes métalliques présents dans le milieu réactionnel. Une part conséquente des complexes Pt-oleylamine ayant déjà été consommée lors de la formation des nucléi de platine et le précurseur de fer ayant été introduit en excès, le milieu de synthèse se trouve probablement enrichi en complexe fer-oléate, conduisant à un taux de fer de plus en plus élevé à l'approche de la surface des nanoparticules.

En dépit d'une composition chimique globale satisfaisante, la composition non-homogène au sein de chaque nanoparticule de $\text{FePt-}\gamma$ mise en avant pourrait remettre en question leur transition vers la phase L1_0 . Les recuits protégés sur matrice de NaCl ont alors permis, en plus de valider l'efficacité de cette matrice en termes de limitation de la coalescence, de démontrer la faisabilité de cette transition pour différents diamètres de nanoparticules. De façon très probable, aux hautes températures de recuit et sous atmosphère réductrice, les atomes de fer concentrés en surface ont diffusé vers le cœur des nanoparticules ce qui a permis d'homogénéiser la composition de cœur des nanoparticules. La transition de la variété γ vers L1_0 est confirmée par analyse structurale (DRX) avec des taux de conversion supérieurs à 80 % et une valeur de paramètre d'ordre S supérieure à 0,8 laissant augurer d'une valeur de constante d'anisotropie effective K_{eff} supérieure à 1.10^6 J.m^{-3} (s'approchant de celle de l'alliage massif de FePt-L1_0). Cette transition élevée vers la variété L1_0 se traduit par la présence d'un cycle d'aimantation d'autant plus ouvert que le diamètre des nanoparticules est élevé.

Enfin, du fait de la présence de film carboné englobant les nanoparticules de FePt-L1_0 (issu de la dégradation des ligands OA/OAm lors du recuit) la stabilisation colloïdale des nanoparticules n'a pas pu être réalisée. Afin de satisfaire à ce dernier critère du cahier des charges, l'optimisation de la redispersion des nanoparticules FePt-L1_0 a nécessité l'étude d'autres protocoles de recuit protégé.

Les travaux présentés lors du chapitre 3 de cette thèse ont consisté en l'étude, pour des nanoparticules $\text{FePt-}\gamma$ de 6nm de diamètre, de deux voies de recuit protégé plus récentes en écorces de SiO_2 ou de MgO . Au regard des travaux de la littérature nous avons œuvré pour caractériser plus précisément la transition structurale des nanoparticules. La taille des cristallites et le taux de conversion de la variété γ vers L1_0 ont alors pu être déterminés par affinement de profil à deux phases (γ , L1_0) des diffractogrammes RX des nanoparticules FePt-L1_0 une fois les écorces dissoutes. Pour cela, nous avons élaboré (lors d'un recuit en écorce de SiO_2) ou optimisé (lors d'un recuit en écorce de MgO) un protocole de dissolution des écorces protectrices en milieu acide.

Pour des recuits dans des conditions identiques à celles employées lors de l'utilisation d'une matrice de NaCl (700°C, 4h), le recuit protégé en écorce de SiO_2 limite efficacement la coalescence des nanoparticules de FePt mais conduit à un taux de conversion et un paramètre d'ordre S bien plus faible (fraction de la phase $\text{L1}_0 \approx 46\%$, $S \approx$

0,6). Un tel résultat peut être s'expliquer au regard du mécanisme de réarrangement des atomes lors de la transition $\gamma \rightarrow L1_0$. Le réarrangement atomique débiterait par les atomes en surface des nanoparticules, plus mobiles, avant de se propager dans le cœur des cristallites. Il est alors probable que l'encapsulation des nanoparticules de FePt par des écorces épaisses de silice pourrait avoir pour effet un ralentissement de la cinétique de réarrangement des atomes conduisant à un taux de conversion plus faible. Cependant, le taux de conversion ($\approx 85\%$) et la valeur de paramètre d'ordre élevée ($S \approx 0,8$) mesuré dans le cas de recuit protégé en écorce de MgO en conditions similaires (700°C, 6h) semblent indiquer que la nature du matériau d'écorce (amorphe ou cristallisé), sa réactivité en température et son épaisseur influent fortement sur la transition vers la variété $L1_0$.

Dans le cas de recuit protégé en écorce de SiO_2 , l'augmentation du taux de transition vers la phase $L1_0$, passant de 46 à 75 %, et du paramètre d'ordre, passant de $\approx 0,6$ à 0,8 a été obtenue au travers d'une augmentation de la température de recuit de 700 à 800°C. Cependant, les écorces de silice synthétisées en micro-émulsion inverse présentent une forte réactivité au-delà de 700°C, entraînant leur frittage qui favorise à son tour la diffusion des cœurs de FePt et leurs coalescences. Afin de conserver une taille constante et monodisperse des nanoparticules de FePt, nous avons mis en place une méthode originale de recuit protégé dans une double écorce de silice. Une fois la première écorce formée en micro-émulsion, une seconde écorce a été formée en milieu hydroalcoolique. La très forte diminution de la réactivité au frittage est alors une conséquence, d'une part, de l'augmentation de l'épaisseur des écorces et, d'autre part, d'une condensation plus importante de la silice formée en milieu hydroalcoolique.

A l'issue des recuits protégés en écorces de silice ou de MgO, des nanoparticules FePt- $L1_0$ de 6 nm de diamètre, monodisperses en taille et présentant un comportement ferromagnétique fort à température ambiante ont été obtenues. Pour des conditions de recuit en écorces de silice optimisées (double écorce), les cycles d'hystérèse mesurés à 300K sont beaucoup plus ouverts ($H_c \approx 10$ kOe, M_r/M_s 0,51) en comparaison de ceux présentés dans la littérature¹²⁷ pour des tailles de nanoparticules analogues et aux seins d'écorces de silice. Le recuit protégé en écorce de MgO conduit quant à lui à une ouverture de cycle similaire aux données les plus récentes ($H_c \approx 10$ kOe, $M_r/M_s \approx 0,55$)¹³¹.

En vue d'optimiser la stabilité colloïdale les nanoparticules de FePt- $L1_0$ après recuit, la méthode de recuit en écorces de MgO s'avère la plus avantageuse (dissolution des écorces en milieu aqueux contenant du HCl au lieu du HF, modification de surface et transfert dans le chloroforme simultanément à la dissolution des écorces). La stabilisation colloïdale des nanoparticules a notamment été confirmée dans le cas du greffage des ligands AO et HDT à l'issue d'un protocole optimisé de dissolution du MgO et de transfert de phase.

En vue de la réalisation de futurs médias discrets, le dernier chapitre achève ces travaux de thèse en traitant des perspectives d'organisation des nanoparticules sur un substrat. Nous avons ainsi présenté la stratégie originale et les premiers résultats obtenus en collaboration avec le LCPO, consistant à médier l'organisation des nanoparticules FePt- $L1_0$ sur un substrat au travers de l'auto-assemblage supramoléculaire de macromolécules copolymères à blocs. A l'issue d'un recuit protégé en écorce de MgO et simultanément à la dissolution des écorces, les nanoparticules FePt- $L1_0$ ont été modifiées en surface par des

chaînes monofonctionnalisées de POE-thiol ($M_n = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elles sont alors mises en présence de chaînes de PS-b-POE dans le THF, des encres magnétiques sont ainsi obtenues. Pour une fraction massique en nanoparticules comprise entre 0,5 et 1,1% dans les encres, des films hybrides incorporant de façon exclusive les nanoparticules de FePt isolées dans les domaines de POE (densité de domaines de l'ordre de $7,4\cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) ont été formés. Afin de s'assurer de la présence d'une nanoparticule par domaine, une fraction massique en nanoparticules dans les encres supérieure à 2,2% a été utilisée mais engendre la formation d'agrégats de nanoparticules. Ces agrégats perturbent à leur tour la régularité du réseau des domaines de POE (défauts morphologiques et topographiques des films) et peuvent s'être formés lors de la formulation des encres ou lors de l'auto-assemblage des chaînes CPBs.

A l'issue des recuits protégés en écorces de MgO, la stabilisation colloïdale des nanoparticules FePt-L1₀ ouvre de nombreuses perspectives dans leur future application pour le stockage magnétique de l'information.

Une première perspective consiste à contrôler les propriétés magnétiques des nanoparticules FePt-L1₀ au travers de la synthèse par thermolyse d'une écorce fine d'oxyde métalliques $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M : métal de transition Fe, Co, Zn, Mn)^{243,244,245}. Le couplage entre le cœur, au comportement ferromagnétique fort, et l'écorce peut notamment induire un abaissement de la valeur de Hc et un rehaussement de Mr/Ms. De telles optimisations pourraient permettre d'adapter les propriétés magnétiques des nanoparticules, constituant le média discret, aux limites physiques imposées par les systèmes de lecture/écriture⁸.

L'utilisation de nanoparticules de FePt-L1₀ de morphologie anisotrope (nanobâtonnets) présente de multiples intérêts pour le stockage magnétique de l'information^{246,247,248}. Tout d'abord, leur morphologie est à l'origine de l'apparition d'une énergie d'anisotropie de forme optimisant leurs propriétés magnétiques (augmentation de Hc, augmentation du rapport Mr/Ms) (voir Annexe.A). De plus, leur morphologie anisotrope peut faciliter, d'une part, leur organisation au sein des domaines cylindriques des films copolymère à blocs et, d'autre part, l'alignement des axes de facile aimantation (confondu avec l'axe d'anisotropie uniaxiale) de l'ensemble des nanobâtonnets dans une même direction.

Concernant les films hybrides, de nombreuses perspectives d'optimisation de l'incorporation des nanoparticules sont envisagées (amélioration de la stabilité colloïdale des encres, optimisation des conditions de recuit, modification de la fraction massique en nanoparticules, modification du diamètre des nanoparticules,). Enfin, la régularité du réseau de domaines dans les films hybrides pourra être optimisée par l'utilisation d'un substrat comportant des sillons graphoépitaxiés (voir Annexe.E). Le confinement des films hybrides dans les sillons permettrait d'annihiler les défauts du réseau de domaines mais cette méthode devra cependant être validée en présence de nanoparticules.

Références bibliographiques

-
- ¹ Néel, L.: Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Annales Geophysicae*, 1949, 5 ,99-136.
- ² Y. Ide, T. Goto, K. Kikuchi, K. Watanabe, J. Onagawa, H. Yoshida, and J. M. Cadogan: Ultrahigh coercive force in epitaxial FePt(001) films, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, 245, 177–181.
- ³ Nova Scotia's Electric Gleaner, Specializing in on-line information about Nova Scotia : Cost of Hard Drive Storage Space. Disponible sur : <http://ns1758.ca/winch/winchest.html>.
- ⁴ Hitachi Global Storage Technology, San Jose Research Center, Ed Grochowski, 2003. Disponible sur : http://colossalstorage.net/hdd_technology2003.pdf.
- ⁵ IBM 350 disk storage unit". IBM. Retrieved 13 December 2011.
- ⁶ Toshiba MK4009GAL: 1.8 40GB drive specifications". Storage.toshiba.com. Retrieved 26 April 2012.
- ⁷ White, R. M.: Introduction to magnetic recording. IEEE Press. Piscataway, NJ, 1986.
- ⁸ Weller, D. et A. Moser: Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1999, 35 ,4423-4439.
- ⁹ R. Wood, Y. Sonobe, Z. Jinc, B. Wilson: Perpendicular recording: the promise and the problems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 235, 1-9.
- ¹⁰ Belk, N. R., P. K. George et G. S. Mowry: Measurement of the intrinsic signal-to-noise ratio for high-performance rigid recording media, *Journal of Applied Physics*, 1986, 59, 557-563.
- ¹¹ Arnoldussen, T. C.: Bit cell aspect ratio: an SNR and detection perspective, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1998, 34, 1851-1853.
- ¹² Williams, M. L. et R. L. Comstock: An analytical model of the write process in digital magnetic recording, 17th Annual AIP Conference Proceedings, 1971, 5 ,738-742.
- ¹³ Edern Tanvoue, Nanolithographie par anodisation locale en microscopie à force atomique sur le phosphore d'indium pour des applications optoélectroniques. Thèse : électronique, électrotechnique, automatique. Lyon, 2005.
- ¹⁴ F. Cerrina : Application of x rays to nanolithography, *Proceeding of the IEEE*, 1997, 84, 644-651.
- ¹⁵ E. D. Fabrizio, R. Fillipo, S. Cabrini et al. :X-ray lithography for micro- and nano-fabrication at elettra for interdisciplinary applications, *Journal of Physics : Condensed mater*, 2004, 16, 3517-3535.
- ¹⁶ Edouard Rzepka, Fabrication de structures périodiques et annulaires.
Disponible sur : http://www.raman-scattering.eu/raman/textes/045_texte_35.php
- ¹⁷ F. Salvan, F.Thibaudau : *Microscopie à sonde locale*. Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisations, article n° P895, 1999.

-
- ¹⁸G.Binnig, C.F. Quate, C.Gerber, E. Weibel: Surface Studies by scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters*, 1986, 56, 930-933.
- ¹⁹ Stefan Landis. *La nanolithographie, EGEM, électronique et micro-électronique*, éd Lavoisier, 2010, Chapitre II : Lithographie par nano-impression, p.175.
- ²⁰ J.Haisma, M.Verheijen, K.Van der Huevel, J.Van der Berg: Mold-assisted nanolithography: a process for reliable pattern replication, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1996, B 14, 4124-4128.
- ²¹ MIT technology review: 10 emerging technologies that will change the World, 2003, p.33.
- ²² M. Bender, M. Otto, B.Hadam, B. Spangenberg, H.Kurz: Multiple imprinting in UV-based nanoimprint lithography: related material issues, *Microelectronic engineering*, 2002, 61-62, 407-413.
- ²³ P. Mansky, B. Chaikin, E.L.Thomas: Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications, *Journal of Materials Science*, 1995, 30, 1987-1992.
- ²⁴ Aissou, K.; Kogelschatz, M.; Baron, T.; Gentile : Self-assembled block polymer templates as high resolution lithographic masks, *Progress in Surface Science*, 2007, 601, 2611-2614.
- ²⁵ Stefan Landis. *La nanolithographie, EGEM, électronique et micro-électronique*, éd Lavoisier, 2010, Chapitre V : Transferts de motifs par auto-assemblage, p.276.
- ²⁶ T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. Derouchey, C.M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C.J. Hawker, T.P. Russel: Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates, *Science*, 2000, 290, 2126-2129.
- ²⁷ Shin, K.; Leach, K. A.; Goldbach, J. T.; Kim, D. H.; Jho, J. Y.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P: A Simple Route to Metal Nanodots and Nanoporous Metal Films, *Nano Letters*, 2002, 2, 933-936.
- ²⁸ Choi, D.-G.; Jeong, J.-R.; Kwon, K.-Y.; Jung, H.-T.; Shin, S.-C.; Yang, S.-M: Magnetic nanodot arrays patterned by selective ion etching using block copolymer templates, *Nanotechnology*, 2004, 15, 970.
- ²⁹ Aissou, K.; Baron, T.; Kogelschatz, M.; Den Hertog, M.; Rouvière, J. L.; Hartmann, J.-M.; Pélissier B.: Fabrication of well-organized and densely packed Si nanopillars containing SiGe nanodots by using block copolymers template, *Chemistry of Materials*, 2008, 20, 6183-6188.
- ³⁰ Sun, S., C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser: Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices: *Science*, 2000, 287, 1989-1992.
- ³¹ T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na: Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process, *Journal of American Chemical Society*, 2001, 123, 12798-12801.
- ³² Sun, S., S. Anders, T.Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, et B. D. Terris: Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 5419-5425.

-
- ³³ A. Dong, J. Chen, S.J. Oh, W.K. Koh, F. Xiu, X.Ye, D-K. Ko, K. L. Wang, C. R. Kagan and C.B. Murray: Multiscale Periodic Assembly of Striped Nanocrystal Superlattice Films on a Liquid Surface. *Nano Letter*, 2011, 11, 841–846.
- ³⁴ Stefan Landi : La nanolithographie, EGEM, électronique et micro-électronique, éd Lavoisier, 2010, Chapitre III : Techniques lithographiques par microscopie à sonde locale, p.215.
- ³⁵ C. Kittel: Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles, *Physical Review*, 1946, 70, 965-971.
- ³⁶ Sun, S.: Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles, *Advance Materials*, 2006, 18, 393–403.
- ³⁷ Zijlstra H.: *Ferromagnetic Materials*, Chapter II : Permanent magnets; theory, 1982, 3, 37-105.
- ³⁸ Leslie-Pelecky D. L.; Rieke R. D.: Magnetic Properties of Nanostructured Materials, *Chemical Materials*, 1996, 8, 1770-1783.
- ³⁹ E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1948, vol. A240, 599-642.
- ⁴⁰ W.Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Maily : Experimental evidence of the Neel-Brown model of magnetization reversal, *Physical Review Letters*, 1997, 78, 1791-1794.
- ⁴¹ H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides: Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme*. Editions Ecole Polytechnique, 2007.
- ⁴² Skumryev V.; Blythe H. J.; Cullen J.; Coey J. M. D. : AC susceptibility of a magnetite crystal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 515, 196-197.
- ⁴³ Bedanta S.; Kleemann W.: Superparamagnetism, *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 2009, 42, 013001.
- ⁴⁴ Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals, *Nature Materials*, 2004, 3, 891-895.
- ⁴⁵ Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin Colin, S., Size-Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. *Nanoscale*, 2011, 3, 225-232.
- ⁴⁶ Moser, A., K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun et E. E. Fullerton: Magnetic recording: advancing into the future, *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2002, 35, R157-R167.
- ⁴⁷ T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, and W. A. Soffa: Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L1₀ ordered FePd ferromagnets, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 33, 1793–1805.

-
- ⁴⁸ B. Zhang and W. A. Soffa: The structure and properties of L1₀ ordered ferromagnets: Co-Pt, Fe-Pt, Fe-Pd and Mn-Al, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30, 683-688.
- ⁴⁹ K. J. Strnat, E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow: Rare-Earth-Cobalt Permanent Magnets, in *Ferromagnetic Materials*, Eds. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1988, 4, Chapter II, p.131-209.
- ⁵⁰ K. H. J. Buschow: New developments in hard magnetic materials, *Report on Progress in Physics*, 1991, 54, 1123-1149.
- ⁵¹ Y. Kubota, L. Folks, and E. E. Marinero: Intergrain magnetic coupling and microstructure in CoPtCr, CoPtCrTa and CoPtCrB alloys, *Journal of Applied Physics*, 1998, 84, 6202-6207.
- ⁵² Y. Yamada, T. Suzuki, H. Kanazawa, and J.C. O Sterman: The origin of the large perpendicular magnetic anisotropy in Co₃Pt alloy thin films, *Journal of Applied Physics*, 1999, 85, 5094-5096.
- ⁵³ K. Ichihara, A. Kikitsu, K. Yusu, F. Nakamura, and H. Ogiwara: Highdensity recording capability of granular media composed of Co-Pt grains in SiO₂ matrix, *IEEE Transactions on Magnetism*, 1998, 34, 1603-1605.
- ⁵⁴ E. M. T. Velu and D. N. Lambeth: CoSm-based high coercivity thin films for longitudinal recording, *Journal of Applied Physics*, 1991, 69, 5175-5177.
- ⁵⁵ Massalski, T. B.: *Binary alloy phase diagrams*. American Society for Metals. 1986.
- ⁵⁶ M. Delalande : *Synthèse chimique, structure et propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliage FePt*, Thèse de doctorat à l'université Joseph Fourier de Grenoble, 2007.
- ⁵⁷ Bonakdarpour, A., J. Wenzel, D. A. Stevens, S. Sheng, T. L. Monchesky, R. Löbel, R. T. Atanasoski, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, M. K. Debe et J. R. Dahn: Studies of transition metal dissolution from combinatorially sputtered, nanostructured Pt_{1-x}M_x (M = Fe, Ni ; 0 < x < 1) electrocatalysts for PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152, A61-A72.
- ⁵⁸ C. Brombacher, C. Schubert, M. Daniel, A. Liebig, G. Beddies, T. Schumann, W. Skorupa, J. Donges, S. Haberlein, and M. Albrecht: Chemical ordering of FePt films using millisecond flash-lamp annealing, *Journal of Applied Physics*, 2012, 111, 023902.1-023902.4.
- ⁵⁹ B. E. Warren: *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, Chapter. 12, 1990.
- ⁶⁰ A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G. R. Harp, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, R. Savoy, J. C. Scott: Enhanced Magneto-optical Kerr-effect in Spontaneously Ordered FePt Alloys - Quantitative Agreement Between Theory And Experiment *Physical Review B: Condensed Matter Materials Physics*, 1994, 50, 3419-3422.
- ⁶¹ J. A. Christodoulides, P. Farber, M. Daniil, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, V. Skumryev, A. Simopoulos, D. Weller: CoPt and FePt thin films for high density recording media, *IEEE Transactions on Magnetism*, 2001, 37, 1292-1294.

-
- ⁶² C-B. Rong, Y. Li and J. P. Liu: Curie temperatures of annealed FePt nanoparticles systems, *Journal of Applied Physics*, 2007, 101, 09K505.1-09K505.3.
- ⁶³ M. A. I. Nahid and Takao Suzuki: Magnetic anisotropy of Fe₃Pt alloy thin films, *Applied Physics Letter*, 2004, 85, 4100-4102.
- ⁶⁴ S. Rohart, F. Tournus and V. Dupuis: Chemical order and size effects on the magnetic anisotropy of FePt and CoPt nanoparticles, *Condensed Matter*, 22, 2011, 1-11.
- ⁶⁵ L. Neel : Anisotropie magnétique superficielle et surstructure d'orientation, *Journal de Physique et Radium*, 1954, 15, 225-239.
- ⁶⁶ B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, E.F. Wassermann: Magnetic properties of FePt Nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 266, 142-154.
- ⁶⁷ A. Terheiden, O. Dmitrieva, M. Acet, C. Mayer: Magnetic field induced self-assembly of gas phase prepared FePt nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 2006, 431, 113-117.
- ⁶⁸ X. Liu et J.P. Wang: Fabrication and morphologies of large directly ordered L1₀ FePt nanoparticles in gas phase, *Journal of Applied Physics*, 2009, 105, 07A722.
- ⁶⁹ Shevchenko, E. V., D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase et H. Weller: Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: the role of nucleation rate in size control of CoPt₃ nanocrystals. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 9090-9101.
- ⁷⁰ Y. Hou, H. Kondoh, T. Kogure, and T. Ohta: Preparation and Characterization of Monodisperse FePd Nanoparticles, *Chemical Materials*, 2004, 16, 5149-5152.
- ⁷¹ V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano, and J. P. Liu: Size and Shape Control of Monodisperse FePt Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry, C* 2007, 111, 4185-4189.
- ⁷² Howard, L.E.M, H.L. Nguyen, S.R. Giblin, B.K. Tanner, I. Terry, A.K. Hughes et J.S.O Evans: A Synthetic Route to Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127, 10140-10141.
- ⁷³ Nguyen, H. L., L. E. M. Howard, G. W. Stinton, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres et J. S. O. Evans: Synthesis of Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2006, 18, 6414-6424.
- ⁷⁴ Saita, S et S. Maenosono: Formation Mechanism of FePt Nanoparticles Synthesized via pyrolysis of Iron(III) Ethoxide and Platinum(II) Acetylacetonate, *Chemical Materials*, 2005, 17, 6624-6634.
- ⁷⁵ Elkins, K. E., T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, et Z. L. Wang: Ultrafine FePt Nanoparticles Prepared by the Chemical Reduction Method, *Nano Letters.*, 2003, 3, 1647-1649.

-
- ⁷⁶ Jeyadevan, B., A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda et K. Tohji: Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route, *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 7574-7576.
- ⁷⁷ Lee, Y. h., D. w. Kim, S. i. Shin et S. g. Oh: Preparation of Au colloid by polyol process using NaHCO₃ as a buffering agent. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 100, 85-91.
- ⁷⁸ Komarneni, S., H. Katsuki, D. Li et A. S. Bhalla: Microwave-polyol process for metal nanophases. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 2004, 16, S1305.
- ⁷⁹ Viau, G., F. Fiévet-Vincent et F. Fiévet: Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols, *Solid State Ionics*, 1996, 84, 259–270.
- ⁸⁰ M. Delalande, P. R. Marcoux, P.Reiss et Y.Samson : Core–shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles:a comparative study, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 1579–1588.
- ⁸¹ Sato, K., B. Jeyadevan et K. Tohji: Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 289, 1-4.
- ⁸² Kang, S., D. Nikles et J. Harrell: Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt-Ag nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 7178-7180.
- ⁸³ Kang, S., S. Shi, D.E Nikles et J.W. Harrell: Easy Control of the Size and composition of FePt nanoparticles with Improved synthesis, *Journal of Applied Physics*, 2008, 103, 07D503.
- ⁸⁴ M. Wen , H. Qj, W. Zhao, J. Chen, L. Li, Q. Wu: Phase transfer catalysis: Synthesis of monodispersed FePt nanoparticles and its electrocatalytic activity, *Physicochemicals and Engineering Aspects*, 2008, 312, 73-78.
- ⁸⁵ Sun, S., E. E. Fullerton, D. Weller et C. B. Murray: Compositionally Controlled FePt Nanoparticle Materials, *IEEE Transactions on Magnetics*, 2001, 37, 1239-1243.
- ⁸⁶ V.Monnier, M.Delalande, P.B.Guillemaud, Y.Samson, et P.Reiss : Synthesis of Homogeneous FePt Nanoparticles Using a Nitrile Ligand, *Small Journal*, 2008, 4, 1139–1142.
- ⁸⁷ T. O. Seki, Y. K. Takahashi and K. Hono: Microstructure and magnetic properties of FePt-SiO₂ granular films with Ag addition, *Journal of Applied Physics*, 2008, 103, 023910.1-023910.7.
- ⁸⁸ Tartaj, P., M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreño et C. J. Serna: The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2003, 36 :R182.
- ⁸⁹ Ocana, M., R. Rodriguez-Clemence et C. J. Serna: Uniform colloidal particles in solution: formation mechanisms, *Advanced Materials*, 1995, 7, 212-216.

-
- ⁹⁰ Sugimoto, J.: Fine particles: synthesis, characterisation and mechanism of growth. Marcel Dekker, New York, 2000.
- ⁹¹ Lamer, V. K. et R. H. Dinegar: Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, *Journal of American Chemical Society*, 1950, 72 ,4847-4854.
- ⁹² Mullin, J. W., *Crystallization*, Butterworth Heinemann, 4thEdition, 2001.
- ⁹³ Bennema P., D.T.Hurle, *Handbook of crystal growth – 1a Fundamentals: Thermodynamics and kinetics*,Elsevier, 1993, 481-577.
- ⁹⁴ Momose, S., H. Kodama, T. Uzumaki et A. Tanaka: Fine Tuning of the Sizes of FePt Nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44, 1147-1149.
- ⁹⁵ Chen, M., J. P. Liu et S. Sun: One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size, *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126, 8394-8395.
- ⁹⁶ Zafiropoulou, I., E. Devlin, N. Boukos, D. Niarchos, D. Petridis et V. Tzitzios: Direct Chemical Synthesis of L1₀ FePt Nanostructures, *Chemical Materials*, 2007, 19, 1898-1900.
- ⁹⁷ Kang, S., Z. Jia, S. Shi, D. E. Nikles et J. Harrell: Easy axis alignment of chemically partially ordered FePt nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2005, 86 ,062503.
- ⁹⁸ Jia, Z., S. Kang, S. Shi, D. Nikles et J. Harrell: Size effect on L1₀ ordering and magnetic properties of chemically synthesized FePt and FePtAu nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2005, 97,10J310.
- ⁹⁹ Harrell, J., D. Nikles, S. Kang, X. Sun et Z. Jia: Effect of additive Cu, Ag, and Au on L1₀ ordering in chemically synthesized FePt nanoparticles, *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 2004, 28 , 847-852.
- ¹⁰⁰ Yang, H-W, C-M. Chung, J.Y. Ding: Effect of Ni doping on the structural and magnetic properties of FePt nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 312, 239-244.
- ¹⁰¹ J.W. Harrell ,D.E. Nikles, S.S. Kang , X.C. Sun , Z. Jia , S. Shi , J. Lawson , G. B. Thompson, C. Srivastava, N. V. Seetala: Effect of metal additives on L1₀ ordering of chemically synthesized FePt nanoparticles, *Scripta Materialia*, 2005, 53 ,411-416.
- ¹⁰² R. V. Chepulskii and S. Curtarolo: First principles study of Ag, Au, and Cu surface segregation in FePt-L1₀, *Applied Physics Letters*, 2010, 97, 221908.
- ¹⁰³ C-H Lai, C-H Yang et C.C. Chiang : Ion-irradiation-induced direct ordering of L1₀ FePt phase, *Applied Physics Letters*, 2003, 83, 4550-4552.
- ¹⁰⁴ Wiedwald, U., A. Klimmer, B. Kern, L. Han, H.-G. Boyen, P. Ziemann et K. Fauth: Lowering of the L1₀ ordering temperature of FePt nanoparticles by He+ ion irradiation, *Applied Physics Letters*, 2007, 90 ,062508.

-
- ¹⁰⁵ Seetala, N. V., J. W. Harrell, J. Lawson, D. E. Nikles, J. R. Williams et T. Isaacs- Smith: Ion-irradiation induced chemical ordering of FePt and FePtAu nanoparticles, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 241 ,583-588.
- ¹⁰⁶ Charles Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 2004, 8th Edition, ISBN 978-0-471-41526-8.
- ¹⁰⁷ Elkins, K., D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Chen et J. Liu: Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity, *Journal of Physics D Applied Physics*, 2005, 38 ,2306-2309.
- ¹⁰⁸ Li, D., N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins et J. P. Liu: Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99 ,08E911.
- ¹⁰⁹ Rong, C.B., N. Poudyal, G. S. Chaubey, V. Nandwana, Y. Liu, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, and J. Ping Liu: High thermal stability of carbon-coated L1₀-FePt nanoparticles prepared by salt-matrix annealing, *Journal of Applied Physics*, 2008 ,103 , 07E131.
- ¹¹⁰ C-B. Rong, D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal, Yong Ding, Z. Lin Wang, H. Zeng, and J. Ping Liu: Size-Dependent Chemical and Magnetic Ordering in L1₀-FePt Nanoparticles, *Advanced Materials*, 2006, 18, 2984-2988.
- ¹¹¹ A. Delattre, S. Pouget, J.F. Jacquot, Y. Samson, and P. Reiss: Stable Colloidal Solutions of High-Temperature- Annealed L1₀ FePt Nanoparticles, *Small*, 2010, 6, 932–936.
- ¹¹² Yamamoto, S., Y. Morimoto, T. Ono et M. Takano: *Magnetically superior and easy to handle L1₀-FePt nanocrystals*. *Applied Physics Letters*, 2005, 87 ,032503.
- ¹¹³ Yamamoto, S., Y. Morimoto, Y. Tamada, Y. K. Takahashi, K. Hono, T. Ono et M. Takano: Preparation of Monodisperse and Highly Coercive L1₀-FePt Nanoparticles Dispersible in Nonpolar Organic Solvents, *Chemistry of Materials*, 2006, 18 ,5385-5388.
- ¹¹⁴ Aslam, M., L. Fu, S. Li, Vinayak P. Dravid : Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005 ,290 , 444–449.
- ¹¹⁵ X.Gao , K.Tam, K.M.K Yu et S.C.Tsang: Synthesis and characterization of thiol-capped FePt nanomagnetic porous particles, *Small Journal*, 2005, 10, 949-952.
- ¹¹⁶ Graf, C., Dirk L. J. Vossen, A. Imhof et A. van Blaaderen: A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica, *Langmuir*, 2003, 19, 6693-6700.
- ¹¹⁷ Iwamoto, T., K. Matsumoto, Y. Kitamoto, N. Toshima: Direct synthesis of fct-structured FePt nanoparticles at low temperature with assistance of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Journal of Colloidal and Interface Science*, 2007 308, 564-567.
- ¹¹⁸ Doh C. Lee, Frederic V. Mikulec, Jose´ M. Pelaez, Bonil Koo, and Brian A. Korgel: Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals, *Journal of physical chemistry*, 2006, 110, 11160-11166.

-
- ¹¹⁹ Hellweg, T.: Phase structure of micro-emulsions, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 2002, 7, p.50-56.
- ¹²⁰ Sager, W. F. C. : Microemulsion Templating. In *Nanostructured Soft Matter*; Zvelindovsky, A. V., Ed.; Springer: Dordrecht, 2007.
- ¹²¹ Destree, C.; Nagy, J. B.: Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from Microemulsions, *Advanced Colloid Interface Science*, 2006, 353,123-126.
- ¹²² V. Horn, W. D.; Ogilvie, M. E.; Flynn, P. F.: Reverse Micelle Encapsulation as a Model for Intracellular Crowding, *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131, 8030-8039.
- ¹²³ Langevin, D. : Micelles and Microemulsions, *Annual Review of Physical Chemistry*, 1992, 43, 341-369.
- ¹²⁴ Sedgwick, M. A.; Crans, D. C.; Levinger, N. E.: What Is Inside a Nonionic Reverse Micelle? Probing the Interior of Igepal Reverse Micelles Using Decavanadate, *Langmuir*, 2009, 25, 5496-5503.
- ¹²⁵ Uskokovic, V.; Drogenik, M.: Reverse micelles: inert nanoreactor or Physico-chemically Active Guides of the Capped Reaction, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 133, 23-34.
- ¹²⁶ F.J.Arriagada, K.Osseo-Asare: Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil Microemulsion: Effect of the water/Surfactant molar ratio and ammonia concentration, *Journal of colloid and Interface Science*, 1999, 211 210-220.
- ¹²⁷ L. Colak and G. C. Hadjipanayis: Phase Transformation in Silica-Coated FePt Nanoparticles, *IEEE Transactions On Magnetics*, 45, 2009.
- ¹²⁸ Zhou, T., M. Lu, Z. Zhang, H. Gong,* W. S. Chin et B. Liu: Synthesis and Characterization of Multifunctional FePt/ ZnO Core/Shell Nanoparticles, *Advanced Materials*, 2010, 22, 403-406.
- ¹²⁹ Kang ,S., G. X. Miao, S. Shi, Z. Jia, David E. Nikles et J. W. Harrell: Enhanced Magnetic Properties of Self-Assembled FePt Nanoparticles with MnO Shell, *Journal of American Chemical Society*, 2006, 128, 1042-1043 .
- ¹³⁰ J.Kim, C.Rong, Y.Lee, J.P.Liu and S.Sun: From Core/Shell Structured FePt/Fe₃O₄/MgO to Ferromagnetic FePt Nanoparticles, *Chemical Materials*, 2008, 20, 7242–7245.
- ¹³¹ Kim, J., C. Rong, J. P. Liu et S. Sun: Dispersible Ferromagnetic FePt Nanoparticles, *Advanced Materials*, 2009, 21, 906–909.
- ¹³² J.Kim, Y.Lee, and S.Sun: Structurally Ordered FePt Nanoparticles and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction Reaction, *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132, 4996–4997.
- ¹³³ X.Teng and H. Yang: Synthesis of Face-Centered Tetragonal FePt Nanoparticles and Granular Films from Pt@Fe₂O₃ Core-Shell Nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 14559-14563.

-
- ¹³⁴ H. Míguez, F. Meseguer, C. López, I. Blanco, J.S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, and V. Fornø: Control of the Photonic Crystal Properties of fcc-Packed Submicrometer SiO₂ Spheres by Sintering, *Advanced Materials*, 1998, 10, 480-483.
- ¹³⁵ ASM Specialty Handbook, Nickel, Cobalt and their alloys, J.R Davis , editor, 2000 : powder metallurgy processing of Nickel Alloys, p.204.
- ¹³⁶ I.K. Snook, W. van Megen: The solvation force between colloidal particles, 1979, 74, 332-334.
- ¹³⁷ Ben C. Freasier and Sture Nordholm: A generalized van der Waals model for solvation forces between solute particles in a colloidal suspension, *Journal of chemical Physics*, 1983, 79, 4331-4338.
- ¹³⁸ Thompson P., Cox D.E. et Hastings J.B.: Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃, *Journal of Applied Crystallography*, 1987, 20, 79-83.
- ¹³⁹ J. Faerber : Méthodes d'analyse chimique et structurale sur le Microscope Electronique à Balayage, *MicroAnalyse X*, IPCMS, Septembre 2008. Disponible sur : <http://www-ipcms.u-strasbg.fr/IMG/pdf/MicroanalyseX-09.pdf>
- ¹⁴⁰ M. Descostes, F. Mercier, N. Thommat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer: Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples, *Applied Surface Science*, 2000, 165, 288–302.
- ¹⁴¹ T. Yamashita, P. Hayes: Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials, *Applied Surface Science*, 2008, 254, 2441–2449.
- ¹⁴² P. de la Presa, T. Rueda, A. Hernando, J. M. Ramallo-López, L. J. Giovanetti, and F. G. Requejo: Spontaneous oxidation of disordered fcc FePt nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 2008, 103, 103909.1-103909.8.
- ¹⁴³ L. Han, U. Wiedwald, B. Kuerbanjiang and Paul Ziemann: Fe oxidation versus Pt segregation in FePt nanoparticles and thin films, *Nanotechnology*, 2009, 20, 285706.1-285706.7.
- ¹⁴⁴ M. Seah and W. Dench: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surface and Interface Analysis*, 1979, 1, 2-11.
- ¹⁴⁵ J.Grimblot : L'analyse de surface des solides par spectroscopie électroniques et ionique, Chapitre III.4, *Analyse de surface et aspect quantitatif*, p.42, Masson, Paris, 1995.
- ¹⁴⁶ J. F Moulder, W. F Stickle, P. E Sobol et K. D Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, p.13, Physical Electronic inc, 1995.
- ¹⁴⁷ P.Mills and J.L Sullivan: A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1983, 16, 723-732.
- ¹⁴⁸ T. Choudhury, S.O Saied, J L Sullivan and A.M Abbot: Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment, *Journal of Phys. D: Appl. Phys.* 1989, 22, 1185-1195.

-
- ¹⁴⁹ I. Langmuir: The shapes of group molecules forming the surfaces of molecules, *Proc. Nat. Acad. Science*, 1917, 3, 251-257.
- ¹⁵⁰ M. Iwahashi, Y. Kasahara, H. Matsuzawa, K. Yagi, K. Nomura, H. Terauchi, Y. Ozaki, M. Suzuki : Self-Diffusion: Dynamical Molecular Conformation, and Liquid Structures of n-Saturated and Unsaturated Fatty Acids, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 6186-6194.
- ¹⁵¹ A. Gericke , H. Huehnerfuss: Investigation of Z- and E-Unsaturated Fatty Acids, Fatty Acid Esters, and Fatty Alcohols at the Air/Water Interface by Infrared Spectroscopy, *Langmuir*, 1995, 11, 225–230.
- ¹⁵² N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, D. Weller: FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, 266, 178–184.
- ¹⁵³ Lim M.S.; Feng K.; Chen X.; Wu N.; Raman A.; Nightingale J.; Gawalt E.S.; Korakakis D.; Hornak L.A.; Timperman A.T.: Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide, *Langmuir*, 2007, 23, 2444-2452.
- ¹⁵⁴ Kataby, G., M. Cojocaru, R. Prozorov et A. Gedanken: Coating Carboxylic Acids on Amorphous Iron Nanoparticles, *Langmuir*, 1999, 15, 1703-1708.
- ¹⁵⁵ Tao, Y.-T.: Structural Comparison of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper, and Aluminum. *Journal of American Chemical Society*, 1993, 115, 4350-4358.
- ¹⁵⁶ V. E Pukha, E. N Zubarev, A. N Drozdov, A. T Pugachov, S. H Jeong and S. C Nam: Growth of nanocomposite films from accelerated C₆₀ ions, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45, 335302-335310.
- ¹⁵⁷ R. G Pearson: Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1. *Journal of Chemical Education*, 1968, 45, 581-587.
- ¹⁵⁸ G. Mie: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annals of Physics*, 1908, 330, 377-445.
- ¹⁵⁹ H. C. Hulst, H. C. Van De Hulst: Light scattering: by small particles, Part II.9, p144-128, J. Wiley and sons Inc, 1957.
- ¹⁶⁰ B J. Frisken : Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data, *Applied Optics*, 2001, 40, 4087-4091.
- ¹⁶¹ A. Kussmann, G.G vonrittberg: Untersuchung über die umwandlungen im system platin eisen, *Zeitschrift für metallkunde*, 1950, 41, 470-477.
- ¹⁶² A. Delattre : Synthèses chimiques, transformation de phase et études des propriétés magnétiques des nanoparticules de FePt, FePd, Thèse préparée au sein de l'institut nanosciences et cryogénie Laboratoire Structure et propriétés d'architectures moléculaires CEA Grenoble – CNRS - UJF, 2010.
- ¹⁶³ P. COSTA: Nanomatériaux Structure et élaboration, *Techniques de l'ingénieur*, 2001, M 4026, p2-11.

-
- ¹⁶⁴ A.S. Kurlov and A.I. Gusev : Effect of ball-milling parameters on the particle size in nanocrystalline powders, *Technical Physics Letters*, 2007, 33, 828-832.
- ¹⁶⁵ S. Ruggeri, C. Lenain, L. Roué, Houshang Alamdari, Guo Xian Liang, Jacques Huot, Robert Schulz: Optimization of the Ball-Milling Parameters for the Synthesis of Amorphous MgNi Alloy Used as Negative Electrode in Ni-MH Batteries, *Materials Science Forum*, 2001, 377, 63-70.
- ¹⁶⁶ P.BLAZY, J.YVON, E-A.JDID: Fragmentation - Aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur*, 2006, J 3050, 2-14.
- ¹⁶⁷ D.BERNACHE-ASSOLLANT, J-P. BONNET: Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1: frittage en phase solide, *Techniques de l'ingénieur*, 2005, AF 6620, 1-20.
- ¹⁶⁸ F.Rouquerol, L.Luciani, P.Llewellyn, R.Denoyel et J.Rouquerol: Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur*, 2003, P 1050, 2-24.
- ¹⁶⁹ J-L Lemyre, S. Lamarre, A. Beaupre, and A. M. Ritcey: A New Approach for the Characterization of Reverse Micellar Systems by Dynamic Light Scattering, *Langmuir* 2010, 26(13), 10524–10531.
- ¹⁷⁰ R. P. Bagwe, C. Yang, L. R. Hilliard, and W. Tan: Optimization of Dye-Doped Silica Nanoparticles Prepared Using a Reverse Microemulsion Method, *Langmuir* 2004, 20, 8336-8342.
- ¹⁷¹ F.J.Arriagada, K.Osseo-Asare: Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil Microemulsion: Effect of the water/Surfactant molar ratio and ammonia concentration, *Journal of colloid and Interface Science*, 1999, 211, 210-220.
- ¹⁷² P.Innocenzi : Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview, *Journal of Non-crystalline Solids*, 2003 ,313 ,309-319.
- ¹⁷³ Y-S. Li, A.Ba : Spectroscopic studies of triethoxysilane sol-gel and coating process, *Spectrochimica Acta*, 2008, Part A, 70, 1013-1019.
- ¹⁷⁴ S.Hayakawa, L.L. Hench : AM1 study on infra-red spectra of silica clusters modified by fluorine, *Journal of Non-crystalline Solids*, 2000, 262 , 264-270.
- ¹⁷⁵ N.Primeau, C.Vautey, M.Langlet: The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study, *Thin Solid Films*, 1997, 310, 47-56.
- ¹⁷⁶ Strachan, John (January, 1999). "A deadly rinse: The dangers of hydrofluoric acid". *Professional Carwashing & Detailing*. Retrieved 2006-08-30.
- ¹⁷⁷ Arijit Mitra, J. Donald Rimstidt: Solubility and dissolution rate of silica in acid fluoride solutions, 73, 23, 2009, 7045-7059.
- ¹⁷⁸ Mitra Arijit : Silica dissolution at low pH in the presence and absence of fluoride.
Disponible sur : <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-05122008-150550/>
- ¹⁷⁹ X.X. Gao, M. Cyr, S. Multon, A. Sellier : A comparison of methods for chemical assessment of reactive silica in concrete aggregates by selective dissolution, *Cement and Concrete Composites*, 37, 2013, 82-94.

-
- ¹⁸⁰ F. Liu, Z. Zhao, L. Qiu, L. Zhao: Applications of XPS on Nanoscale Material Research, *Journal of Surface Analysis*, 2009, 15, 271-273.
- ¹⁸¹ M. Müller and K. Albe: Kinetic lattice Monte-Carlo simulations on the ordering kinetics of free and supported FePt L10-nanoparticles, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, 2, 40–46.
- ¹⁸² A.B. Bortz, M. H. Kalos, J.L. Lebowitz: A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems, *Journal of Computational Physics*, 1975, 17, 10-18.
- ¹⁸³ K. A. Fichtorn, W. H. Weinberg: Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *Journal of Chemical Physics*, 1991, 95, 1090-1096.
- ¹⁸⁴ L. Colak and G. C. Hadjipanayis: Phase Transformation in Silica-Coated FePt Nanoparticles, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 2009, 45, 10, 4081-4084.
- ¹⁸⁵ G. W. Morey, "The Properties of Glass", pp. 275–8, Reinhold publishing corporation, New York, 1954.
- ¹⁸⁶ Y. Kinemuchi, A. Towata, and M. Yasuoka: Nanocomposites Derived from Core–Shell Nanoparticles via Creep Deformation of an Amorphous Silica Layer Below its Glass Transition Temperature, *Journal of American Ceramic Society*, 2013, 96, 429-435.
- ¹⁸⁷ W. Stöber, A. Fink and E. Bohn: Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26, 62-69.
- ¹⁸⁸ G. W. Scherer, C. J. Brinker, and E. P. Roth: Sol->Gel->Glass: III. Viscous Sintering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1985, 72, 369-389.
- ¹⁸⁹ G. W. Scherer: Dilation of Porous Glass, *Journal of American Ceramics Society*, 1986, 69, 473-80.
- ¹⁹⁰ T.M.Parrill : Heat treatment of spun-on acid-catalyzed sol-gel silica films, *Journal of Material Research*, 9, 1994, 9, 723-730.
- ¹⁹¹ R.M. Almeida, H.C. Vasconcelos : Relationship between infrared absorption and porosity in silica-based sol-gel films, *SPIE*, 1994, 2288, 678-687.
- ¹⁹² A. Van Blaaderen, J.Van Geest, A. Vrij: Monodisperse Colloidal Silica Spheres from Tetraalkoxysilanes: Particle Formation and Growth Mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 154, 482-501.
- ¹⁹³ A.Tomou, I.Panagiotopoulos and D.Gournis: $L1_0$ ordering and magnetic interactions in FePt nanoparticles embedded in MgO and SiO₂ shell matrices, *Journal Of Applied Physics*, 102, 2007, 023910-1_5.
- ¹⁹⁴ P.Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, IX-p.6, ICMCB-CNRS, 2012.
- ¹⁹⁵ Model independent evaluation of overlapped Mossbauer spectra, *Journal of Physics E: Science Instrumental*, 1974, 7, 526-532.
- ¹⁹⁶ A-L. Morel, S.I. Nikitenko, K.Gionnet, A.Wattiaux, J.L. Kee-Him, C.Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, and M. Simonoff: Sonochemical Approach to the Synthesis of

Fe₃O₄@SiO₂ Core_Shell Nanoparticles with Tunable Properties, *Journal of American Chemical Society*, 2008, 2, 847-856.

¹⁹⁷ H.L. Wang, Y. Huang, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, D. Weller, A. Simopoulos: Effects of annealing on the magnetic and structural properties of FePt nanoparticles prepared by chemical synthesis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310, 22-27.

¹⁹⁸ M. Tilbrook: Mössbauer and Magnetisation Measurements of FePt Nanoparticles for Magnetic Recording Media, Thesis for Bachelor of Science (Physics), 4.2, p.18, University of Western Australia.

¹⁹⁹ Y. Tamada, S. Yamamoto, S. Nasu, and T. Ono: Structural and magnetic properties of L1₀-FePt nanoparticles aligned by external magnetic field, *PHYSICAL REVIEW B*, 2008, 78, 214428.1-214428.8.

²⁰⁰ K. Aissou, G. Fleury, G. Pecastaings, G. Hadziioannou, T. Alnasser, S. Mornet, G. Goglio: Hexagonal-to-Cubic Phase Transformation in Composite Thin Films Induced by FePt Nanoparticles Located at PS/POE Interfaces, *Langmuir*, 2011, 27, 14481-14488.

²⁰¹ P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solution, *Journal of Chemical Physics*, 9, 660-661.

²⁰² M.L. Huggins: Solutions of Long Chain Compounds, *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 440-441.

²⁰³ M.W. Matsen and M. Shick: Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt, *Physical Review Letters*, 1994, 72, 2660-2663.

²⁰⁴ T. Ohta, K. Kawasaki: Equilibrium morphology of block copolymer melts, *Macromolecules*, 1986, 19, 2621-2632.

²⁰⁵ M.W. Matsen, F.W. Bates: Origins of complex self-assembly in block-copolymers, *Macromolecules*, 1996, 29, 7641-7644.

²⁰⁶ J. Peng, D.H. Kim, W. Knoll, Y. Xuan and B. Li: Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer, *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125, 064702.1-064702.8.

²⁰⁷ Y. Xuan, J. Peng, I. Cui, H. Wang, B. Li and Y. Han: Morphology of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment, *Macromolecules*, 2004, 37, 7301-7307.

²⁰⁸ H.W. Li, W.T.S. Huck: Ordered block-copolymer assembly using nanoimprint lithography, *Nano Letters*, 2004, 4, 1633-1636.

²⁰⁹ S.G. Xiao, X.M. Yang, E.W. Edwards, Y.H. Ya, P.F. Nealey: Graphoepitaxy of cylinder-forming block copolymers for use as templates to pattern magnetic metal dot arrays, *Nanotechnology*, 2005, 16, S324-S329.

²¹⁰ Stefan Landis. La nanolithographie, EGEM, électronique et micro-électronique, éd Lavoisier, 2010, Chapitre V: Transferts de motifs par auto-assemblage, p.273.

²¹¹ Sundrani, D., Darling, S.B., Sibener, S.J.: Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains, *Nano Letters*, 2004, 4, 273-276.

²¹² Yokoyama, H.; Mates, T. E.; Kramer, E. J.: Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films *Macromolecules*, 2000, 33, 1888-1898.

²¹³ R. Buonsanti, T. E. Pick, N. Krins, T. J. Richardson, B. A. Helms, and D. J. Milliron: Assembly of Ligand-Stripped Nanocrystals into Precisely Controlled Mesoporous Architectures, *Nano Letters*, 2012, 12, 3872-3877.

-
- ²¹⁴ L. He, Z. Pan, L. Zhang and H. Liang: Microphase transitions of block copolymer/nanorod composites under shear flow, *Soft Matter*, 2011, 7, 1147–1160.
- ²¹⁵ C-T Lo, Y-C Chang, S-C Wu, C-L Lee: Effect of particle size on the phase behavior of block copolymer/nanoparticles composites, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, 368, 6-12.
- ²¹⁶ X Xia, E Metwalli, M A Ruderer, V Korstgens, P Busch, P Boni and P Muller-Buschbaum: Nanostructured diblock copolymer films with embedded magnetic nanoparticles, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23, 254203.1-254203.9.
- ²¹⁷ M. Martins, M C. Neves, A C C Esteves, P I Girginova, A J Guiomar, V S Amaral and T Trindade: Biofunctionalized ferromagnetic CoPt₃/polymer nanocomposites, *Nanotechnology*, 2007, 18, 1-7.
- ²¹⁸ Darling, S. B.; Yufa, N. A.; Cisse, A. L.; Bader, S. D.; Sibener, S.: Self-Assembly of FePt Nanoparticles on Modified Diblock Copolymer Templates, *Journal of Advanced Materials*, 2005, 17, 2446-2450.
- ²¹⁹ A. Knoll, A. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Krausch, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky and R. Magerle: Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers, *Physical Review Letters*, 2002, 89, 5501-5504.
- ²²⁰ C. Minelli, I Geissbuehler, H. Heinzelmann, H. Vogel, R. Pugin, M. Liley: Organization of nanoparticles on hard substrates using block copolymer films as templates, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, 6, 1611-1619.
- ²²¹ Haryono, A.; Binder, W. H.: Controlled Arrangement of Nanoparticles Arrays in Block-Copolymer Domains, *Small*, 2006, 2, 600-611.
- ²²² D. Park and E. Sancaktar: Effects of substrate-blocks interactions on the phase behaviors of cylinder-forming block copolymers, *AIP ADVANCES*, 2011, 1, 012118.1-012118.2.
- ²²³ J. Peng, Y. Han, W. Knoll, D.H Kim: Development of Nanodomain and Fractal Morphologies in solvent Annealed Block Copolymer Thin Films, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28, 1422-1428.
- ²²⁴ B. Kim, S.W Hong, S.Park, J.Xu, S-K Hong and T.P Russel: Phase transition behavior in thin films of block copolymers by use of immiscible solvent vapors, *Soft Matter*, 2011, 7, 443-447.
- ²²⁵ J. Bang, B.J Kim, G.E Stein, T.P Russel, X. Li, J. Wang, E.J Kramer and C.J Hawker: Effect of Humidity on the ordering of POE-based Copolymer Thin Films, *Macromolecules*, 2007, 40, 7019-7025.
- ²²⁶ G.K. Xu, X.Q. Feng: Position transitions of polymer-grafted nanoparticles in diblock-copolymer nanocomposites, *Polymer Letters*, 2011, 5, p.374-383.
- ²²⁷ H. Chen, E. Ruckenstein: Structure and particle aggregation in block copolymer-binary nanoparticle composites, 2010, *Polymer*, 51, 5869-5882.
- ²²⁸ Huh, J.; Ginzburg, V. V.; Balazs A. C: Thermodynamic Behavior of Particle/Diblock Copolymer Mixtures: Simulation and Theory, *Macromolecules*, 2000, 33, 8085-8096.

-
- ²²⁹ Q. Wei, Y. Lin, E.R. Anderson, A. L. Briseno, S. P. Gido and J.J. Watkins: Additive-Driven Assembly of Block Copolymer_Nanoparticle Hybrid Materials for Solution Processable Floating Gate Memory, 2012, 6, 1188-1194.
- ²³⁰ J. J Chiu, B. J Kim, E. J Kramer, D. J. Pine: Control of Nanoparticles Location in Block Copolymers, Journal of American Chemical Society, 2005, 127, 5036-5037.
- ²³¹ Y. Lin, V.K. Daga, E.R. Anderson, S.P. Gido and J.J. Watkins: Nanoparticle-Driven Assembly of Block Copolymers: A Simple Route to Ordered Hybrid Materials, Journal of the American Chemical Society, 2011, 133, 6513–6516.
- ²³² C.Xu, K.Ohno, V. Ladmira, R.J. Composito: Dispersion of polymer-grafted magnetic nanoparticles in homopolymers and block copolymers, Polymer, 2008, 49, 3568-3577.
- ²³³ J. J Chiu, B. J Kim, G. R Yi, J Bang, E. J Kramer, D. J Pine: Distribution of Nanoparticles in Lamellar Domains of Block Copolymers, Macromolecules 2007, 40, 3361-3365.
- ²³⁴ F. Martinez-Pedrero, M. Tirado-Miranda, A. Schmitt, J. Callejas-Fernandez: Aggregation of magnetic polystyrene particles: A light scattering study, Colloids and Surfaces A - Physicochemical and engineering Aspects, 2005, 270, 317-322.
- ²³⁵ Kim, B. J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.: Effect of Polymer Ligand Molecular Weight on Polymer-coated Nanoparticle Location in Block Copolymers, Macromolecules, 2008, 41, 436-447.
- ²³⁶ Kim, B. J.; Fredrickson, G. H.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J.: Nanoparticle surfactants as a route to bicontinuous block copolymer morphologies, Langmuir, 2007, 23, 7804-7809.
- ²³⁷ Park, S. C.; Kim, B. J.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J.; Bang, J.; Ha, J. S.: Controlled Ordering of Block Copolymer Thin Films by the Addition of Hydrophilic Nanoparticles, Macromolecules, 2007, 40, 8119-8124.
- ²³⁸ Matsen, M. W.; Bates, F. S.: Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime, Journal of Chemical Physics, 1997, 106, 2436-2448.
- ²³⁹ Z.Li, S-C Chang and R. S Williams: Self-Assembly of Alkanethiol Molecules onto Platinum and Platinum Oxide Surfaces, Langmuir 2003, 19, 6744-6749.
- ²⁴⁰ Royce W. Murray, W. Peter Wuelfing, Stephen M. Gross and Deon T. Miles: Nanometer Gold Clusters Protected by Surface-Bound Monolayers of Thiolated Poly(ethylene glycol) Polymer Electrolyte, Journal of American Chemical Society, 1998, 120, 12696-12697.
- ²⁴¹ P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides and P. E. Laibinis: Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability To Resist Protein Adsorption, Journal of Physical Chemistry, 1998, 102, 426-436.
- ²⁴² G.L Ellman: Tissue sulfhydryl groups, 1959, 82, 70-77.
- ²⁴³ H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z.L. Wang, and J.P. Liu: Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles, Applied Physics Letters, 2004, 85, 792-794.

-
- ²⁴⁴ J-H Lee, J-T Jang, J-S Choi, S.H Moon, S-H Noh, J-W Kim, J-G Kim, I-S Kim, K.I Park and J. Cheon: Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, *Nature Nanotechnology*, 2011, 6, 418-422.
- ²⁴⁵ H. Akbari, S. A. Sebt, H. Arabi, H. Zeynali, M. Elahi: FePt₃/CoFe₂O₄ core/shell nanostructures and their magnetic properties, *Chemical Physics Letters*, 2012, 524, 78–83.
- ²⁴⁶ C. Wang, Y. Hou, J. Kim, and S. Sun: A General Strategy for Synthesizing FePt Nanowires and Nanorods, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46, 6333 –6335.
- ²⁴⁷ N. Poudyal, G.S. Chaubey, V. Nandwana, C-B Rong, and J .P. Liu: Synthesis of FePt Nanorods and nanowires by a facile method, *Nanotechnology*, 2008, 19, 355601.1-4.
- ²⁴⁸ M. Chen, T. Pica, Y-B Jiang, P. Li, K.Yano, J. P. Liu, A. K. Datye and H. Fan : Synthesis and Self-Assembly of fcc Phase FePt Nanorods, *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129, 6348-6349.
- ²⁴⁹ J.M. Greneche et A. Wattiaux: La spectrométrie Mössbauer. Groupe Francophone de Spectroscopie Mössbauer (GFSM). Disponible sur: <http://www.gfsm.fr/spip.php?article67>.
- ²⁵⁰ G.Prado: Etude structurale et électrochimique des matériaux d'électrode positive Li_x(Ni_yFe_zCo_t)O₂. Caractérisation par spectroscopie Mössbauer, Thèse de Doctorat à l'université Bordeaux 1, Partie A.I.2.6, p.37, 2000.
- ²⁵¹ R.A. Segalman, A. Hexemer, R.C. Hayward, E.J. Kramer: Ordering and Melting of Block Copolymer Spherical Domains in 2 and 3 Dimensions, *Macromolecules*, 2003, 36, 3272-3278.
- ²⁵² M.R. Hammond, S.W. Sides, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, J. Ruokolainen, S.F. Hahn: Adjustment of Block Copolymer Nanodomain Sizes at Lattice Defect Sites, *Macromolecules*, 2003, 36, 8712-8716.
- ²⁵³ H.W. Li, W.T.S Huck: Ordered block-copolymer assembly using nanoimprint lithography, *Nano letters*, 2004, 4, 1633-1636.
- ²⁵⁴ S.G.Xiao, X.M.Yang, E.W.Edwards, Y.H Ya, P.F. Nealey: Graphoepitaxy of cylinder-forming block copolymers for use as templates to pattern magnetic metal dot arrays, *Nanotechnology*, 2005, 16, S324-S329.
- ²⁵⁵ Stefan Landis. La nanolithographie, EGEM, électronique et micro-électronique, éd Lavoisier, 2010, Chapitre V : Transferts de motifs par auto-assemblage, p.273.
- ²⁵⁶ Sundrani.D, Darling S.B, Sibener S.J.: Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains, *Nano Letters*, 2004, 4,273-276.
- ²⁵⁷ Yokoyama, H.; Mates, T. E.; Kramer, E. J.: Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films *Macromolecules*, 2000, 33, 1888-1898.



Table des Figures



Chapitre I

<u>Figure I.1</u> : Graphique représentant l'évolution de la densité de stockage des disques durs.	11
<u>Figure I.2</u> : Schéma illustrant les différentes parties d'un disque dur.	12
<u>Figure I.3</u> : Schéma représentant la disposition des domaines magnétiques en couche mince granulaire dans un système d'enregistrement dit longitudinal.....	13
<u>Figure I.4</u> : Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'enregistrement magnétique longitudinal et perpendiculaire.....	13
<u>Figure I.5</u> : Schéma d'une zone de transition séparant deux domaines magnétiques dans le cas de médias granulaires longitudinaux.	14
<u>Figure I.6</u> : a) Schéma de fabrication de plots métalliques par <i>lift-off</i> élaborée par Thurn-Albrecht et al. Clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un réseau de plots de b) platine et c) d'or sur un substrat de SiO ₂	16
<u>Figure I.7</u> : Cliché de microscopie électronique en transmission (MET) d'un réseau hexagonal en deux dimensions de nanocristaux de FePt- γ ($\varnothing = 4\text{nm}$) synthétisées par Sun et al. et modifiées en surface par l'acide oléique et l'oleylamine.	17
<u>Figure I.8</u> : Graphe récapitulatif de l'ensemble des techniques d'élaboration incluant les méthodes « top-down » et « bottom-up ».	18
<u>Figure I.9</u> : (a) Schéma de la minimisation de l'énergie magnétique par internalisation du flux magnétique et création de domaines de Weiss. (b) Variation de l'aimantation M en fonction de l'excitation magnétique H pour un ensemble de nanoparticules ferromagnétiques.....	19
<u>Figure I.10</u> : (a) Graphe représentant les variations du champ coercitif d'un matériau ferromagnétique en fonction du rayon des nanoparticules. En insert, équation du rayon critique r_c . (b) Aimantation d'un ensemble de nanoparticules superparamagnétiques en fonction de l'excitation magnétique... ..	20
<u>Figure I.11</u> : Variation du moment magnétique d'une assemblée de nanoparticules en fonction de la température lors de mesures ZFC-FC.....	21
<u>Figure I.12</u> : Diagramme de phase de l'alliage FePt	25
<u>Figure I.13</u> : Graphique montrant la variation du paramètre de maille a en fonction de la composition x d'un film de Fe _x Pt _{1-x} γ (loi de Vegard) déposé par pulvérisation (épaisseur $\approx 20\text{ nm}$).....	26
<u>Figure I.14</u> : Structures cristallographiques des différentes phases de l'alliage FePt.....	27
<u>Figure I.15</u> : Graphe montrant l'évolution du paramètre d'ordre S avec le diamètre des nanoparticules de FePt (Fe ₅₅ Pt ₄₅) cristallisant dans la phase L1 ₀	27
<u>Figure I.16</u> : Graphes montrant l'évolution de la température de Curie (fct-FePt) ou de Néel (a) et du champ coercitif et d'aimantation à saturation (b) de nanoparticules de FePt en fonction de leur composition.....	28
<u>Figure I.17</u> : Variation de la constante d'anisotropie effective modélisée en fonction du nombre d'atomes au sein de nanoparticules de FePt pour différents paramètre d'ordre (S).....	29
<u>Figure I.18</u> : Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 4 nm de diamètre synthétisées par thermolyse du Fe(CO) ₅	31

<u>Figure I.19:</u> Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 3 nm de diamètre synthétisées par thermolyse du réactif de Collman.....	32
<u>Figure I.20:</u> Cliché de MET de nanoparticules FePt obtenus par réduction de Fe(acac) ₃	33
<u>Figure I.21:</u> Clichés de MET de nanoparticules de FePt synthétisées dans le TEG avec différents ligands additionnels (a) C ₁₂ E ₈ seul, (b) C ₁₂ E ₈ avec acide oléique et oleylamine et (c) C ₁₂ E ₈ avec acide oléique et pentadécanitrile.....	35
<u>Figure I.22:</u> Cliché de MET de nanoparticules de FePt de 5 nm de diamètre synthétisées par voie polyol dans le TEG puis transfert dans l'hexane (échelle non représentée par les auteurs).....	35
<u>Figure I.23:</u> Cliché de MET de nanoparticules de FePt synthétisées par voie solvothermale.....	36
<u>Figure I.24:</u> Evolution de la composition x de fer dans l'alliage Fe _x Pt _(1-x) en fonction de la quantité de précurseur de fer (Fe(CO) ₅) introduit.....	38
<u>Figure I.25:</u> Clichés de MET de nanoparticules FePt-γ présentant une distribution de taille bimodale synthétisées d'après le protocole de Monnier <i>et al.</i>	39
<u>Figure I.26:</u> Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille.....	40
<u>Figure I.27:</u> Modèle de nucléation et de croissance de nanoparticules de FePt synthétisées par voie chimique.....	41
<u>Figure I.28:</u> Contrôle de la taille de nanoparticules en absence de mûrissement d'Ostwald.....	42
<u>Figure I.29:</u> Clichés de MET de nanoparticules de FePt-γ de diamètre contrôlé (Chen <i>et al.</i>).	43
<u>Figure I.30:</u> Clichés de MET de nanoparticules de FePt-γ de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 9 nm.	44
<u>Figure I. 31:</u> (a) Diffractogrammes RX de nanoparticules de FePt après synthèse (A) et recuit à 450°C (B), 500°C (C), 550°C (D) et (E) 600°C (30 minutes/N ₂). (b) Cliché de MET de nanoparticules de FePt recuites (700°C, 4 h, Ar/H ₂). (c) Courbes M(H) des nanoparticules pour différents recuit.....	45
<u>Figure I.32:</u> (a) Cliché de MET de nanoparticules de FePt après recuit dans une matrice de NaCl (la matrice a été préalablement dissoute dans l'eau). (b) Hystérèses d'aimantation de nanoparticules de FePt de différents diamètres recuites dans une matrice de NaCl.....	48
<u>Figure I.33:</u> Mécanisme d'hydrolyse/Condensation du TEOS en milieu basique conduisant à la formation de silice amorphe.	49
<u>Figure I.34:</u> (a) Cliché de MET de nanoparticules FePt@SiO ₂ synthétisées en microémulsion (épaisseur écorce = 11 nm). (b) Epaisseur des écorces en fonction de la quantité de TEOS. (c) Diffractogramme RX de nanoparticules FePt@SiO ₂ recuites sous H ₂ /N ₂ (7%/93%) à différentes températures.....	50
<u>Figure I.35:</u> Clichés de MET de nanoparticules de (a) FePt@MgO avant recuit et (b) après recuit thermique et dissolution de l'écorce. (c) Diffractogramme RX de nanoparticules de FePt et de FePt@MgO recuites à 750°C durant 6 heures sous Ar/H ₂	51
<u>Figure I.36:</u> Schéma des différentes stratégies permettant de limiter la coalescence des nanoparticules de FePt lors de recuit à haute température (T > 600°C).	54
<u>Figure I.37:</u> Schéma de l'étape de dissolution des écorces d'oxyde après recuit et de redispersion des nanoparticules de FePt en présence de ligands.....	54

Chapitre II

<u>Figure II.1:</u> Schéma du montage et des principaux paramètres de la synthèse par thermolyse des nanoparticules de FePt- γ	59
<u>Figure II.2:</u> (a) Clichés de MET de nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse de Fe(CO) ₅ et Pt(acac) ₂ , de diamètres contrôlés et compris entre 4 et 8 nm. (b) Diamètres des nanoparticules mesurés au MET en fonction de R.....	61
<u>Figure II.3:</u> Clichés de MET en haute résolution de nanoparticules de FePt de 4 nm (a), 6 nm (b) et 8 nm (c) synthétisées par le protocole II.1.....	62
<u>Figure II.4:</u> Diffractogramme RX mesurés sur des poudres de nanoparticules de FePt de différents diamètres (R : rapport entre nombre de moles d'oleylamine et de Pt(acac) ₂).....	63
<u>Figure II.5 :</u> (a) Superposition du cliché de MET de nanoparticules de FePt et des émissions des niveaux d'énergies K α du fer et M α du platine mesurés par EDX-STEM. (b) Spectre de la zone d'analyse et (c) quantification du fer et du platine.....	67
<u>Figure II.6 :</u> Histogrammes des distributions statistiques du taux de fer et populations cumulées mesurées par EDX-STEM sur des nanoparticules de FePt de (a) 4 nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm.	68
<u>Figure II.7</u> Spectres XPS correspondants aux orbitales (a) 4f des atomes de platine et (b) 2p des atomes de fer des nanoparticules de FePt de différents diamètres.....	70
<u>Figure II.8:</u> Spectre XPS des orbitales 2p _{3/2} et 2p _{1/2} du fer mesuré et calculé à partir de différentes composantes attribuables aux différents degrés d'oxydation du fer pour les nanoparticules de FePt de (a) 4nm, (b) 6 nm et (c) 8nm.	71
<u>Figure II.9:</u> Diffractogrammes RX d'une poudre de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm après différents temps d'exposition à l'air. En insert, paramètres de maille a et coefficients de reliabilité calculés après affinement de profil (<i>Fullprof</i>).....	73
<u>Figure II.10:</u> Graphes montrant les pourcentages atomiques du fer, du platine, du carbone et de l'oxygène mesurés par XPS sur des nanoparticules de FePt de (a) 4nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm après décapage ionique selon différentes profondeurs.....	74
<u>Figure II.11:</u> Spectres superposés des orbitales 2p du fer mesurés par XPS sur des nanoparticules de FePt de (a) 4nm, (b) 6 nm et (c) 8 nm après décapage ionique selon différentes profondeurs.....	75
<u>Figure II.12:(a)</u> Graphe montrant l'évolution de la composition moyenne des nanoparticules de FePt ($\varnothing \approx 6$ nm) mesurée par ICP-OES en fonction de P. Clichés de MET de nanoparticules de FePt de 6 nm de diamètre synthétisées pour un rapport P égal à (b) 2, (b) 2,2, (c) 2,4 et (d) 2,5.....	76
<u>Figure II.13:</u> Perte de masse mesurée en ATG sous un flux d'air sur une poudre sèche de nanoparticules de FePt.....	78
<u>Figure II.14:</u> Spectres IR (DRIFT) des molécules d'oleylamine et d'acide oléique seules (a) et des nanoparticules de FePt en présence de ligands acide oléique et oleylamine (b).....	79
<u>Figure II.15:</u> Schéma représentant la complexation (a) monodentate, (b) bidentate et (c) pontante des atomes de fer en surface des nanoparticules de FePt par l'acide oléique.....	80
<u>Figure II.16:</u> Spectres mesurés en XPS correspondant aux orbitales (a) C _{1s} et (b) N _{1s} associés à la présence de chaînes de ligands organiques adsorbées à la surface des nanoparticules.	81

<u>Figure II.17:</u> (a) Diagramme de distribution de taille en volume de nanoparticules de FePt de 4 nm dispersées dans le cyclohexane mesuré en DLS et (b) corrélogramme associé.	82
<u>Figure II.18:</u> Mesure d'aimantation à 300K des nanoparticules de FePt- γ (6 nm) en fonction du champ magnétique appliqué. En insert, zoom à faibles champs.....	84
<u>Figure II.19 :</u> Mesures d'aimantation (ZFC/FC) d'une poudre de nanoparticules de FePt- γ (6 nm) sous un champ magnétique de 100 Oe.	85
<u>Figure II.20:</u> Clichés de MEB (électrons secondaires) de poudres de NaCl pour un broyage durant (a) 10 minutes, (b) 1 heure et (c) 3 heures. (d) Graphique montrant l'évolution du diamètre des grains de NaCl avec le temps de broyage.	87
<u>Figure II.21:</u> Diffractogramme RX mesuré et affiné sous <i>FullProf</i> de nanoparticules FePt-L1 ₀ de 4 nm, après recuit pour un ratio NaCl/FePt égal à 400/1 et élimination de la matrice de NaCl.	90
<u>Figure II.22:</u> (a, b) Clichés de MET de nanoparticules de FePt (4 nm) recuites pour un rapport massique NaCl/FePt égal à (a) 100/1 et (b) 400/1. (c) Cliché de MET de nanoparticules de FePt (6 nm) recuites pour un rapport massique NaCl/FePt = 400/1.	91
<u>Figure II.23:</u> (a) Spectres XPS des orbitales 2p du fer avant et après recuit (Ar/H ₂) des nanoparticules de FePt. (b) Spectre XPS ,après recuit, des orbitales 2p du fer mesuré et calculé à partir des différents degrés d'oxydation.....	93
<u>Figure II.24 :</u> Courbes d'aimantations isothermes mesurées à 300 K sur des poudres de nanoparticules FePt-L1 ₀ de (a) 4,6 ± 1 nm et (b) 6,7 ± 1,3 nm recuites dans une matrice de NaCl.....	94
<u>Figure II.25 :</u> Mesures d'aimantation isochamp (H =100 Oe) d'une poudre de nanoparticules de (a) FePt- γ (4 nm), (b) FePt-L1 ₀ (4,6 ± 1 nm) et (c) FePt-L1 ₀ (6,7 ± 1,3 nm).....	95
<u>Figure II.26:</u> (a) Cliché de MET et (b) spectre XPS de l'orbitale 1s des atomes de carbone des nanoparticules de FePt après recuit et élimination de la matrice de NaCl.....	97
<u>Figure II.27:</u> (a) Cliché de MET et (b,c) diffractogrammes RX de nanoparticules de FePt recuites (ratio 400/1, broyage 1 heure) en présence (b) et en l'absence (a,c) de ligands.	98

Chapitre III

<u>Figure III.1:</u> Schéma de l'encapsulation des nanoparticules FePt- γ en micro-émulsion inverse.	105
<u>Figure III.2:</u> Clichés de MET de nanoparticules FePt- γ @SiO ₂ synthétisées en micro-émulsion inverse pour des nanoparticules de FePt- γ de différents diamètres.....	107
<u>Figure III.3:</u> (a) Spectre Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) d'une poudre de nanoparticules FePt- γ @SiO ₂	108
<u>Figure III.4:</u> Diffractogrammes RX d'une poudre de nanoparticules FePt@SiO ₂ (a) directement après recuit (700°C/4h) et (b) après recuit et lavage dans une solution aqueuse basique (0,5 M NaOH, pH>12) durant 3 jours.	109
<u>Figure III.5:</u> (a)-(c)Clichés de MET de nanoparticules de FePt de 6 nm de diamètre après recuit et élimination de l'écorce de silice. (d) Distributions des diamètres des nanoparticules observées au MET avant et après recuit.	111

<u>Figure III.6:</u> Diffractogramme RX mesuré et affiné d'une poudre de nanoparticules de FePt après élimination de l'écorce de silice.....	112
<u>Figure III.7:</u> Spectres mesurés en XPS avant et après recuit sous atmosphère réductrice des orbitales (a) 4f du platine et (b) 2p du fer des nanoparticules de FePt.	113
<u>Figure III.8:</u> (a) Mesures d'aimantation des nanoparticules de FePt avant et après recuit en fonction de la température (ZFC-FC). (b) Hystérèse d'aimantation (à 300 K) des nanoparticules de FePt recuites.....	114
<u>Figure III.9:</u> Diffractogrammes RX mesurés sur des nanoparticules de FePt (6 nm) (a) avant recuit et après recuit à (b) 600 °C, (c) 650 °C, (d) 700°C, (e) 750°C et (f) 800°C.....	116
<u>Figure III.10:</u> Clichés de MET de nanoparticules FePt@SiO ₂ obtenues après synthèse (a) puis recuites à une température de (b) 600°C, (c) 700°C et (d) 800°C.....	117
<u>Figure III.11:</u> Spectres Infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT) de nanoparticules de FePt@SiO ₂ avant et après recuit à différentes températures.....	119
<u>Figure III.12:</u> (a) Courbes d'aimantation (à 300 K) de nanoparticules FePt@SiO ₂ pour différentes températures de recuit. (b) Evolution de Mr/Ms et Hc en fonction de la température de recuit.	120
<u>Figure III.13:</u> Courbes d'aimantation mesurées en mode ZFC-FC au SQUID sur des poudres de nanoparticules de FePt avant et après recuit à différentes températures.....	121
<u>Figure III.14:</u> Clichés de MET de nanoparticules FePt@SiO ₂ recuites sous Ar/H ₂ (5%) à une température de 650°C durant (a) 4 heures, (b) 12 heures et (c) 24 heures.	122
<u>Figure III.15:</u> (a)-(e) Clichés de MET de nanoparticules FePt-γ@SiO ₂ synthétisées en micro-émulsion inverse (ϕ _{FePt} = 6nm). (f) Evolution de l'épaisseur des écorces de silice en fonction de la durée de synthèse.	124
<u>Figure III.16:</u> Clichés de MET de nanoparticules (a) FePt@SiO ₂ -μE et (b) FePt@SiO ₂ -μE/SG. (c) Evolution de l'épaisseur totale de l'écorce de silice en fonction de la quantité de TEOS lors de la synthèse en voie Sol-Gel.	126
<u>Figure III.17:</u> (a,b) Clichés de MET de nanoparticules (a) FePt@SiO ₂ -μE et (b) FePt@SiO ₂ -μE/SG après recuit à 800°C durant 4 heures sous une atmosphère Ar/H ₂ (5%). (c) Spectre DRIFT mesuré sur des poudres de nanoparticules FePt@SiO ₂ -μE et FePt@SiO ₂ -μE/SG avant recuit.	127
<u>Figure III.18:</u> Diffractogramme RX mesuré et affiné d'une poudre de nanoparticules de FePt après recuit (800°C, 4h) et élimination des écorces de silice (μE/SG).	127
<u>Figure III.19:</u> (a,b) Clichés de MET de nanoparticules de FePt recuites à 800°C (4 h, Ar/H ₂) dans des écorces de (a) SiO ₂ -μE et (b) SiO ₂ -μE/SG. (c) Distributions des diamètres de nanoparticules de FePt après élimination des écorces.....	128
<u>Figure III.20:</u> (a) Aimantation isothermes (T = 300 K) et (b) aimantation isochamp à H = 100 Oe (ZFC/FC) mesurées sur des nanoparticules de FePt@SiO ₂ -μE/SG recuites à 800°C durant 4 heures après élimination de l'écorce de silice.	129
<u>Figure III.21:</u> Diffractogramme RX d'une poudre de nanoparticules FePt-γ@MgO synthétisées par thermolyse du précurseur Mg(acac) ₂	132
<u>Figure III.22:</u> Clichés de MET de nanoparticules de FePt@MgO synthétisées par thermolyse du Mg(acac) ₂	133

<u>Figure III.23:</u> clichés de MET de nanoparticules FePt@MgO synthétisées par thermolyse du précurseur Mg(acac) ₂ introduit en quantité égale à (a) 2 mmol et (b) 8 mmol.....	133
<u>Figure III.24:</u> Spectres mesurés en DRIFT de nanoparticules de FePt avant recuit (ligands AO/OAm) puis après recuit et élimination des écorces de MgO (ligands AO/HDT).....	136
<u>Figure III.25:</u> Diffractogrammes RX mesurés sur des poudres de nanoparticules (a) FePt- γ , (b) FePt- γ @MgO avant recuit, (c) FePt-L1 ₀ @MgO après recuit et (d) FePt-L1 ₀ après recuit.	138
<u>Figure III.26:</u> Clichés de MET de nanoparticules (a) FePt-L1 ₀ @MgO après recuit et (b) FePt-L1 ₀ après dissolution de l'écorce de MgO et greffage de ligands AO/HDT. (c) Distributions des diamètres des nanoparticules de FePt avant et après recuit.	140
<u>Figure III.27:</u> Spectres mesurés en XPS avant et après recuit sous atmosphère réductrice des orbitales (a) 4f du platine et (b) 2p du fer des nanoparticules de FePt.	141
<u>Figure III.28:</u> (a) Evolution de l'aimantation en fonction de la température (ZFC-FC) pour des nanoparticules de FePt avant et après recuit (H = 100 Oe). (b) Cycle d'aimantation (à 300 K) des nanoparticules de FePt recuites.....	142
<u>Figure III.29:</u> (a) Spectre Mössbauer (293 K) d'une poudre de nanoparticules FePt- γ (6 nm) et (b) distribution d'éclatements quadrupolaires (D1) associée à la phase γ du FePt. (c) Spectre Mössbauer (293 K) d'une poudre de nanoparticules FePt@MgO ($\phi_{\text{FePt}}=6$ nm) après recuit (700°C, 6h, Ar/H ₂) et (d) distribution de champs hyperfins (H1) associée à la phase L1 ₀	145

Chapitre IV

<u>Figure IV.1:</u> Diagramme de phase d'un copolymère dibloc (ODT : « Order-Disorder Transition », OBDD : « Ordered Bicontinuous Double Diamond »).	153
<u>Figure IV.2:</u> Positionnement simulé de nanoparticules sphériques en fonction de leur rayon dans les domaines lamellaire d'un film PA-b-PB.....	156
<u>Figure IV.3:</u> Diagramme de phase de macromolécules PA-b-PB auto-assemblées en fonction de la fraction f de PA et de la fraction massique ϕ en nanoparticules.....	157
<u>Figure IV.4:</u> Schéma des différentes étapes de la stratégie d'élaboration de films hybrides organisés sur un substrat.....	160
<u>Figure IV.5:</u> Spectres (DRIFT) du POE ₂₀₀₀ -thiol pur et de nanoparticules FePt-L1 ₀ modifiées en surface par des chaînes de POE ₂₀₀₀ -thiol.....	162
<u>Figure IV.6:</u> Réaction entre les bases conjuguée du POE ₂₀₀₀ -thiol et du DTNB dans l'eau à pH = 8. ..	163
<u>Figure IV.7:</u> Clichés de MET de nanoparticules FePt-L1 ₀ après greffage de ligands AO/HDT dans le chloroforme (a) et après greffage de chaînes de POE ₂₀₀₀ -thiol dans l'eau (b).....	164
<u>Figure IV.8:</u> Distributions des diamètres hydrodynamiques des nanoparticules de FePt mesurés par granulométrie DLS (a) dans l'eau après modification de surface par le POE ₂₀₀₀ -thiol et (b) après formulation des encres dans le THF.	166

<u>Figure IV.9:</u> Clichés de MET de films hybrides FePt-L1 ₀ /PS-b-POE obtenus avant (a) et après (b) recuit (fraction massique en nanoparticules = 1,1 %).	168
<u>Figure IV.10:</u> Clichés de MET de films PS-b-POE seuls (a) et contenant une fraction massique en nanoparticules FePt-L1 ₀ égale à (b) 0,5 %, (c) 1,1 %, (d) 2,2 %, (e) 4,4 % et (f) 6,6 %.....	170
<u>Figure IV.11:</u> Images AFM de phase de films PS-b-POE seuls (a) et contenant une fraction massique en nanoparticules FePt-L1 ₀ égale à (b) 0,5 %, (c) 1,1 % et (d) 2,2 %.....	171
<u>Figure IV.12:</u> Images AFM topographiques de films hybrides PS-b-POE/ FePt-L1 ₀ obtenues pour une fraction massique en nanoparticules de (a) 0 % ¹ , (b) 0,5 %, (c) 1,1 % et (d) 2,2 %.....	172

Annexe

<u>Figure B.1 :</u> Graphique représentant l'évolution du prix mondial (a) des terres rares (source Kaiser Bottom-Fish) et (b) du platine pur	224
<u>Figure D.1:</u> Schéma des niveaux nucléaires, transitions, positions et formes des spectres Mössbauer du ⁵⁷ Fe pour une transition 3/2 → 1/2.	228
<u>Figure E.1:</u> (a) Cliché de MEB d'un film poreux de Polystyrène-b-Poly(méthylmethacrylate) obtenu après recuit sous vide (200°C ,72 h) et retrait des cylindres de PMMA. (b) Triangulation de Delaunay associée au film présenté en (a).....	229
<u>Figure E.2:</u> (a) Schéma, vu en coupe, d'un film mince copolymère dibloc formé sur un substrat présentant des motifs graphoépitaxiés : (1) avant et (2) après recuit. Clichés de MEB, dans le plan, d'un film de PS-b-PMMA obtenu après retrait du PMMA présentant des cylindres orientés (b) perpendiculairement ou (c) parallèlement au sillon.....	230



Liste des Tableaux



Chapitre I

<u>Tableau I.1:</u> Anisotropie magnétocristalline (K_u), rayon limite (r_0), champ coercitif (H_c) et aimantation à saturation (M_s) de matériaux applicables au stockage magnétique de donnée.	24
<u>Tableau I.2:</u> Paramètres de synthèse et résultats obtenus par les principales voies de synthèse chimiques de nanoparticules de FePt de composition chimique proche de $Fe_{50}Pt_{50}$	37
<u>Tableau I.3:</u> Résultats principaux issus de la littérature sur les compositions chimiques des nanoparticules de FePt synthétisées par thermolyse.	39
<u>Tableau I.4:</u> Températures maximales de stabilité annoncées des différents matériaux d'écorce envisagés pour les recuits protégés.	52

Chapitre II

<u>Tableau II.1:</u> Conditions de mesure et d'affinement de profil des diffractogrammes des nanoparticules FePt- γ	63
<u>Tableau II.2:</u> Tailles de cristallites et paramètres de mailles calculés après ajustement de profil des diffractogrammes des nanoparticules de FePt de différents diamètres.	64
<u>Tableau II.3:</u> Valeurs de la composition moyenne mesurée par ICP-OES et du paramètre de maille a pour différentes valeurs du rapport R	66
<u>Tableau II.4:</u> Compositions moyennes mesurées par ICP-OES et EDX-STEM et données statistiques des compositions mesurées par EDX-STEM.....	69
<u>Tableau II.5:</u> Contributions des différents degrés d'oxydation du fer sur le spectre XPS des orbitales 2p des atomes de Fer des nanoparticules de FePt de 4, 6 et 8 nm.	72
<u>Tableau II.6:</u> Tailles de cristallites et paramètres de mailles calculés après ajustement de profil DRX des nanoparticules de FePt de 6nm ($R = 4$) pour différentes valeurs du rapport P	77
<u>Tableau II.7:</u> Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules FePt- γ	83
<u>Tableau II.8:</u> Valeurs de paramètres de maille, de paramètre d'ordre, de rapport entre phases $\gamma/L1_0$ et de tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases.....	89
<u>Tableau II.9:</u> Diamètres (MET) des nanoparticules de FePt récupérées après recuit et dissolution de la matrice de NaCl pour différents ratios NaCl/FePt.	92
<u>Tableau II.10:</u> Compositions chimiques moyennes des nanoparticules de FePt de 4 nm de diamètre avant et après recuit.	92

Chapitre III

<u>Tableau III.1:</u> Valeurs de paramètres de maille, fraction de la phase $L1_0$, paramètre d'ordre et tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases.....	117
--	-----

<u>Tableau III.2:</u> Valeurs de paramètres de maille, de fraction de la phase L1 ₀ et de tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases.....	123
<u>Tableau III.3:</u> Valeurs de paramètres de maille, fraction de la phase L1 ₀ et tailles de cristallites calculées par affinement de profil pour différentes températures de recuit et type d'encapsulation.	128
<u>Tableau III.4:</u> Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules de FePt après recuit et transfert de phase dans le chloroforme.....	137
<u>Tableau III.5:</u> Diamètres hydrodynamiques moyens des nanoparticules de FePt mesurés par granulométrie LASER (DLS) avant recuit puis après recuit et après lavage.	138
<u>Tableau III.6:</u> Paramètres de maille, fraction de la phase L1 ₀ , paramètre d'ordre et tailles de cristallites calculées par affinement de profil à 2 phases pour des nanoparticules issues de recuits dans la silice (μE et μE/SG) et le MgO.	139
<u>Tableau III.7:</u> Paramètres Hyperfins, valeurs de Γ et pourcentages des phases déterminés à partir des spectres Mössbauer à 293K de nanoparticules FePt-γ et FePt@MgO.	146

Chapitre IV

<u>Tableau IV.1:</u> Conditions de mesure des corrélogrammes des nanoparticules FePt-L1 ₀	166
---	-----

Liste des protocoles expérimentaux



Chapitre II

Protocole II.1 Synthèse de nanoparticules de FePt- γ de 4 nm de diamètre	58
Protocole II.2 Procédure de lavage des nanoparticules de FePt- γ	59
Protocole II.3 Préparation d'échantillon pour le dosage par ICP-OES.....	65
Protocole II.4 Obtention de grains de NaCl micrométriques par broyage planétaire.....	86
Protocole II.5 Recuit protégé des nanoparticules de FePt en matrice de NaCl.....	88

Chapitre III

Protocole III.1 Encapsulation des nanoparticules de FePt- γ ($\varnothing \approx 6$ nm) par une écorce de SiO ₂ en micro-émulsion inverse.....	105
Protocole III.2 Lavage des nanoparticules FePt- γ @SiO ₂	106
Protocole III.3 Dissolution des écorces de silice encapsulant les nanoparticules de FePt	110
Protocole III.4 Croissance par voie sol-gel d'une seconde écorce de silice à partir de germes de FePt@SiO ₂ - μ E.	125
Protocole III.5 Encapsulation de nanoparticules FePt- γ par une écorce de MgO	131
Protocole III.6 Dissolution des écorces de MgO et redispersion des nanoparticules de FePt par transfert de phase.	135

Chapitre IV

Protocole IV.1. Greffage de chaînes de POE ₂₀₀₀ -thiol en surface des nanoparticules FePt -L ₁₀	161
Protocole IV.2. Formulation des encres magnétiques FePt-POE ₂₀₀₀ -thiol/Ps-b-POE.....	164
Protocole IV.3. Elaboration des films hybrides FePt/PS-b-POE sur un substrat de silicium.....	167



Annexes



Annexe A

Contribution de l'anisotropie de forme à l'anisotropie magnétique effective pour des nanoparticules ferromagnétiques

Considérons une nanoparticule monodomaine constituée d'un matériau ferromagnétique, de morphologie anisotrope (bâtonnet) et aimantée selon son axe de facile aimantation. Une telle nanoparticule est assimilable à un dipôle magnétique présentant un pôle nord (N) et sud (S). Le champ magnétique créé à l'intérieur de ce dipôle est de signe contraire au champ créé à l'extérieur le long de l'axe de facile aimantation et s'oppose ainsi à l'aimantation du bâtonnet. Ce champ H_d est appelé champ démagnétisant⁴¹. Dans un tel cas de figure, la propre aimantation permanente M de la nanoparticule va ainsi générer un champ dit démagnétisant H_d ($H_d = -N.M$, avec N le facteur démagnétisant). Ce champ démagnétisant va fortement dépendre de l'orientation de l'aimantation M en fonction de la forme de la nanoparticule générant ainsi une anisotropie supplémentaire appelée anisotropie de forme et dont l'énergie correspondante est exprimée sous la forme suivante:

$$E_{\text{an}}^{\text{forme}} = \frac{1}{2} \mu_0 V (N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2)$$

avec μ_0 la perméabilité du vide, N_x , N_y , N_z les composantes du facteur démagnétisant ($N_x + N_y + N_z = 1$) et M_x , M_y , M_z les composantes de l'aimantation suivant les directions x , y et z . A titre d'exemple, dans le cas d'une nanoparticule sphérique (et donc isotrope), on a logiquement $N_x = N_y = N_z = 1/3$. Inversement, pour une nanoparticule de morphologie anisotrope, $N_x \neq N_y \neq N_z$ et l'aimantation tendra à s'aligner suivant la direction de plus grande dimension (longueur d'un bâtonnet, plan d'un film, etc...).

Annexe B

Evolution récente des prix des terres rares et du platine

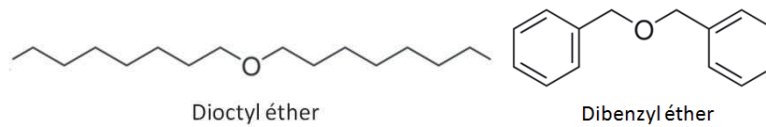


Figure B.1: Graphique représentant l'évolution du prix mondial (a) des terres rares (source Kaiser Bottom-Fish) et (b) du platine pur (Source: Johnson Matthey).

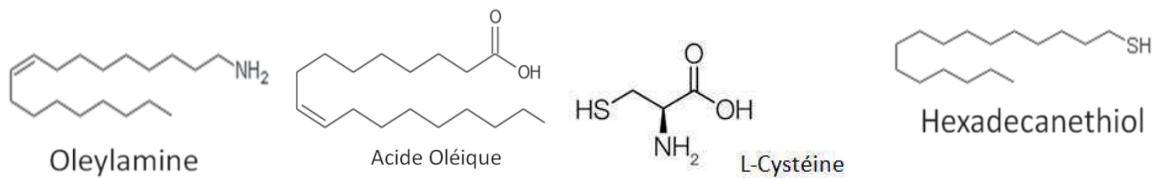
Annexe C

Formules développées des molécules utilisées

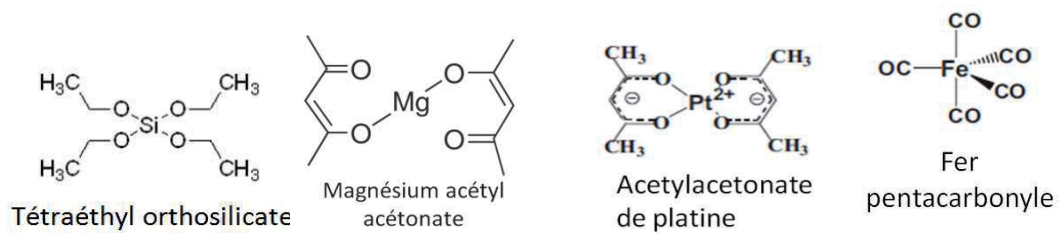
- Solvants de synthèse



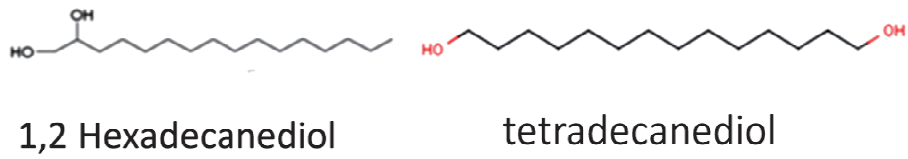
- Ligands



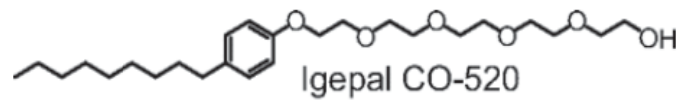
- Précurseurs



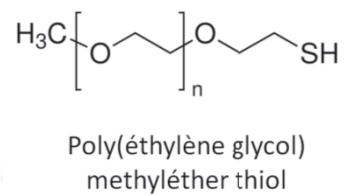
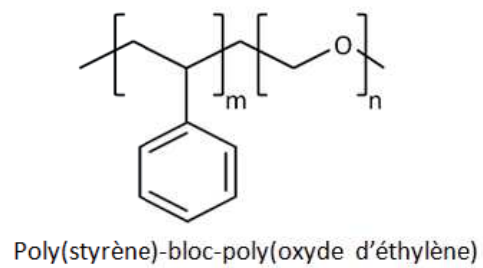
- Agents réducteurs



- Tensioactifs



- Polymères



Annexe D

Principe de la spectroscopie Mössbauer : les paramètres hyperfins

La spectroscopie Mössbauer repose sur le principe de l'absorption résonnante nucléaire sans recul du rayonnement γ (effet Mössbauer)^{249,250}. De ce fait, elle ne s'adresse qu'au solide et constitue une technique non destructive. Au cours de cette mesure, une source monochromatique émet un rayonnement qui provient d'une transition entre son état excité et son état fondamental. Ce rayonnement émis est alors absorbé par un atome sonde au sein de la matrice ou du composé analysé. Celui-ci passe ainsi de son état fondamental à son état excité (peuplement de son niveau excité). La résonance ne peut avoir lieu que lorsque l'énergie émise est strictement identique à l'énergie absorbée ce qui est rarement le cas. Afin de rétablir le phénomène de résonance, la source est fixée sur la tige d'un vibreur à accélération constante ce qui permet d'ajuster l'énergie émise à l'énergie absorbée par effet Doppler. Dans une géométrie à transmission, les spectres Mössbauer décrivent alors l'absorption en fonction de la vitesse du vibreur (quelques mm/s).

Dans la matière, les atomes sont soumis à des champs électriques et magnétiques qui créent par leur environnement des perturbations des niveaux d'énergie nucléaires (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux, Voir Figure D.1). Ce sont ces interactions nucléaires hyperfines que décrivent les paramètres hyperfins. Le déplacement isomérique ou chimique (δ) traduit les interactions monopolaires électriques, la séparation quadripolaire ou éclatement quadripolaire (Δ) les interactions quadripolaires électriques et enfin la séparation magnétique ou champ magnétique interne (champ hyperfin H) les interactions dipolaires magnétiques.

Le déplacement isomérique (δ exprimé en mm/s) est un paramètre relatif proportionnel à la différence de densité électronique au niveau du noyau entre la source et l'absorbeur et la variation relative du noyau nucléaire entre l'état fondamental et excité (dans le cas du fer celle-ci est positive). Ce paramètre hyperfin permet de préciser l'état de valence, la coordinence, la covalence, l'état de spin de l'atome sonde étudié. Le déplacement quadripolaire (Δ exprimée en mm/s) rend compte des interactions du moment quadripolaire nucléaire avec le gradient de champ électrique (CGE) local du site. Il est proportionnel à V_{zz} , composante principal du CGE et dépend essentiellement des électrons de valence et des ions entourant le noyau étudié. Le fer trivalent « high spin » est un d^5 , ainsi Δ ne dépend pas des électrons de valence et sa valeur rend compte uniquement de la déformation du site et de la distribution cationique autour du noyau sonde. L'existence d'interactions quadripolaires électriques conduit à une levée de dégénérescence partielle. Le

niveau excité se scinde en deux sous niveaux signature de deux transitions nucléaires possibles. Le spectre se compose alors de deux raies lorentziennes symétriques appelées doublet quadrupolaire ou doublet. Le barycentre de ces deux raies nous permet de calculer la valeur de δ et l'écart entre les deux raies celle de Δ .

Sous l'effet de l'interaction entre le spin nucléaire et le champ magnétique résultant de l'environnement, il est observé une levée de dégénérescence totale du niveau excité et fondamental (effet Zeeman nucléaire). Ainsi six transitions nucléaires deviennent possibles et conduisent à des spectres à six raies lorentziennes ou sextuplet. Sans interaction quadrupolaire électrique ce sextuplet est symétrique, en revanche en présence de celles-ci, celui-ci devient dissymétrique. De par l'intensité des diverses transitions nucléaires, le rapport des raies est dans le rapport 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. Le barycentre de ces six raies nous permet de calculer la valeur de δ . La valeur du champ interne se déduit de la distance entre les raies 5 et 3 ou 4 et 2 en prenant comme référence dans le cas du fer, la valeur de celle du fer métallique (^{57}Fe) : $H = 33 \text{ T}$ correspondant à un écart de $3,924 \text{ mm/s}$

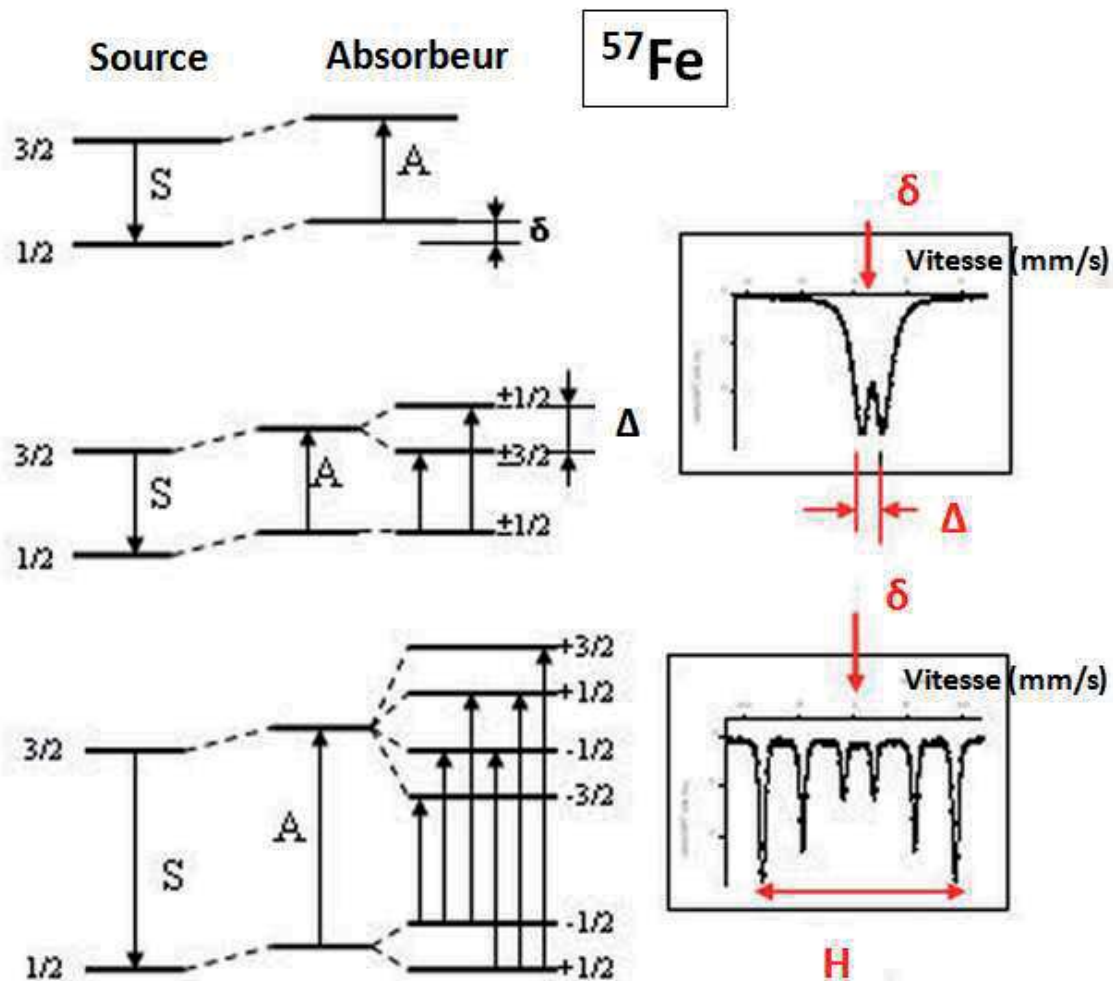


Figure D.1: Schéma des niveaux nucléaires, transitions, positions et formes des spectres Mössbauer du ^{57}Fe pour une transition $3/2 \rightarrow 1/2$.

Annexe E

Principaux défauts structuraux présents dans les films copolymères diblocs

L'auto-organisation supramoléculaire de macromolécules CPBs en un film mince sur un substrat donne cependant lieu à l'apparition de défauts dans la structure, perturbant la périodicité du réseau. En particuliers, dans le cas d'un réseau hexagonal de motifs sphériques ou cylindriques orientés perpendiculairement au substrat, des défauts ponctuels ou groupés et formant un alignement appelé joints de grain peuvent apparaître. Ces défauts topologiques délimitent des zones régulières au sein desquelles les domaines sont parfaitement organisés (grains). Un défaut isolé est appelé disclinaison positive lorsque le domaine concerné est heptacoordonné ou disclinaison négative lorsque celui-ci est pentacoordonné. L'appariement de deux défauts ponctuels de signe opposé donne lieu à un défaut appelé dislocation²⁵¹ (voir Figure E.1). Pour ce type de film, les dimensions de chaque nanodomaine varient avec le degré de coordination des pores en raison de fortes distorsions des domaines, contraints d'évoluer d'une forme isotrope vers une forme anisotrope²⁵².

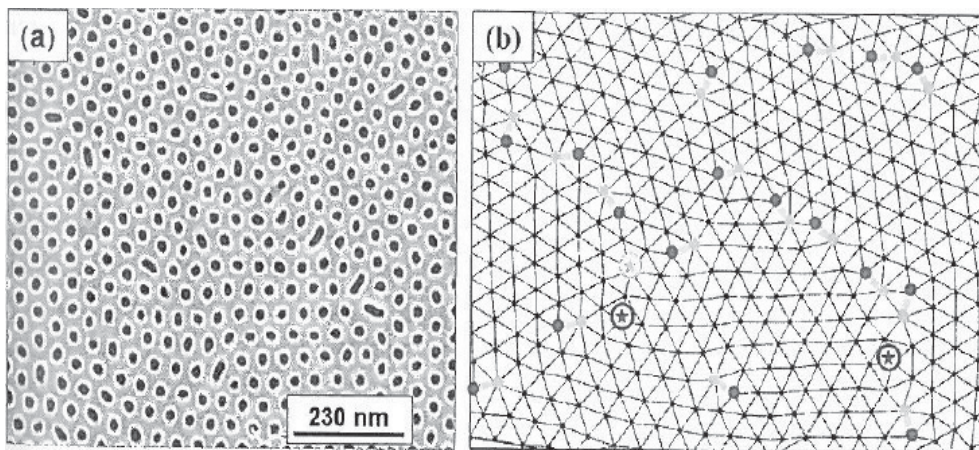


Figure E.1: (a) Cliché de MEB d'un film poreux de Polystyrène(PS)-b-Poly(méthylmethacrylate)(PMMA) obtenu après recuit sous vide (200°C, 72 h) et retrait des cylindres de PMMA. (b) Triangulation de Delaunay¹ associée au film présenté en (a). Les cylindres ayant 7 ou 5 voisins sont indiqués respectivement par des points clairs et foncés. Les disclinaisons sont indiquées par des étoiles²⁴.

Dans l'optique de l'application de ce type de matériau à la réalisation de média discrets à très haute densité, il est nécessaire de minimiser ces différents types de défauts. Une première approche consiste à allonger les temps de recuit du film CPBs. Le mécanisme mis en jeu est basé sur la division des domaines heptacoordinés en deux domaines circulaires distincts. Le déplacement des dislocations, à l'origine de la réduction de la densité des défauts topologiques, a lieu par diffusion au sein des films. Ce mécanisme, proposé par Aissou et *al.*, a été décrit en détails dans la littérature²⁴. Malheureusement, cette diffusion des dislocations présente une cinétique très lente et, à titre d'exemple, l'obtention d'un réseau parfait sur une surface de 1 cm² nécessitera des temps de recuit de plusieurs semaines.

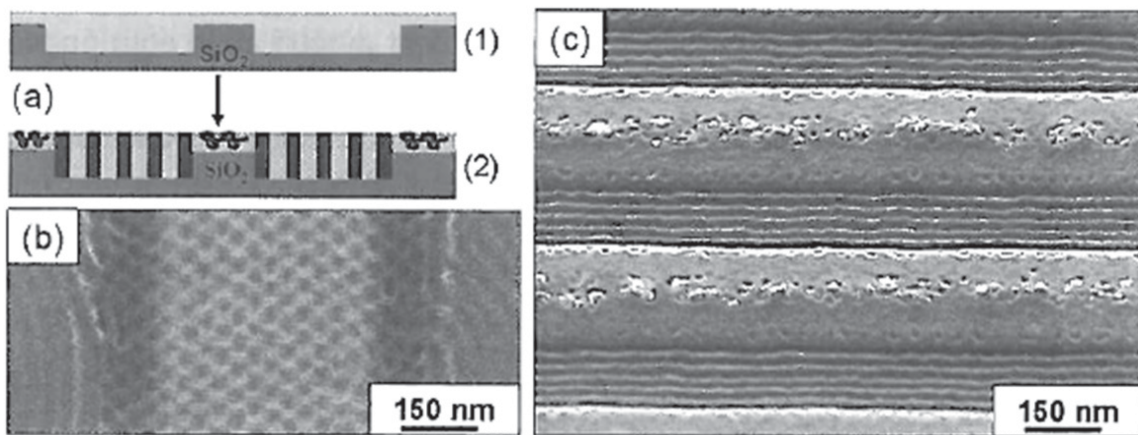


Figure E.2: (a) Schéma, vu en coupe, d'un film mince copolymère dibloc formé sur un substrat présentant des motifs graphoépitaxiés : (1) avant et (2) après recuit. Clichés de MEB, dans le plan, d'un film de PS-b-PMMA obtenu après retrait du PMMA présentant des cylindres orientés (b) perpendiculairement²⁰⁸ ou (c) parallèlement²¹⁰ au sillon.

Une technique parallèle consiste à organiser le film CPBs dans un réseau de sillons préformés par une méthode physique de nanolithographie appelée graphoépitaxie^{253,254}. Le confinement des films de CPBs au sein des microstructures (sillons) exerce une contrainte importante sur les nanodomains. Cette contrainte favorise à son tour la disparition des défauts pour former un réseau parfait (Figure E.2)²⁵⁵. Dans le cas du confinement d'un réseau hexagonal de domaines cylindriques, l'orientation des cylindres est dépendante des dimensions des sillons²⁵⁶ et de l'affinité de chacun des blocs avec le substrat²⁵⁷.

Résumé :

En raison de leur constante d'anisotropie magnétocristalline particulièrement élevée, les nanoparticules de FePt cristallisant dans la phase « chimiquement » ordonnée $L1_0$ présentent un grand intérêt pour la réalisation de média magnétiques discrets à très haute densité ($>1 \text{ Tb/in}^2$) jusqu'à un diamètre limite de 3,5 nm. Nos travaux portent sur la synthèse par voie chimique (thermolyse) de nanoparticules de FePt- γ , calibrées en taille ($4 \leq \varnothing \leq 8 \text{ nm}$) et de composition chimique proche de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$. Par la suite, leur transition vers la variété $L1_0$ est réalisée afin de leur assurer un comportement ferromagnétique fort à 300 K. En dépit d'une composition non homogène en fer au sein de chaque nanoparticule (cœur riche en platine et surface davantage riche en fer), la phase $L1_0$ est obtenue après un recuit sous atmosphère réductrice (Ar/H_2 5%) à des températures supérieures à 650°C . Par ailleurs, afin de prévenir la coalescence des nanoparticules lors du recuit, trois méthodes de protections distinctes ont montré leur efficacité : une matrice de NaCl, des écorces de silice amorphe et de MgO cristallisé. Cette dernière méthode de protection a permis, une fois les recuits réalisés, de redisperser les nanoparticules de FePt- $L1_0$ par le biais d'une modification de leur surface par des chaînes de Polyoxyde d'éthylène-thiol ($M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). Une encre magnétique est obtenue une fois ces nanoparticules mises en solution avec des macromolécules de copolymères à blocs Polystyrène-b-Polyoxyde d'éthylène. Le dépôt de cette encre sur un substrat permet de former, après auto-assemblage supramoléculaire des macromolécules, un film hybride contenant les nanoparticules ferromagnétiques FePt- $L1_0$ localisées sélectivement dans les domaines cylindriques de POE.

Mots-clés :

- Média magnétique discret
- Recuit protégé
- Nanoparticules ferromagnétiques
- Alliage FePt- $L1_0$
- Encre magnétique
- Macromolécules copolymères diblocs

Title : From elaboration of ferromagnetic nanoparticles made of FePt alloy to their organization mediated by block copolymers self-assembly.

Abstract :

Nanoparticles made of FePt alloy in a face-centered-tetragonal (fct) structure have a great interest for the enhancement of data density (> 1 Tbit/in²) in magnetic recording media due to their high magneto-crystalline anisotropy and low critical diameters (3.5 nm). Our works lie in the synthesis of γ -FePt nanoparticles controlled in size ($4 \leq \varnothing \leq 8$ nm) and chemical composition ($\approx \text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$) by thermal decomposition of organometallic precursors. Following γ -FePt NPs synthesis, annealing at high temperature is required for a complete transition from fcc to fct structure (L1₀) that ensure a ferromagnetic behavior at ambient. Despite a non-homogenous chemical composition on each nanoparticles (platinum-rich core and iron-rich surface), L1₀ structure has been obtained after annealing under atmosphere Ar/H₂ (5%), at temperature up to 650°C. To prevent coalescence of FePt NPs during annealing, three distinct protection routes have shown their effectiveness: an inert NaCl matrix, an amorphous silica shell or a crystalline MgO shell. This last method shows best results in redispersion of L1₀-FePt nanoparticles after annealing via surface modification of nanoparticles by PEO-thiol chains ($M_n = 2000$ g.mol⁻¹). A magnetic ink is then formulated in presence of PS-b-PEO macromolecules. At least, this as-made ink is deposited on a substrate to obtain, after copolymer self-assembly, a hybrid film containing ferromagnetic L1₀-FePt nanoparticles selectively located into PEO cylindrical domains.

Keywords :

- Discrete magnetic media
- Protected annealing
- Ferromagnetic nanoparticles
- L1₀-FePt alloy
- Magnetic ink
- Diblock copolymer macromolecules