



**HAL**  
open science

# Elaboration de matériaux composites nanofils magnétiques/polymères pour la fabrication d'aimants permanents

Weiqing Fang

► **To cite this version:**

Weiqing Fang. Elaboration de matériaux composites nanofils magnétiques/polymères pour la fabrication d'aimants permanents. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112278 . tel-01070641

**HAL Id: tel-01070641**

**<https://theses.hal.science/tel-01070641>**

Submitted on 2 Oct 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.

UNIVERSITE PARIS-SUD XI  
ÉCOLE DOCTORALE : Chimie de Paris Sud

**THESE DE DOCTORAT**  
**Présentée par Weiqing FANG**

Pour obtenir le titre de  
Docteur de l'Université Paris-Sud XI

Discipline : Physico-chimie

**Elaboration de matériaux composites nanofils  
magnétiques/polymères pour la fabrication  
d'aimants permanents**

*Thèse soutenue le 29 Novembre 2013, devant le jury composé de :*

Philippe Poulin	Directeur de Recherche CNRS, CRPP-Bordeaux	Rapporteur
Marc Respaud	Professeur, INSA-Toulouse	Rapporteur
Patrick Davidson	Directeur de Recherche CNRS, LPS-UPS	Président de jurys
Albrecht Wiedenmann	Chercheur, ILL	Examineur
François Boué	Directeur de Recherche CNRS, LLB-CEA	Directeur de thèse
Frédéric Ott	Chercheur, LLB-CEA	Directeur de thèse



# Remerciements

J'ai effectué mes trois années de thèse au sein du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au CEA Saclay. Le travail interdisciplinaire de cette thèse a été très enrichissant dans de multiples domaines en magnétisme ainsi que en chimie et physique polymère. De plus, cette thèse m'a permis de développer une curiosité à tout questionner, des capacités à analyser les problèmes, et ainsi à savoir m'organiser.

Tout d'abord, je remercie le CNRS et le CEA pour avoir cofinancé cette thèse. Je remercie Christiane Alba-Simionesco, directrice du LLB, Jean-Paul Visticot, directeur adjoint, Alain Menelle adjoint au directeur pour m'avoir accueilli au LLB. Je remercie Bernard Mailleret pour son aide précieuse et sa bonne humeur communicative. Je remercie aussi les secrétaires du laboratoire, Aurore Verdier, Olivier Sineau, Catherine Doira et Claude Rousse, pour avoir toujours pris le temps de m'accompagner dans les diverses démarches administratives.

Je tiens à remercier Marc Respaud et Philippe Poulin d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail en apportant des remarques et des commentaires très constructifs. Je remercie à Patrick Davidson et Albrecht Wiedenmann d'avoir accepté de faire partie du jury, et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leurs suggestions majeures.

J'adresse mes remerciements les plus sincères et les plus chaleureux à mes directeurs de thèse, François Boué et Frédéric Ott, qui m'ont formé tout au long de ces trois années. Cela m'a fait très plaisir d'être encadré avec vous deux sur un sujet de thèse très intéressant «La fabrication d'aimants permanents sans terre rare pour contrer le monopole sur les terres rares détenu par la Chine ». Je tiens à d'abord remercier François Boué pour son intérêt et ses conseils sur la dispersion et tous les instruments de diffusion aux petits angles ainsi que pour les nombreuses discussions même après sa promotion en tant que directeur de laboratoire à Grignon. Grâce à tes expériences et tes relations humaines, j'ai pu utiliser des méthodes diverses sur l'aspect dispersion. Ensuite je voudrais exprimer mes remerciements à Frédéric Ott qui m'a introduit au domaine du magnétisme. Merci pour la disponibilité quotidienne, les conseils et les discussions scientifiques qui ont permis de faire avancer la thèse. Avec toi, j'ai appris à être très précis dans le traitement et l'interprétation des résultats.

Je voudrais également remercier les personnes extérieures du LLB. En premier lieu je tiens à remercier Kahina Ait-Atmane et Jean-Yves Piquemal au sein du laboratoire ITODYS pour m'avoir préparé les nanofils de cobalt pendant trois ans. Je garde un excellent souvenir de mes passages à l'ITODYS et du travail avec vous. Je voudrais également exprimer ma gratitude à Florent Dalmas de l'ICMPE à Thiais pour les images de MET. Un grand merci à Florian Meneau de SWING sur Soleil, pour les expériences de DXPA et les aides sur le traitement des données. Egalement, je tiens à remercier André Heinemann de SANS-1 au FRMII (Munich) où j'ai apprécié ces quatre jours des expériences de DNPA polarisée et les discussions scientifiques. Enfin, je remercie Fernando Leal-Calderon pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein du laboratoire CLIP'IN à Bordeaux et pour m'avoir guidé et aidé sur la polymérisation en émulsion.

Au sein du CEA Saclay, j'ai bénéficié de nombreux soutiens et aides de ses différents membres. D'abord, Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Jean-Baptiste Moussy du laboratoire SPCSI pour toutes les mesures sur le magnétisme. Je tiens à remercier Michel Viret et Grégoire de Loubens du SPEC pour m'avoir donné accès au grand électro-aimant pour le séchage. Je remercie également Jin Wang pour les sondes à ultrasons.

Le LLB est un lieu privilégié pour faire une thèse puisqu'il réunit des compétences très variées autour de la diffusion neutronique. Ainsi, pour un sujet à l'interface de plusieurs disciplines tel que le mien, j'ai pu bénéficier de l'expertise de plusieurs membres du laboratoire. Je remercie aussi Ioannis Panagiotopoulos qui est arrivé en post-doctorat dans l'équipe lors de ma dernière année de thèse. Son aide a été très précieuse lors de mes derniers mois de thèse sur les simulations micro-magnétique et les interactions magnétiques. Au niveau du groupe «Petits Angles», beaucoup des membres m'ont aidé sans que j'aie toujours pu les en remercier. Je remercie Fabrice Cousin, Jacques Jestin, Didier Lairez, Marie-Hélène Mathon, Alain Lapp et Annie Brûlet, qui m'ont apporté leur expertise sur les différents spectromètres comme EROS, PAXE, PACE, 6T1, PAXY et TPA aussi bien que beaucoup de discussions sur mon sujet de thèse. Merci à Fabrice pour les conseils sur la fabrication de nanocomposites et les cellules de SWING. Un grand merci à Sophie Combet-Jeancenel, Véronique Arluisson pour votre aide sur le spectre UV. Je remercie également Lay-Theng Lee et François Muller pour les aides diverses et les discussions qui m'ont permis d'avancer ma thèse. Je remercie mes voisins de bureau, Grégory Chaboussant, Vincent Klosek, Laurence Noirez et Françoise Damay, avec vous j'ai eu une très bonne ambiance de travail pendant ma thèse. J'en profite pour remercier particulièrement les techniciens du

laboratoire qui se sont toujours montrés disponibles pour régler les différents problèmes qui surgissent de manière inopinée. Surtout je tiens à remercier Olivier Tessier pour la fabrication des moules à l'atelier. Je remercie enfin l'ensemble des thésards et post-doctorants du LLB que j'ai rencontrés durant ma thèse : Adrien Bouty, Nicolas Genevas, Karl Ridier, Marie-Alix Leroy, Claudia Pantalei, Zineb Guennouni, Philipp Kahl, Filippo Ferdeghini aussi bien que les thésards déjà soutenus : Thomas Maurer, Shengyi Zhong, Li Shi, Anne-Sophie Robber, Anne-Laure Fameau et Cynthia Sourayat Said-Mohamed. Grace à tous ma vie de thésard au CEA a été cosmopolite et animée.

A la fin, je remercie mes parents qui m'ont toujours soutenu, encouragé et conseillé tout au long de ce travail de thèse.



# Table des matières

Remerciements .....	3
Introduction.....	11
I Matériaux magnétiques pour aimants permanents.....	13
I.1 Panorama des aimants permanents .....	13
I.2 Evolution des aimants permanents.....	15
I.3 Etat de l'art de la recherche de nouveaux matériaux magnétiques.....	16
I.3.1 Problématique de l'approvisionnement en terre rare .....	17
I.3.2 Performance des aimants à haute température .....	18
I.3.3 Nouveaux matériaux sans terre rare ou utilisant moins de terres rares .....	19
I.3.3.1 Aimants basés sur le couplage matériaux durs/matériaux doux .....	20
I.3.3.2 Aimants permanents avec couplage d'échange (Exchange Biased).....	20
I.3.3.3 Le composé martensite $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> orienté .....	21
I.3.3.4 Composés magnétiques de structure L1 <sub>0</sub> .....	21
I.3.3.5 Carbure de cobalt.....	22
I.3.4 Anisotropie de forme .....	22
II Synthèse de nanofils de cobalt et fabrication de composites (Nanofils / Polymères).....	23
II.1 Synthèse et caractérisation des nanofils de cobalt .....	23
II.1.1 Les différentes voies de synthèse des nanoparticules de cobalt.....	23
II.1.2 Synthèse de nanoparticules de Co en milieu polyol par la voie thermique conventionnelle .....	25
II.1.3 Synthèses de nanoparticules de Co en milieu polyol par micro-ondes.....	26
II.1.4 Caractérisation des nanofils de cobalt par microscopie électronique. ....	27
II.1.5 Reproductibilité des synthèses .....	28
II.2 Stabilisation des nanofils de cobalt en solution .....	28
II.2.1 Méthodes de transfert dans un autre solvant .....	29

II.2.2	Choix des solvants .....	31
II.2.3	Effet de l'ajout de polymères sur la stabilisation de solutions colloïdales de nanofils de cobalt.....	34
II.3	Elaboration de nanocomposites nanofils de Co/polymères .....	36
II.3.1	Préparation des films nanocomposites (Co/polymères) .....	36
II.3.2	Nanocomposites anisotropes.....	38
II.4	Elaboration de nanocomposites Co-Polystyrène par polymérisation in-situ.....	38
II.4.1	Polymérisation radicalaire sans surfactant .....	39
II.4.2	Polymérisation radicalaire avec surfactant.....	40
II.4.3	Polymérisation en émulsion.....	41
II.5	Conclusion .....	42
III	Alignement et agrégation à l'échelle nanométrique de nanofils de cobalt en solutions et sous forme de composites .....	43
III.1	Etat de l'art .....	43
III.2	Techniques de caractérisation.....	44
III.2.1	Diffusion de rayonnement .....	45
III.2.1.1	Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) .....	46
III.2.1.2	Diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) .....	47
III.2.1.3	Diffusion de la lumière (DLS).....	49
III.2.1.4	Traitement de données des spectres anisotropes .....	49
III.2.2	Microscopie électronique en transmission ou à balayage (MET ou MEB) .....	50
III.3	Caractérisation structurale d'échantillons isotropes .....	50
III.3.1	Modélisations des données isotropes de diffusion aux petits angles .....	51
III.3.2	Structures dans les solutions.....	51
III.3.3	Structures dans les nanocomposites .....	54
III.4	Echantillons alignés .....	57
III.4.1	Modélisations des données anisotropes de diffusion aux petits angles .....	58

III.4.2	Structures de nanofils en solutions sous champ magnétique .....	59
III.4.2.1	Caractérisation de l'alignement des nanofils à l'échelle microscopique....	59
III.4.2.2	Dépendance temporelle de l'alignement des nanofils sous un champ magnétique .....	63
III.4.2.3	Influence de l'amplitude du champ magnétique appliqué.....	67
III.4.3	Structures de nanofils dans les nanocomposites sous champ magnétique .....	68
III.4.3.1	Caractérisations de la dimension et de l'agrégation des nanofils dans les nanocomposites .....	69
III.4.3.2	Effet de la concentration des nanofils dans les nanocomposites .....	71
III.4.3.3	Quantification de l'anisotropie des nanocomposites.....	71
III.5	Conclusions.....	72
IV	Propriétés magnétiques macroscopiques de nanofils de cobalt et de nanocomposites.	75
IV.1	Le magnétisme et les caractérisations magnétiques .....	75
IV.1.1	Les différentes sources d'énergies magnétiques.....	75
IV.1.2	Cycles d'hystérésis.....	78
IV.1.3	Processus de retournement de l'aimantation. ....	79
IV.2	Caractérisation de magnétométrie sur des échantillons nanocomposites alignés ..	82
IV.3	Optimisation des propriétés magnétiques de nanofils de Co et de nanocomposites (Co/polymères).....	85
IV.3.1	Effet de la matrice polymère.....	85
IV.3.2	Effet du champ magnétique appliqué pendant le séchage .....	87
IV.3.3	Effet de vieillissement .....	89
IV.4	Performances potentielles d'aimants permanents à base de nanocomposites (nanofils de Co/polymères) .....	91
IV.4.1	B-H cycle .....	91
IV.4.2	Effet de la densité volumique de nanofils sur $(BH)_{\max}$ / simulations micro-magnétiques .....	92

IV.4.3	Performance des nanocomposites (Co/polymères) et comparaison avec les aimants sur le marché.....	94
IV.5	Conclusion .....	97
V	Magnétisme à l'échelle nanométrique .....	99
V.1	Quantification des interactions de nanofils à partir de mesures magnétiques macroscopiques : Henkel Plots.....	99
V.1.1	Démagnétisation, IRM, DCD.....	99
V.1.1.1	Démagnétisation.....	99
V.1.1.2	IRM, DCD et $\Delta M$ .....	100
V.1.2	Interprétation des mesures de $\Delta M$ .....	102
V.1.3	Résultats des mesures de Henkel sur les différents batchs de nanofils .....	106
V.1.4	Conclusion .....	111
V.2	Suivi in-situ du renversement magnétique de nanofils sous champ magnétique ..	112
V.2.1	Spécificités de la DNPA sur des systèmes magnétiques .....	112
V.2.2	Réalisation des expériences .....	115
V.2.2.1	DNPA non polarisée .....	115
V.2.2.2	DNPA polarisée .....	115
V.2.3	Résultats expérimentaux de diffusion de neutrons non polarisés .....	117
V.2.4	Résultats expérimentaux de diffusion de neutrons polarisés .....	119
V.2.4.1	Champ magnétique appliqué suivant l'axe dur .....	120
V.2.4.2	Echantillon isotrope sous champ magnétique .....	126
V.2.4.3	Champ magnétique suivant l'axe facile .....	128
V.2.5	Conclusion .....	132
	Conclusions.....	135
	Perspectives.....	139
	Références.....	143

# Introduction

Aujourd'hui, les meilleurs aimants permanents utilisent des terres rares. Cependant, le prix des terres rares a connu une croissance surprenante ces dernières années, et l'approvisionnement est devenu plus difficile. Pour cela, de nouveaux programmes de recherche ont été lancés afin soit de réduire la quantité de terres rares utilisée dans les aimants soit en cherchant de nouveaux matériaux magnétiques à hautes performances n'utilisant pas de terres rares. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette deuxième thématique.

Ces derniers 20 ans, les techniques de synthèse par voie chimique ont fait de tels progrès qu'il est maintenant possible de produire des nano-objets magnétiques de formes complexes, en particulier des nanofils de forme très bien définie. Cette forme spécifique confère aux objets des propriétés magnétiques remarquables. De plus, ces objets sont à base de métaux de transition 3d (cobalt, fer ou alliages) de manière à avoir des matériaux présentant à la fois une forte aimantation à saturation, un champ coercitif élevé lié à leur anisotropie morphologique et une bonne tenue en température de leurs propriétés magnétiques.

Ma thèse porte sur l'élaboration de nanocomposites anisotropes à base de nanofils de cobalt/polymères pour la fabrication d'aimants permanents qui ne contiennent pas de terres rares et l'optimisation des propriétés de ces matériaux composites. Deux volets ont été abordés : la dispersion et l'alignement, et les propriétés magnétiques.

J'ai utilisé les techniques de diffusion de neutrons et de rayons-X aux petits angles (DNPA et DXPA) pour la caractérisation des dispersions et des systèmes anisotropes. En outre, la DNPA polarisée a permis de suivre les états magnétiques à l'échelle micromagnétique grâce à l'interaction magnétique avec les neutrons. Pour les caractérisations magnétiques standards comme le champ coercitif et la rémanence, des mesures de magnétométrie ont été effectuées par VSM (Vibrating Sample Magnetometrie).

Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'ITODYS (Université Paris Diderot) qui a développé le processus de synthèse des nanofils magnétiques. Les simulations micromagnétiques ont été réalisées en collaboration avec Ioannis Panagiotopoulos.

Les cinq chapitres constituant ce mémoire présentent le travail de la manière suivante. Le chapitre I est consacré à une présentation sur l'évolution et l'état actuel des matériaux magnétiques pour aimants permanents ainsi que les perspectives d'avenir. Les avantages et les inconvénients des différents types d'aimants permanents sont également présentés.

La synthèse des nanofils de cobalt par voie thermique et par voie micro-onde est décrite dans le chapitre II. Puis les méthodes de dispersion des nanofils seront présentées. Nous présentons aussi deux méthodes d'élaboration de nanocomposites (nanofils de cobalt/polymères) par mélange et par polymérisation.

Le chapitre III présente l'utilisation des techniques de microscopie et de la diffusion aux petits angles afin de caractériser l'alignement et l'agrégation des nanofils de cobalt à l'échelle nanométrique en solution et sous forme de nanocomposites dans les cas isotropes et alignés. La caractérisation de la dimension d'un nanofil individuel et de l'agrégation par MET ainsi que par la modélisation des données DNPA et DXPA sont également présentées.

Le quatrième chapitre discute les propriétés magnétiques macroscopiques de nanofils de cobalt et de nanocomposites. Par des caractérisations de magnétométrie, les effets de la matrice polymère, du champ magnétique appliqué pendant le séchage et du vieillissement ont été étudiés sur les échantillons de nanofils purs et de films de nanocomposites. Une discussion sur des performances magnétiques entre les films nanocomposites magnétiques et les aimants disponibles sur le marché est également présentée.

Enfin, le dernier chapitre (chapitre V) est dédié au magnétisme à l'échelle nanométrique. Dans la première partie de ce chapitre, les interactions de nanofils de cobalt ont été quantifiées à partir de mesures magnétiques macroscopiques via les graphes de Henkel. Dans une deuxième partie, le renversement de l'aimantation de nanofils de cobalt a été étudié par DNPA polarisée.

# I Matériaux magnétiques pour aimants permanents

Les matériaux magnétiques jouent un rôle important dans la vie quotidienne et sont présents dans les moteurs électriques de tous genres. Parmi les nombreuses applications, on trouve les aimants permanents dans les ordinateurs, les automobiles, les produits électroniques de grande consommation, les produits médicaux, les haut-parleurs etc... Les aimants permanents sont également intégrés dans les nouvelles technologies de l'énergie, telles que l'énergie éolienne, la voiture hybride, l'énergie marémotrice. Dans ce chapitre, l'évolution, l'état actuel de la recherche et les problématiques des aimants permanents seront présentés. Les développements autour de nouveaux types d'aimants permanents seront également discutés.

## I.1 Panorama des aimants permanents

Au cours du XXe siècle, plusieurs matériaux pour aimants permanents ont été découverts. Le produit énergétique  $(BH)_{max}$ , qui est une figure de mérite des aimants permanents, a été amélioré d'une valeur de  $\approx 1 \text{ kJ/m}^3$  pour les aciers découverts au début du XXe siècle, pour passer en partant à  $\approx 23.9 \text{ kJ/m}^3$  pour les ferrites hexagonales, et jusqu'à  $509.2 \text{ kJ/m}^3$  pour les aimants  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  au cours des dernières 20 années. Près de 90% de cette limite du produit énergétique  $(BH)_{max}$ , (pour  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) est atteinte dans les produits commerciaux. L'évolution historique de ces aimants permanents depuis près de 100 ans est présentée sur la Figure I-1 (Gutfleisch 2011). Cependant, il semble que la recherche de nouveaux composites magnétiques durs avec une rémanence plus élevée, a stagné et aucune autre percée n'est en vue. Un petit nombre de systèmes ternaires et quaternaires nanocomposites ont été étudiés jusqu'à présent. Mais l'approche des matériaux nanocomposites est celle qui est actuellement la plus activement poursuivie.

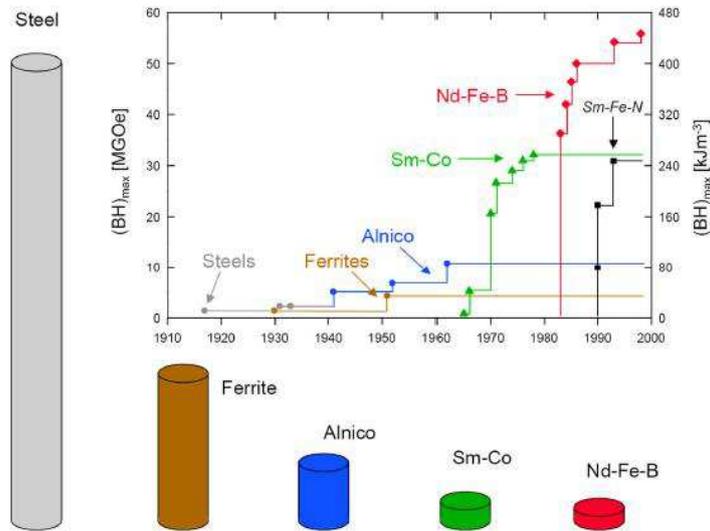


Figure I-2 : Evolution de la densité d'énergie  $(BH)_{max}$  à la température ambiante de matériaux magnétiques durs au XXème siècle et la présentation de différents volumes de matériaux ayant un produit énergétique magnétique équivalent.

En 2010, le marché mondial des aimants permanents a été estimé à 11 milliards de dollars, avec 34% en ferrite dure, 65% en aimants de terres rares et 1% en AlNiCo (voir la Figure I-3). Le taux de croissance des ventes des aimants permanents est estimé à  $\approx 12\%$  par an (Luo 2008). La demande du marché augmente rapidement surtout dans le domaine qui est relié à l'énergie. Conception, développement et fabrication de produits électroniques grand public, tels que les DVD, les iPhones, les caméras, les capteurs et les téléphones cellulaires, se déroulent à un rythme rapide. Tous ces dispositifs comprennent des composants qui utilisent des aimants permanents, tels que le moteur vibratoire dans un téléphone cellulaire. De grandes quantités d'aimants  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  sont utilisés dans les batteries, les imageurs de résonance magnétique (IRM), les vélos électriques, les véhicules électriques (EAV), les haut-parleurs etc...

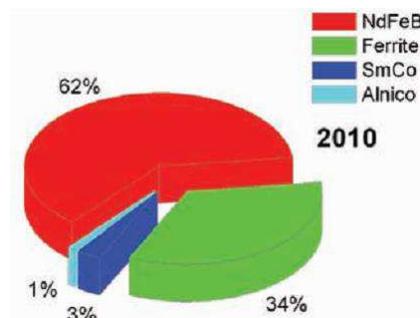


Figure I-3 : Les ventes en valeurs pour l'année 2010 des différents types d'aimants permanents dans le monde.

## I.2 Evolution des aimants permanents

Au cours du siècle dernier, le domaine des aimants permanents est passé des aimants AlNiCo à une ère des aimants à base de terres rares tel que les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Ici, un bref historique de l'évolution chronologique des matériaux pour aimants permanents est présenté.

### 1) Les premiers aimants permanents

Les premiers aimants permanents sont en pierre de magnétite qui se compose d'oxyde de fer magnétique minéral (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ces aimants d'origine naturelle sont présents dans de nombreux endroits sur la surface de la Terre et ont été initialement utilisés pour attirer le minerai de fer métallique, qui est devenu disponible autour de 1200 avant JC par le processus d'extraction métallurgique de fusion (Livingston 1996).

### 2) Aimants AlNiCo (1930)

Les AlNiCo sont à base d'aluminium, nickel, cobalt et fer. Ils possèdent une rémanence élevée d'environ 1.2T. Mais leur champ coercitif (H<sub>c</sub>) atteint seulement quelques 0.1 T. Quelques aimants AlNiCo sont isotropes et peuvent ainsi être aimantés efficacement dans n'importe quelle direction. D'autres types, tels AlNiCo-5 et AlNiCo-8, sont anisotropes, ayant une direction favorable pour l'aimantation. De plus, leur champ coercitif est généralement plus élevé dans la direction facile que celui des aimants isotropes. Parmi les matériaux magnétiques, les AlNiCo possèdent la température de Curie la plus haute: environ 800 °C, bien que leur température de façonnage soit d'environ 538 °C. Grâce à cette température de fonctionnement très élevée, ils trouvent des applications dans le domaine des hautes températures, par exemple en tant que capteurs ou appareils de mesure (Hozelitz 1952).

### 3) Les ferrites dures ou hexa-ferrites (1950)

Les ferrites dures ou hexa-ferrites sont des oxydes de structure hexagonale à base de baryum ou strontium (type magnétoplombite, A(Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>), A = Ba, Sr ou Pb). Cependant, un inconvénient principal est l'évolution de l'aimantation avec la température de cette classe d'aimants. Lorsque la température augmente, les valeurs d'aimantation diminuent beaucoup plus vite que l'évolution classique de Brillouin, et donc, ces aimants présentent des valeurs relativement faibles de l'aimantation à la température ambiante. On les utilise par exemple pour la fabrication de moteurs à faibles coûts ou de joints de fermetures.

### 1) Les aimants SmCo (1960-1980)

Le développement des aimants permanents a accéléré et a pris une tournure inattendue au milieu des années 1960. Incontestablement, le règne des "Super aimants" à base de terres rares s'est instauré. Les aimants permanents de type RE(TM)<sub>5</sub> ont été développés en 1960. Ici, RE est un élément de terre rare ou un mélange, en particulier contenant Y, Ce, Pr, Sm, et (TM) est un métal de transition généralement le cobalt (Strnat 1967 et Hoffer 1966). La caractérisation initiale du composé SmCo<sub>5</sub> a donné un produit énergétique de 40.6kJ/m<sup>3</sup> (5.1MGOe), plus tard optimisé jusqu'à 143.2kJ/m<sup>3</sup> (18 MGOe). En 1972, un nouveau type d'aimant à base de terre rare RE<sub>2</sub>(TM)<sub>17</sub> a été découvert : le composé Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> possède un (BH)<sub>max</sub> théorique de 477.5kJ/m<sup>3</sup> (60 MGOe) (Strnat 1972). Les SmCo<sub>5</sub> et Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> présentent des performances magnétiques supérieures aux aimants précédents et présentent de plus une bonne tenue en température (T<sub>c</sub> ~ 800 °C). Ils sont ainsi utilisés dans des applications à haute température nécessitant des performances magnétiques élevées.

### 2) Aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (1980)

Les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ont d'abord été produits au milieu des années 1980 en utilisant la méthode de synthèse par solidification rapide. Leurs propriétés magnétiques dépendent de la composition de l'alliage, de la microstructure, et de la technique de fabrication utilisée. Le (BH)<sub>max</sub> peut atteindre jusqu'à 509.2 kJ/m<sup>3</sup> (Panchanathan 1995), encore meilleur que les aimants SmCo. Par contre, le composé a une température de Curie peu élevée (~ 580K à 600K) (Burzo 2009). Pour cette raison, les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, en général, ne peuvent pas être utilisés à des températures de fonctionnement au-dessus de 400K (130°C) dans des applications telles que les moteurs de voiture, les éoliennes etc... En outre, les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B sont mécaniquement fragiles et se corrodent facilement. Si l'on souhaite augmenter les températures de fonctionnement des aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, il est possible d'ajouter quelques pourcents de Dysprosium. Malheureusement son prix a considérablement augmenté ces dernières années (un pic à 2000 €/kg a été observé en 2012).

## I.3 Etat de l'art de la recherche de nouveaux matériaux magnétiques

La technologie des aimants permanents a donc fait des progrès constants au cours du siècle dernier, mais nous attendons une nouvelle percée depuis plus de 30 ans. En raison des problèmes tels que l'approvisionnement en terres rares qui conduit à des prix prohibitifs des

aimants, de nouveaux programmes de recherche ont été lancés afin soit de réduire la quantité de terres rares utilisée dans les aimants soit en cherchant de nouveaux matériaux magnétiques à hautes performances sans terres rares.

### I.3.1 Problématique de l'approvisionnement en terre rare

Le choix d'un aimant ne va pas uniquement dépendre de ses caractéristiques magnétiques mais également d'autres facteurs comme la température d'utilisation, et donc de sa stabilité thermique, de la possibilité de miniaturisation mais également bien sûr de son coût.

Alors que les performances des ferrites sont beaucoup plus faibles que les aimants à base de terres rares, elles dominent, en raison de leur prix beaucoup moins élevé, les ventes mondiales soit 85% (en poids) de l'ensemble des aimants permanents vendus. Néanmoins, pour la conception d'appareils plus légers et de taille plus petite, la famille des aimants  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est un meilleur choix, qui représente plus de 50% du total des ventes des aimants permanents, et la valeur totale est de plus de 12 M\$ en 2012 (Arnold Magnetic Technologies). La Figure I-4(a) illustre la croissance quasi-exponentielle des ventes d'aimants permanents, en dollars, en fonction du temps de 1985 projetée à l'horizon 2020 pour les quatre types d'aimants: Alnico, Ferrite, SmCo, et  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . La tendance des ventes illustrée dans la Figure I-4(a) est complétée par les données dans la Figure I-4(b) qui montrent l'évolution des prix du néodyme à partir de Janvier 2010 à la mi-Février 2012. Un pic inquiétant dans le prix par kg de Nd au cours du deuxième semestre de 2011 de plus de 800% a été enregistré. Les minerais de terres rares présentant un intérêt pour les aimants permanents sont situés principalement en Chine. En 2010, la production de terres rares au niveau mondial est pratiquement totalement localisée en Chine, avec des estimations allant de 93 à 97% de la production mondiale.

Il est prévu que la demande de minerais pour aimants permanents continue à croître et donc les prix des terres rares en général vont continuer à monter (Benecki 2008). À la fin Août 2009, il a été révélé que la Chine va probablement exercer des restrictions plus sévères sur les exportations de minerai de terres rares. Ces hausses de prix sont attribuées à l'objectif du gouvernement chinois de contrôler ses réserves de terres rares en réponse aux priorités nationales ainsi que de son intention de traiter les problèmes d'environnement relatifs à l'exploitation minière des terres rares.

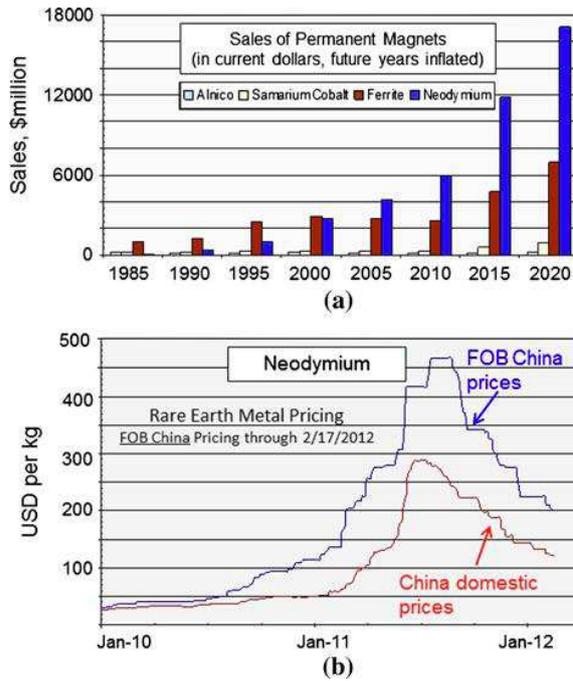


Figure I-4 : (a) La croissance du chiffre d'affaires des aimants permanents, en dollars, en fonction du temps de 1985 à l'horizon 2020 pour quatre types d'aimants : AlNiCo, Ferrite, SmCo, et  $Nd_2Fe_{14}B$ . (b) Evolution des prix du néodyme au cours des années 2010 à 2012.

### I.3.2 Performance des aimants à haute température

Les aimants permanents perdent leur magnétisme extrêmement lentement à moins que certains paramètres critiques soient dépassés. On peut observer des dommages structuraux, par exemple en raison de la température. En général, l'induction (B) et la coercivité ( $H_c$ ) diminuent lors d'une augmentation de température. D'un point de vue pratique, puisque l'utilisateur ne peut pas re-saturer le produit à haute température, la perte de flux magnétique est irréversible, ce qui est inacceptable.

Actuellement, les aimants Ferrite et  $Nd_2Fe_{14}B$  sont les deux types d'aimants les plus utilisés. Comme présenté sur la Figure I-3, ces deux types d'aimants représentent 96% des ventes dans le monde. Les aimants Ferrite sont des matériaux à faible coût. Ils ont une température de Curie assez élevée ( $\sim 450^\circ C$ ), mais ils ont de mauvaises propriétés à basse température. Cela limite leurs usage dans les voitures automobiles par exemple qui peuvent être soumises à des température de  $-10^\circ C$  à  $-20^\circ C$ . Les aimants  $Nd_2Fe_{14}B$ , qui ont un produit énergétique très élevé, offrent légèreté, résistance mécanique, et un coût moindre que celui des autres aimants de terres rares. Néanmoins, leur inconvénient principal est la mauvaise

performance à haute température. La valeur de température de Curie de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est plutôt faible ( $T_c \cong 580$  à  $600\text{K}$ ). En conséquence, ces aimants peuvent être utilisés seulement dans une gamme de température limitée, juste au-dessus de la température ambiante ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) (Burzo 2009). Les aimants SmCo offrent de bonnes performances à haute température puisque leur température de Curie est environ  $750^\circ\text{C}$ . La température de fonctionnement est entre  $250^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  ce qui en fait le meilleur choix pour les applications à haute température.

### I.3.3 Nouveaux matériaux sans terre rare ou utilisant moins de terres rares

L'anisotropie magnéto-cristalline est la source d'anisotropie principale. Il est clair que d'autres sources d'anisotropie, en plus de celle fournie par l'anisotropie magnéto-cristalline, doivent être exploitées pour fournir un champ coercitif à des alliages sans terres rares. Dans de nombreux cas, il est en effet possible de changer le champ coercitif par l'introduction d'autres formes d'anisotropie (Harris 2010). D'autres types de sources d'anisotropie ou du champ coercitif comprennent le pinning de parois de domaine (Gaunt 1983), l'anisotropie de forme (Dubowik 1996), l'anisotropie magnéto-élastique (Chikazumi 1997) et l'anisotropie d'échange (Berkowitz 1999).

Six nouveaux types de matériaux magnétiques sont décrits dans les sections suivantes. Ils ont du potentiel pour le développement d'aimants sans terres rares avec un  $(\text{BH})_{\text{max}}$  important, une température de Curie élevée, et une bonne stabilité chimique et thermique. Ces six nouveaux type d'aimants, sont en cours d'étude dans divers laboratoires de recherche dans le monde et peuvent être divisés en deux catégories (Lewis 2013) :

Catégorie I: Développement de nanocomposites dans lesquels l'anisotropie provient soit de l'anisotropie de forme, soit d'un couplage d'une phase dure et d'une phase douce (exchange spring), soit du couplage de la phase dure avec un oxyde (exchange bias).

Catégorie II: Développement de nouveaux matériaux ayant une forte anisotropie magnéto-cristalline intrinsèque : iii)  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ; iv) L10-type FeNi, v) L10-type MnAl(C,B) and vi)  $\text{Co}_3\text{C}/\text{Co}_2\text{C}$  nanophases.

### 1.3.3.1 Aimants basés sur le couplage matériaux durs/matériaux doux

Les aimants nanocomposites ou "exchange-spring" sont composés de phases magnétiques dures et douces qui sont couplées à leurs interfaces (Figure I-5, gauche). La phase magnétique dure fournit une anisotropie forte qui entraîne une coercivité élevée, tandis que la phase magnétique douce contribue à une grande aimantation à saturation. Par exemple, dans un composite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ , le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  contribue au champ coercitif élevé alors que  $\alpha\text{-Fe}$  contribue à une aimantation à saturation élevée. De cette manière, l'aimantation saturante de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est compensée par celle de la phase Fe plus élevée, et inversement pour le champ coercitif. En théorie, les composites de type  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$  peuvent atteindre une force magnétique qui est 3 à 4 fois meilleure que le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Skomski 2000).

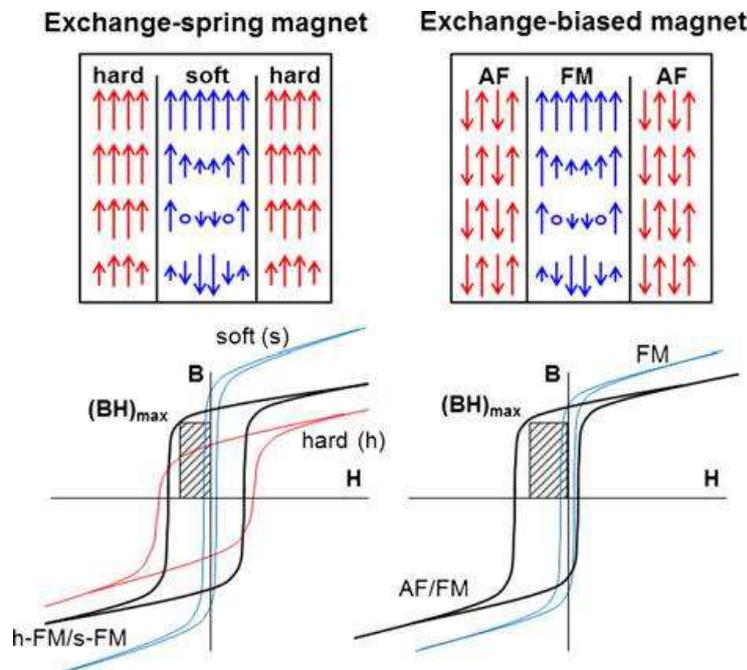


Figure I-5 : Représentation schématique du mécanisme de démagnétisation dans les structures nanocomposites, pour le cas de phases magnétiques dures et douces (Exchange-Spring magnet) et de phases antiferromagnétique et ferromagnétiques (exchange biased magnet).

### 1.3.3.2 Aimants permanents avec couplage d'échange (Exchange Biased)

Le principe des aimants permanents "exchange biased" est le suivant (Meiklejohn 1956) : un matériau antiferromagnétique est couplé avec un matériau ferromagnétique à l'interface afin de produire une grande boucle d'hystérésis asymétrique (Lin 2003, Jiménez-Villacorta 2008). De cette manière, la courbe de désaimantation dans le deuxième quadrant du cycle

d'hystérésis est prolongée de manière asymétrique, ce qui augmente efficacement le champ coercitif et la rémanence du matériau composite et renforce  $(BH)_{\max}$  (Figure I-5, droite).

En 2004, Lewis et al. (Lewis 2006) a utilisé le mécanisme de couplage d'échange dans un système de matériaux à deux phases composé de FeCo ferromagnétique et AuMn antiferromagnétique. L'effet de couplage d'échange n'est pas très évident à cause de la faible anisotropie magnéto-cristalline. Cependant, une augmentation du champ coercitif et un cycle d'hystérésis décalé ont été observés dans un échantillon. C'est un résultat encourageant qui prouve la possibilité du renforcement du champ coercitif par couplage d'échange entre des phases antiferromagnétiques et ferromagnétiques dans un nanocomposite magnétique (Skumryer 2003).

#### *1.3.3.3 Le composé martensite $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> orienté*

En 1972, un grand moment magnétique a été observé sur la martensite  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> orientée qui a été confirmé en 1993 par les chercheurs japonais chez Hitachi (Takahashi 1993). Ce matériau est formé dans l'azote austénitique mais il n'est pas possible d'obtenir un composé pur  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> parce que la solubilité de l'azote en austénite est inférieure aux 12.5 atomes d'azote requis par chaque 100 atomes de fer. En 2011, les chercheurs de l'université de Tohoku ont annoncé la reproductibilité de la synthèse de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> orienté dont la pureté est de 91% (Tohoku 2011). Ce matériau est sous forme de particules de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> de diamètre être égale à de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et l'aimantation à saturation est de 230 emu/g à 50 K et 221 emu/g à la température ambiante, ce qui est plus élevé que le fer pur. Ce composé semble présenter une très forte anisotropie magnéto-cristalline, mais le cristal pur ne présente pas de coercivité. Il faut maintenant développer la métallurgie pour lui conférer une forte coercivité.

#### *1.3.3.4 Composés magnétiques de structure L1<sub>0</sub>*

Certains alliages composés de métaux de transition se forment dans une structure tétragonale de géométrie L1<sub>0</sub>, avec un caractère magnétique uni-axial. Deux composites magnétiques qui adoptent la structure de type L1<sub>0</sub>, FeNi et MnAl, ont été proposés pour fabriquer des aimants permanents avec de bonnes propriétés magnétiques. Bien que ces matériaux soient très prometteurs, avec une grande aimantation et une grande anisotropie magnéto-cristalline, à ce jour, aucune équipe de recherche n'a réussi à les développer pour les applications pour aimants permanents (Harris 2010).

### 1.3.3.5 Carbure de cobalt

Récemment, il a été rapporté que le carbure de cobalt, synthétisé par le protocole polyol, possède un champ coercitif de 0.34T à température ambiante et un  $(BH)_{\max}$  de 20 kJ/m<sup>3</sup> (2.5 MGOe) (Harris 2010). Ces particules sont composées de nanophases Co<sub>3</sub>C et CoC avec une morphologie aciculaire et une température de Curie apparente proche de 510 K (237 °C). Alors que le développement de ces matériaux est au début, les propriétés magnétiques obtenues à ce jour sont prometteuses avec une forte limitation liée à la faible aimantation à saturation.

### 1.3.4 Anisotropie de forme

Quand une particule n'est pas parfaitement sphérique, le champ de démagnétisation n'est pas égal dans toutes les directions, et un ou plusieurs axes faciles sont créés. L'anisotropie de forme est l'anisotropie dominante uniquement dans le cas de particules mono-domaines de très petite taille (<100nm). Dans les particules de plus grande taille, l'anisotropie de forme devient faible en raison de la formation de domaines magnétiques.

Dans les années 1960, des aimants permanents composés des particules allongées mono-domaines ont été commercialisés sous le nom de Lodex (Mendelsohn 1955 and Falk 1966). Les Lodex sont préparés par une méthode électrochimique et un procédé métallurgique d'amalgame. La conception d'aimants permanents à base des particules allongées mono-domaine a ouvert un tout nouveau domaine de développement pour aimants permanents.

Maurer et al. (Maurer 2007) ont présenté une méthode originale de synthétisés des particules mono-domaines allongées qui pourrait être utilisée pour fabriquer des matériaux avec une forte rémanence et une coercivité élevée. Ces particules sont des nanofils en métal de transition 3d avec une température de Curie potentiellement élevée. L'avantage principal de ces objets est leur très grande anisotropie de forme (rapport d'aspect >20) qui fournit au matériau un champ coercitif intrinsèque élevé ( $H_c \sim 0.7T$ ).

Grâce à ses formes anisotropes ainsi que ces propriétés magnétiques excellentes, ces nanofils sont particulièrement potentiels pour la fabrication d'aimants permanents qui ne contiennent pas de terres rares. Dans le chapitre suivant, je vais présenter les méthodes de synthèses des nanofils et d'élaboration de film de nanocomposites magnétiques.

## II Synthèse de nanofils de cobalt et fabrication de composites (Nanofils / Polymères)

Comme vu au chapitre précédent, la fabrication d'aimants permanents à partir de nanofils de cobalt est une voie prometteuse. Dans ce chapitre je présenterai les résultats relatifs à la préparation de nanofils de cobalt à l'aide d'un chauffage convectif conventionnel ainsi que de particules préparées par la méthode micro-ondes. Puis la procédure de fabrication de nanocomposites (nanofils/polymère) par mélange et par polymérisation est également présentée.

### II.1 Synthèse et caractérisation des nanofils de cobalt

#### II.1.1 Les différentes voies de synthèse des nanoparticules de cobalt

Il existe deux voies principales qui permettent de synthétiser des nanoparticules. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories : la voie physique et la voie chimique. La voie chimique est le plus couramment utilisée car généralement elle est plus facile à mettre en œuvre. Elle est de plus assez variée et offre la possibilité de modifier simplement différents paramètres réactionnels permettant de contrôler la forme, la taille et la distribution en taille des particules.

De nombreuses méthodes chimiques peuvent être utilisées pour synthétiser des particules ferromagnétiques. L'équipe de M.-P. Tauc a proposé une méthode basée sur l'utilisation de micelles inverses (gouttelettes d'eau dispersées dans une phase organique) produites par un tensioactif (Legrand 2001) qui permet de synthétiser des particules de Co isotropes. Ces micelles inverses servent de nano-réacteurs dans lesquels va se produire la réaction de réduction du métal. Ainsi, l'addition de  $\text{NaBH}_4$ , agent réducteur, à une solution micellaire inverse générée par le précurseur cobalt bis-(2-ethyl-hexyl)-sulfosuccinate, ou Co(AOT), conduit à la formation de nanoparticules de Co métalliques isotropes de diamètre moyen égal à 8nm (Legrand 2001). Respaud et al. ont préparé des nanoparticules de cobalt monodispersées par une méthode originale en utilisant la décomposition d'un précurseur organométallique sous hydrogène en présence d'un polymère stabilisant (Respaud 1998).

La méthode organométallique permet d'obtenir des particules anisotropes de Co, et, suivant la nature des ligands mis en œuvre dans la synthèse, des nanodisques ou des nanofils de structure hexagonale compact peuvent être obtenues (Dumestre 2002 et Dumestre 2003). Alivisatos et al. ont également développé une synthèse organométallique permettant d'obtenir des nanodisques de cobalt cristallisant dans la phase hexagonale compacte (Puntes 2002).

Le protocole polyol est une méthode de synthèse mise au point pour la première fois par F. Fiévet et al. (Fiévet 1989). Il s'agit d'une méthode de synthèse par chimie douce facile à mettre en œuvre et facilement transposable à la production de grandes quantités de particules. Développée initialement pour l'obtention de poudres microniques et sub-microniques, elle a rapidement été étendue pour la préparation de poudres nanométriques, en ayant recours dans certains cas à la nucléation hétérogène (Ung 2007). Il a été possible d'obtenir des nanofils de cobalt pur bien individualisés cristallisant dans le système hexagonal (Ung 2007).

L'intérêt des polyols est multiple puisqu'ils sont à la fois de bons solvants des sels métalliques, et de bons agents complexants capables de former des intermédiaires réactionnels en solution et de s'adsorber à la surface des particules préparées. Ils jouent aussi potentiellement le rôle d'agents réducteurs. Les polyols présentent un point d'ébullition élevé, près de 250°C pour le diéthylèneglycol par exemple, ce qui leur permet de solubiliser un grand nombre de sels métalliques et de les réduire à une température ajustable dans un intervalle assez grand et ce à pression atmosphérique.

Durant ma thèse, la synthèse des nanofils de cobalt a été effectuée par le protocole de polyol au laboratoire ITODYS (Université Paris Diderot). Deux méthodes de synthèse ont été utilisées : la voie thermique conventionnelle et la synthèse micro-onde.

Plusieurs paramètres réactionnels entrent en jeu dans la formation des particules métalliques. Ils doivent être parfaitement définis. Ces paramètres sont les suivants :

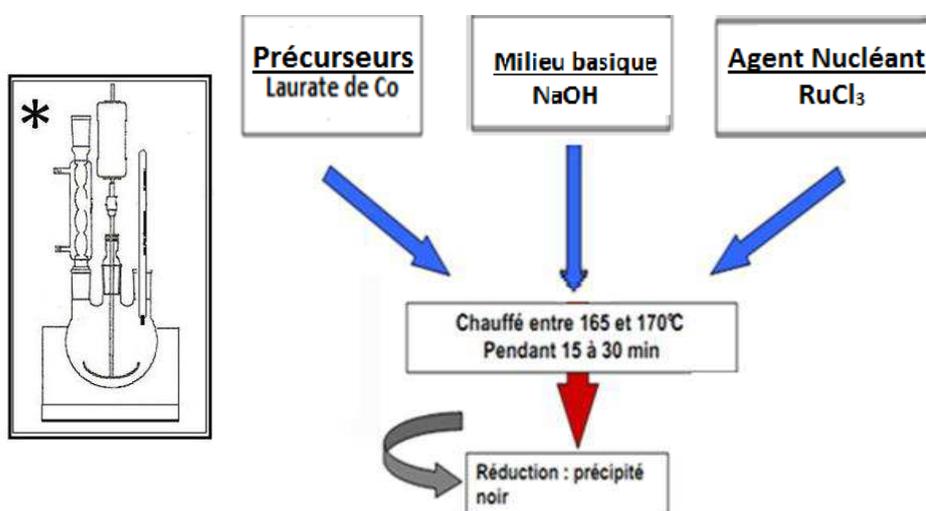
- ✓ la nature du précurseur métallique
- ✓ la basicité du milieu
- ✓ l'ajout d'un agent nucléant
- ✓ la nature du polyol
- ✓ la rampe de montée en température.

- ✓ la température de réaction

La richesse du procédé provient de ce grand nombre de paramètres modifiables. Ce travail d'optimisation a été réalisé dans les thèses précédentes d'Y. Soumare et K. Ait-Atmane (Soumare 2008 et Ait-Atmane 2012). Ces paramètres ont été optimisés afin d'obtenir des nanofils de cobalt bien individualisés. Dans le paragraphe suivant, je vais présenter les deux méthodes que nous avons utilisées pour la synthèse de nanofils de cobalt.

## II.1.2 Synthèse de nanoparticules de Co en milieu polyol par la voie thermique conventionnelle

Pour obtenir des nanoparticules anisotropes de cobalt, le procédé de synthèse par la voie thermique conventionnelle est très simple. En particulier, il n'est pas nécessaire de travailler sous atmosphère contrôlée, le polyol étant un solvant réducteur. Le montage utilisé correspond à un montage classique "sous reflux" de chimie organique (voir Figure II-1). Dans un ballon de 250 ml à 4 cols (un col central et trois cols latéraux), les sels métalliques  $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO})_2$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) sont ajoutés dans du 1,2-butane-diol. Pour une synthèse typique, le mélange réactionnel est chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon muni d'un thermocouple de régulation à une température de  $175^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $13^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Lors de la montée en température, une phase solide violette, qualifiée d'«intermédiaire» précipite, avant que la couleur du système ne vire au noir, marquant la formation du cobalt métallique. Le mélange réactionnel est laissé 20 min sous agitation à  $175^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, la poudre peut être conservée dans son milieu de synthèse et dans ce cas les objets sont protégés de l'oxydation.



*Figure II-1 : Descriptif du protocole général de synthèse pour la formation de nanobâtonnets de cobalt par la voie thermique conventionnelle (Ait-Atmane 2012).*

### II.1.3 Synthèses de nanoparticules de Co en milieu polyol par micro-ondes

Les synthèses par voie micro-ondes représentent une avancée importante dans le monde de la chimie de synthèse. En comparaison avec le chauffage convectif traditionnel, l'atout premier mis en avant est le gain de temps et l'amélioration du rendement notamment dans le domaine de la chimie organique.

Le four à micro-ondes utilisé au cours de cette étude est le Synthos 3000 d'Anton Paar (Figure II-2). Il s'agit d'un four multi-mode. Ce réacteur possède deux magnétrons qui génèrent une radiation homogène au sein de la cavité micro-ondes de fréquence égale à 2.45GHz et dispose d'une puissance maximale de 1400W. Il donne la possibilité de programmer différentes synthèses en spécifiant les paramètres comme la température ( $T_{\max} = 220^{\circ}\text{C}$ ), la rampe de température ( $v_{\max} = 155^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), le temps de chauffage et l'agitation magnétique (3 vitesses d'agitation possibles, 200, 400 et 600 tours/min). D'autre part, ce dispositif est équipé d'un thermocouple (Figure II-2, élément e) et d'un capteur IR qui permettent de contrôler la température ainsi que d'un capteur de pression qui permet de suivre l'évolution de la pression au sein du réacteur au cours de la synthèse.

Un carrousel (Figure II-2, élément d) pouvant contenir jusqu'à 8 réacteurs est placé au sein de la cavité micro-ondes. Chaque réacteur est constitué d'une enveloppe en PEEK (polymère polyétheréthercétone thermostable ; élément c) dans laquelle est introduite une chemise en céramique (élément b), dans laquelle est placé un récipient en téflon (élément a). Celui-ci peut contenir un volume minimum de 7ml et un volume maximal de 50ml. Durant l'irradiation, le carrousel est en rotation continue : ceci permet d'obtenir un chauffage plus homogène dans les réacteurs. Enfin, une pression autogène peut apparaître au cours de la réaction. Les réacteurs peuvent supporter une pression maximale de 60bar.

Les synthèses sont effectuées en introduisant dans l'enveloppe en téflon, le précurseur de Co(II) (0.08M), du chlorure de ruthénium(III) hydraté ( $[\text{Ru}]/[\text{Ru}+\text{Co}] = 2.5\% \text{ mol./mol.}$ ), de la soude et le polyol (50ml). Après introduction du carrousel dans la cavité micro-ondes, le chauffage est déclenché et l'ensemble est laissé sous agitation pendant le temps souhaité.



Figure II-2 : Illustration du four à micro-ondes utilisé et ses équipements (Ait-Atmane 2012).

#### II.1.4 Caractérisation des nanofils de cobalt par microscopie électronique.

Les images de microscopie électronique en transmission (MET) présentées Figure II-3, confirment la morphologie anisotrope des particules préparées par les deux méthodes de synthèse. Le diamètre moyen et la longueur moyenne sont mesurés à l'aide du logiciel SAISAM. Pour la synthèse par la voie thermique conventionnelle, le diamètre moyen et la longueur moyenne valent respectivement  $21 \pm 3$  nm et  $263 \pm 60$  nm. Pour la synthèse par la voie micro-onde, ils valent respectivement  $15 \pm 2$  nm et  $296 \pm 100$  nm. Ces résultats montrent que si la dispersité est faible pour le diamètre, en revanche, une dispersité assez importante est observée pour la longueur, quelle que soit la méthode de synthèse. D'une façon générale, des rapports d'aspect plus importants peuvent être obtenus sous irradiation micro-ondes que ceux généralement observés à l'aide d'un chauffage convectif.

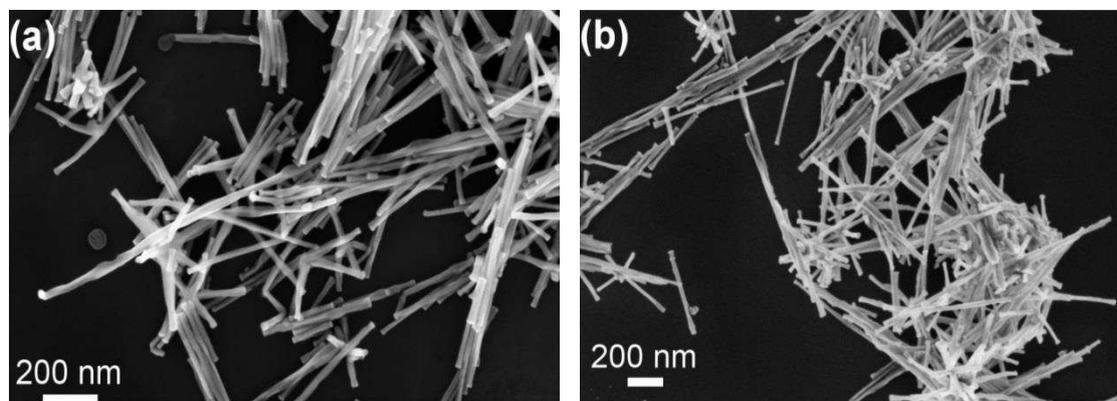


Figure II-3 : Images de microscopie électronique en transmission de nanofils de cobalt synthétisés par: a) la voie thermique conventionnelle ; b) la voie micro-onde (Ait-Atmane 2012).

### II.1.5 Reproductibilité des synthèses

Comme beaucoup de paramètres entrent en jeu, la reproductibilité des synthèses n'est pas évidente. La dimension et l'homogénéité des nanofils dépendent de la méthode de synthèse. En général, le rapport d'aspect des nanofils synthétisés par micro-onde est plus élevé que ceux synthétisés par voie thermique. L'homogénéité est identique. Cependant dans chaque batch de synthèse, la dimension des nanofils n'est pas tout à fait identique. Il peut même y avoir beaucoup de différences entre deux réacteurs préparés en même temps sur le carrousel rotatif (Figure II-4). L'explication de ces différences n'est toujours pas claire car les deux réacteurs sont préparés en mêmes conditions (concentrations, températures etc...). Cette reproductibilité limitée implique que les comparaisons qualitatives ne sont possibles qu'entre des échantillons préparés à partir de nanofils issus d'un même réacteur. En raison du volume limité des réacteurs (50-250 ml), la quantité de nanofils produite dans un batch est de 1g dans le cas idéal. En tenant compte de la convection de synthèse et de la perte pendant la récupération des nanofils, la quantité finale est limitée à 600-700mg. Cette quantité nous permet de fabriquer une dizaine d'échantillons de nanocomposite au mieux.

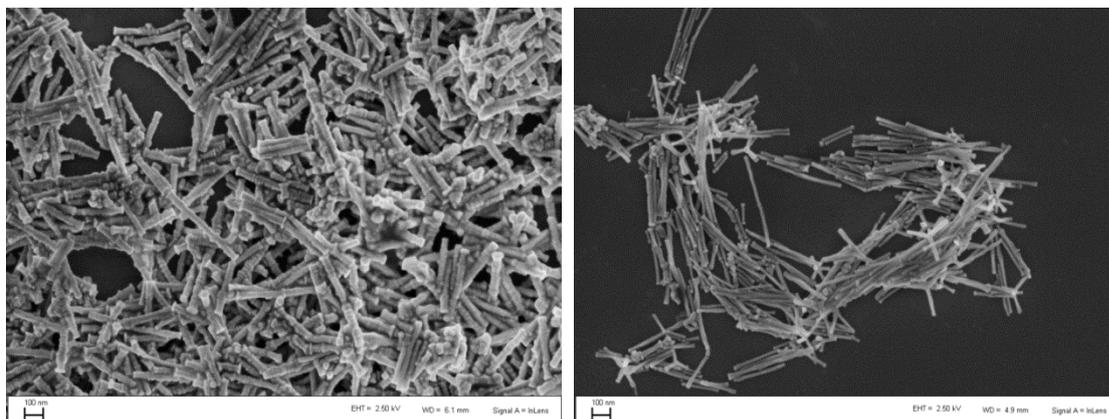


Figure II-4 : Nanofils de cobalt synthétisés par micro-onde dans deux carrousels lors du même batch.

## II.2 Stabilisation des nanofils de cobalt en solution

A l'échelle nanométrique, le rapport surface sur volume est très élevé et les particules possèdent donc des énergies de surface importantes. Une agglomération des particules

permet de diminuer cette énergie de surface. Pour limiter cette agrégation, il est essentiel de minimiser les forces attractives par rapport aux forces répulsives. Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules en solution colloïdale:

- la stabilisation électrostatique par adsorption d'anions ou de cations à la surface (Ott 2007)
- la stabilisation stérique par adsorption de molécules volumineuses qui peuvent être des polymères tels que la polyvinylpyrrolidone (PVP) ou certains ligands (Roucoux 2002)
- la stabilisation électro-stérique combinant les effets stériques et électrostatiques (Sun 2000).

Les nanofils de cobalt sont initialement synthétisés dans le 1,2-butane-diol qui est nécessaire à la réduction des espèces métalliques. Grâce à son point d'ébullition élevé (235°C), il est possible de synthétiser les fils dans une large gamme de température. Mais le 1,2-butane-diol n'est ni un bon solvant pour la stabilisation des nanofils de cobalt (le détail sera présenté dans le chapitre II.2.2), ni un bon solvant pour la dissolution des polymères. La Figure II-5(a) montre des gros amas de nanofils de cobalt dans le butanediol. La taille des amas est entre 1-5µm. Pour cela, les fils doivent être transférés dans un bon solvant qui peut stabiliser les nanofils en solution colloïdale. De plus, il est souhaitable que ce soit un bon solvant pour dissoudre les polymères que l'on veut utiliser par la suite.

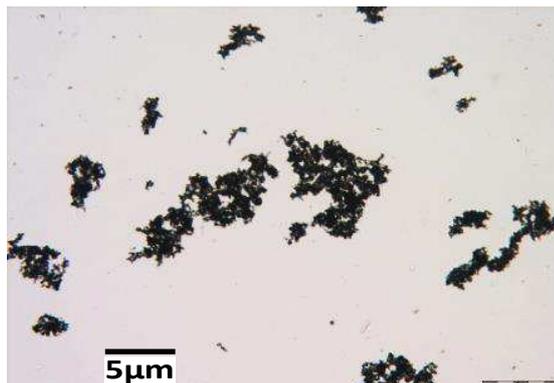


Figure II-5 : Images de microscopie optique de nanofils de cobalt dans le butanediol.

### II.2.1 Méthodes de transfert dans un autre solvant

Afin de transférer les nanofils de cobalt dans un autre solvant, il faut dans un premier temps séparer les nanofils et le solvant de synthèse. J'ai utilisé deux méthodes pour la séparation:

centrifugation ou décantation magnétique. Par centrifugation, les fils sont centrifugés à une vitesse de 2500rpm pendant 5min. Les nanofils sont alors collés sur la paroi de la cellule après la centrifugation. Pour la deuxième méthode, un aimant permanent  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est utilisé pour attirer les fils magnétiques au fond de la solution. Quelle que soit la méthode utilisée, le surnageant est ensuite enlevé et les fils sont lavés à l'éthanol. Ce procédé est répété 2-3 fois jusqu'à ce que le surnageant soit transparent.

Ensuite il y a deux méthodes possibles pour finaliser ce transfert, soit par voie sèche soit par voie humide. La différence est que les nanofils seront oxydés ou non. Pour la première méthode, les nanofils sont séchés dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 10h (Maurer 2009). Les nanofils sont récupérés sous forme de poudre et puis redispersés dans un autre solvant. Cette méthode conduit à une légère oxydation du cobalt lors du séchage. L'image de MET haute résolution présentée Figure II-6, obtenue pour des nanofils sortis de leur milieu de croissance, montre l'existence d'une couche superficielle de  $\text{CoO}$  dont l'épaisseur est de l'ordre de 1.2nm (Maurer 2009). Les nanofils de cobalt qui sont produits par cette méthode seront dénommés 'cobalt séchés'.

Pour la stabilisation des nanofils en solution, cette oxydation peut être soit bonne soit mauvaise. Le  $\text{CoO}$  porte des charges positives qui pourraient éventuellement réagir avec certains solvants. Néanmoins, l'oxydation du cobalt entraîne une légère perte des propriétés magnétiques des nanofils.

Pour éviter cette oxydation, une deuxième méthode a été utilisée. Les nanofils de cobalt sont lavés une dernière fois par le solvant dans lequel on va les redisperser pour enlever l'éthanol. L'avantage de cette méthode est que tout le procédé est réalisé en solution ce qui réduit l'oxydation du cobalt et les nanofils conservent de bonnes propriétés magnétiques. Comme de bonnes propriétés magnétiques sont essentielles pour fabriquer des aimants permanents, cette deuxième méthode a été privilégiée.

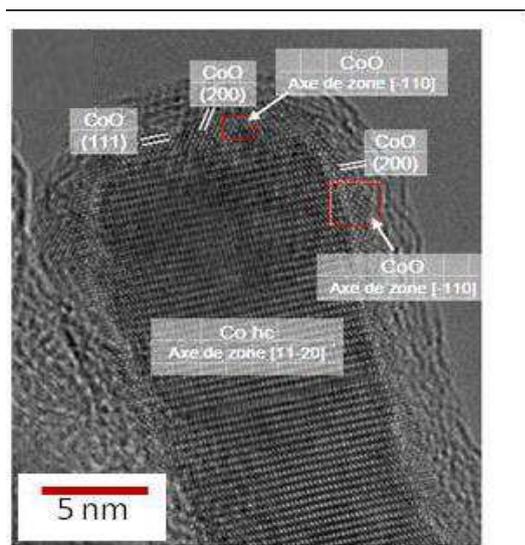


Figure II-6 Images de microscopie électronique en transmission de l'extrémité d'un fil de cobalt oxydé montrant l'existence d'une couche d'oxyde CoO (Maurer 2009).

## II.2.2 Choix des solvants

Plusieurs solvants ont été testés pour obtenir une solution stable de nanofils de cobalt. Les fils en poudres ont été redispersés dans différents solvants (~0.5% w.t.) par sonication. Les propriétés physiques de différents solvants sont présentées dans la table 2.1 ci-dessous :

Solvants	Densité (g ml <sup>-1</sup> )	T <sub>ébullition</sub> (°C)	Miscibilité butanediol	Bon solvant pour		
				PS, PMMA	PVP	Nanofils de cobalt
1,2-butandiol	1.002	197	/	Non	Oui	Non
Propanediol	1.03	188	Bonne	Non	Oui	Non
N,N-diméthylformamide	1.1	153	Bonne	Oui	Oui	Non
diméthyl sulfoxyde	0.9487	189	Bonne	Oui	Oui	Non
N,N-diméthylacetamide	0.9653	172	Bonne	Oui	Oui	Sous condition
chloroforme	1.49	61.2	Bonne	Oui	Oui	Oui
carbone tétrachlorure	1.595	76.8	Bonne			Non
dichlorométhane	1.257	83.5	Bonne	Oui	Oui	Non
Ethanol	0.7893	78.5	Bonne	Oui	Oui	Non
Toluène	0.866	110.8	Bonne	Oui	Oui	Non
Glycérol	1.2613	290	non	Non	Non	Non
Cyclohexane	0.779	81	non	Non	Non	
acétone	0.7898	56.5	Bonne	Non	Non	Non
Tétra hydrofuran	0.8892	66	Bonne	Oui	Oui	

Ethylène diamine	0.8994	117.1	Bonne		Oui	Coloré, oxydation
styrène	0.909	146	Bonne	Oui	Non	Sous condition
eau	1	100	Bonne	Non	Oui	Non
éther	0.7135	116.2	moyenne	Non	Non	Non
cyclohexanone	0.9478	155.7	Bonne	Non	Non	Coloré, oxydation

Figure II-7 : Propriétés physiques des différents solvants testés

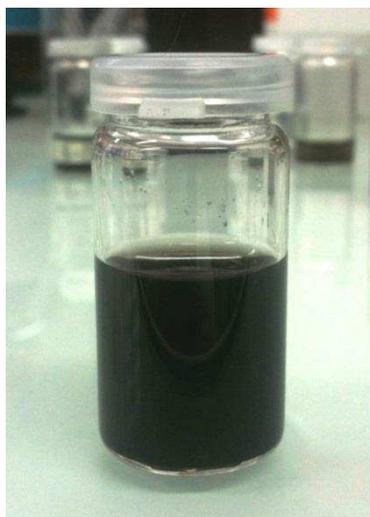


Figure II-8 : Une suspension des nanofils de cobalt dispersés dans le chloroforme (0.5% w.t.)

Dans la plupart des cas, une fois que les nanofils sont redispersés, une décantation se produit sur des durées allant de quelques minutes à quelques jours en fonction du solvant. Dans la pratique, même si les suspensions (~0.5% w.t.) restent noires foncées, une décantation des amas magnétiques les plus gros a lieu. Dans la Figure II-7, on constate que la plupart des solvants sont mauvais pour la stabilisation des nanofils de cobalt. Les suspensions deviennent, soit complètement claires (N,N-diméthylformamide et diméthylsulfoxyde etc...) soit colorées (Ethylène diamine et cyclohexanone etc...). A l'inverse, le chloroforme se révèle être un bon solvant pour la stabilisation des nanofils de cobalt. Après plusieurs essais, les nanofils de cobalt peuvent être stabilisés dans une suspension de chloroforme durant un jour à quelques semaines en fonction de la qualité des nanofils.

Afin de quantifier l'effet de la stabilisation et de la capacité d'un solvant spécifique pour fabriquer une suspension stable, l'absorbance UV (ultraviolet) de différentes suspensions (fils dans le toluène, le butanediol et le chloroforme) a été mesurée. L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre. Il mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité  $I_0$  de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour

l'échantillon, dans une cuve identique. Le rapport  $\frac{I}{I_0}$ , appelé transmittance  $T$ , est habituellement exprimé en pourcents (%). L'absorbance  $A$ , est exprimée à partir de la transmittance  $T$ , en utilisant la Loi de Beer-Lambert (ci-dessous):

$$A = -\log(T) = \varepsilon_{\lambda} l c. \quad \text{Équation II-1}$$

$\varepsilon_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.  $l$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).  $c$  est la concentration molaire de la solution (en  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

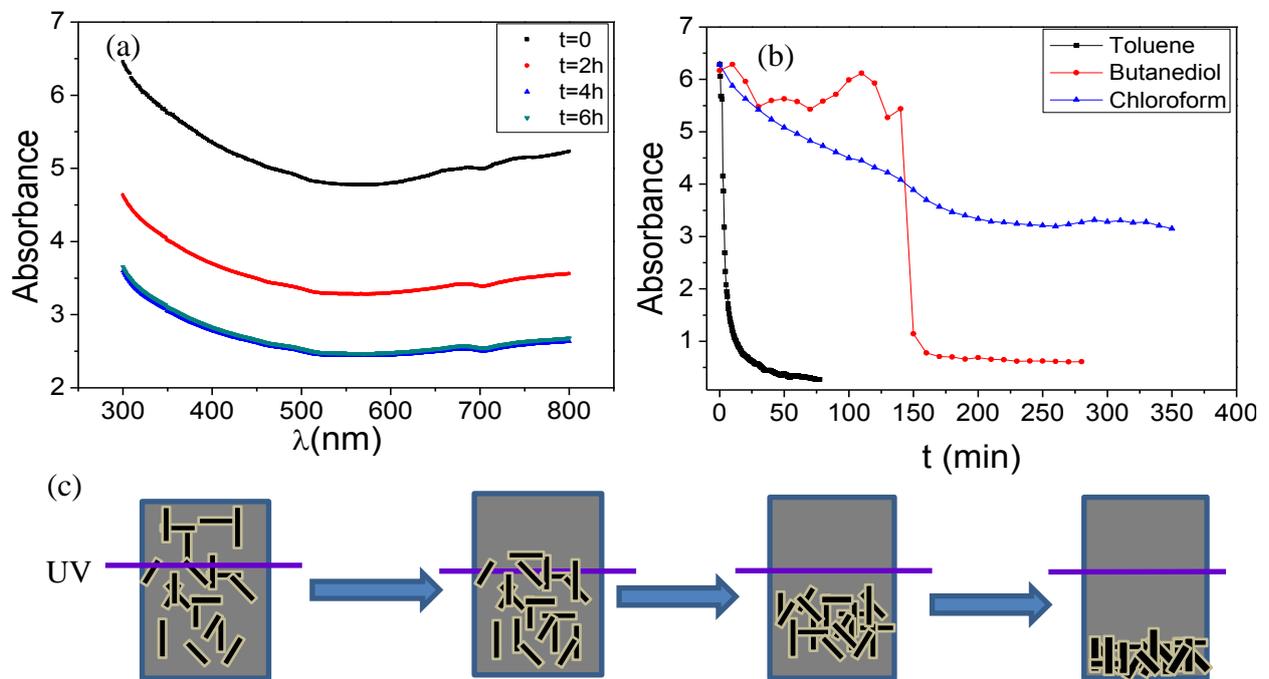


Figure II-9: (a) Absorbance UV de nanofils de cobalt dispersés dans le chloroforme en fonction de la longueur d'onde. (b) L'absorbance UV de nanofils de cobalt dispersés dans différents solvants (1,2-butanediol, le toluène, le chloroforme) (~ 0.5% en poids) en fonction du temps. (c) Schéma de décantation des agrégats.

Puisque l'absorbance est liée à la concentration en fils de la suspension, dans notre cas, si la suspension de nanofils décante, l'absorbance diminuera. D'abord, la longueur d'onde utilisée doit être définie. Dans les liquides, le coefficient d'extinction  $\varepsilon_{\lambda}$  dépend peu de la longueur d'onde. Un pic de la courbe d'absorption est l'endroit où le taux de variation de l'absorbance à la longueur d'onde est le plus petit. Les mesures sont généralement effectuées à un pic afin de minimiser les erreurs (Mehta 2012). Figure II-9 (a) présente

l'absorbance en fonction de la longueur d'onde UV entre 300 et 800nm. Il n'y a pas de pic d'absorbance évident mais l'absorbance maximale est à la longueur d'onde de 300nm. Pour cela, 300nm a été choisie en tant que longueur d'onde de mesure. J'ai étudié le comportement de différents solvants. L'absorbance en fonction du temps (voir Figure II-9(b)) est présentée sur la Figure II-9 (b). Dans la solution de synthèse (1,2-butane-diol), l'évolution de l'absorbance montre un phénomène de séparation de phase. Juste après l'agitation, la solution est noire ; à la fin de séparation, on obtient un surnageant de butane-diol à très faible concentration de nanofils qui est au-dessus d'une phase de nanofils beaucoup plus concentrée. La forte diminution de l'absorbance après 150 minutes correspond au point où l'interface de la phase surnageante / dense passe devant la cellule optique (Figure II-9(c)). Dans le cas de toluène, la décantation est très rapide: l'absorbance diminue de 6 à 1 après seulement 10min. C'est un cas typique d'un mauvais solvant pour la stabilisation des fils. À l'autre extrême, pour le chloroforme, j'ai obtenu les meilleurs résultats de stabilité. Après une première décantation des particules les plus grosses (au cours des premières 2-3 heures), la suspension se stabilise. Dans le meilleur des cas, les suspensions dans le chloroforme ont été stables jusqu'à plusieurs semaines.

### II.2.3 Effet de l'ajout de polymères sur la stabilisation de solutions colloïdales de nanofils de cobalt

La stabilisation de nanofils de cobalt par polymère ou copolymère semble une voie simple et efficace puisque le polymère ou copolymère peut jouer le rôle de matrice pour la fabrication du nanocomposite. Liu a rapporté la stabilisation de nanoparticules de Pd, Pt, Rh et de colloïdes par PVP ou PVA. (Wang 1996 et Wang 1997). Il a expliqué la stabilisation des nanoparticules métalliques par adsorption de polymères de protection/complexes de métal sur les nanoparticules métalliques. L'auteur suggère que cette adsorption est due à des liaisons hydrogène formées entre les polymères et les fonctions hydroxyles des nanoparticules métalliques.

Pendant ma thèse, j'ai essayé plusieurs polymères ou copolymères pour stabiliser ou éventuellement disperser les nanofils de cobalt dans un solvant. Parmi eux, le PVP est un polymère efficace pour la stabilisation des fils de Cobalt. Trois masses moléculaires différentes (10k, 40k et 360k) ont été testées pour voir l'effet sur le temps de décantation. Des nanofils de cobalt mélangés avec PVP 10K qui est dissout dans le chloroforme décantent complètement en 1h30 tandis que pour une masse moléculaire du PVP de 40k, la

décantation prend plus de 12h. Des nanofils de cobalt avec du PVP-360k peuvent être stabilisés dans le chloroforme pendant plusieurs jours. Une explication est la viscosité qui influence le temps de décantation. Plus grande est la masse moléculaire, plus longue est la chaîne et plus élevée est la viscosité. Par conséquent, une solution visqueuse ralentit la vitesse de décantation.

Une autre explication possible est l'effet de la fonction 'N' (voir Figure II-10) où il y a une paire d'électrons libres qui peut réagir avec l'orbite libre du cobalt. Par conséquent, le PVP pourrait attirer les nanofils de cobalt et les stabiliser. J'ai essayé d'autres polymères comme le Poly-(vinyl pyridine) ou le POXA (poly oxazoline) qui possèdent aussi cette fonction 'N'. Malheureusement ce ne sont pas de bons polymères pour la stabilisation de nanofils. La décantation est rapide et les nanofils forment de très gros amas macroscopiques et précipitent. Après séchage, le film est composé de deux parties : les amas de cobalt et le polymère pur sans cobalt. C'est-à-dire que les nanofils de cobalt et le polymère s'excluent réciproquement.

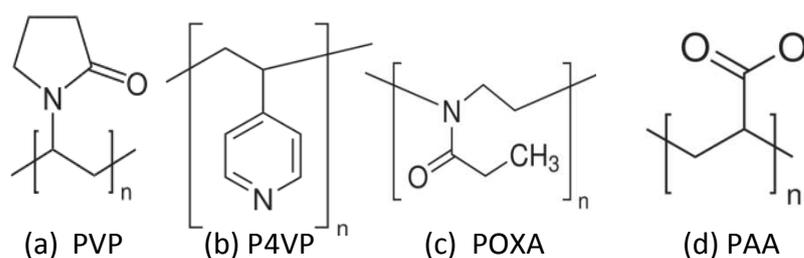


Figure II-10 : Structures de polymères : (a) Poly-(vinyl pyrrolidone) (PVP) (b) Poly-4-(vinyl pyridine) (P4VP) (c) poly-(oxazoline)(POXA) (d) Poly-(acide acrylique)(PAA)

Le polystyrène (PS-192K) est un autre polymère que j'ai utilisé pendant la thèse. Les bonnes propriétés mécaniques, le coût faible et la polymérisation simple sont ses avantages. L'effet sur la stabilisation des nanofils de cobalt est cependant moins bon que le PVP-360K car les solutions décantent complètement en quelques heures ou quelques dizaines heures.

Certains blocs copolymères peuvent s'auto-assembler pour former différentes structures périodiques de blocs séparés (Horechyy 2010). Les nanoparticules peuvent être mélangées directement avec des blocs copolymères. Cette méthode exploite la chimie de surface des nanoparticules de telle manière qu'elles favorisent un composant du copolymère plus que l'autre (Bockstaller 2001, Bockstaller2003, Park2006, Li 2008, Xu 2008). Une fois que la séparation de phases du copolymère se produit, les nanoparticules se regroupent dans une

des phases du copolymère. Dans notre cas, comme présenté ci-dessus que le PVP aide à la stabilisation des nanofils de cobalt, un type de copolymère comme PVP-co-PS est une autre voie potentielle pour la stabilisation des nanofils.

Un autre polymère qui peut être mentionné est le PAA (poly acide acrylique). Après la synthèse des nanofils de cobalt, une couche de laurate reste à la surface des nanofils de cobalt (Ait-Atmane 2013). L'idée d'utiliser le PAA dérive de ce résultat. Cependant la stabilisation de nanofils de cobalt n'est pas satisfaisante puisque le PAA est soluble dans l'eau mais il n'est pas soluble dans le chloroforme. En outre, un nouveau problème se produit : la fonction 'COOH' peut dissoudre les nanofils de cobalt. La première étape de séchage (voir le chapitre III.3.1) dure plus d'une dizaine d'heures. Pendant cette période, la solution de mélange passe de noire à rosée puis transparente car les nanofils de cobalt se transforment en sels de cobalt. Ce problème peut être résolu en ajustant le pH à neutre ou basique. Cependant, les polymères possédant des fonctions '-COOH' doivent être utilisés très prudemment. Par contre, l'utilisation d'un acide faible de type acide acétique est une manière simple et efficace de dissoudre les nanofils, lors des opérations de nettoyage en particulière.

## II.3 Elaboration de nanocomposites nanofils de Co/polymères

### II.3.1 Préparation des films nanocomposites (Co/polymères)

Après dispersion des nanofils de cobalt dans un solvant, je peux fabriquer des nanocomposites. Les films nanocomposites ont été réalisés en suivant un protocole simple. J'ai utilisé le polystyrène (PS), le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) en tant que matrices pour la préparation de nanocomposites. Pour le PVP, plusieurs masses moléculaires ont été utilisées, à savoir des masses moléculaires de 10k, 40k et 360k. Une solution concentrée de polymère-chloroforme (typiquement 10% en volume de polymère) est mélangée avec une solution de nanofils de cobalt qui est agitée dans un bain d'ultrasons pendant 15 min. Le mélange est ensuite agité mécaniquement sur une table à secousses pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite versé dans un récipient en téflon. En général, il y a deux étapes pour le séchage. La première étape consiste à évaporer l'essentiel du solvant pour former un film. Pour un système composé de nanofils de cobalt, polymère et chloroforme, une dizaine d'heures sont nécessaires pour la première étape de séchage. La deuxième étape est d'enlever le solvant résiduel. La durée est d'environ 5 jours.

La stabilisation des solutions de nanofils de Co/polymère est très importante pour la première étape du séchage. Si les nanofils de cobalt précipitent pendant cette période, le film nanocomposite sera inhomogène et forme ses deux couches : une couche de polymère pure au-dessus d'une couche de nanofils/polymère. Ainsi, le système doit être stabilisé pendant la première étape de séchage afin de produire un film nanocomposite homogène. Pour une suspension de Co/polymère idéale, la durée de la décantation doit dépasser la durée de la première étape du séchage. Comme mentionné précédemment, la suspension de Co+PS décante sur des durées de quelques heures à quelques dizaines d'heures, les nanofils précipitent probablement avant de former un film de nanocomposite. C'est la raison pour laquelle les films dont la matrice est en polystyrène ne sont pas très homogènes dans la plupart des cas. Les résultats en utilisant le PMMA (Poly(methyl methacrylate)) sont similaires au polystyrène.

La vitesse d'évaporation doit aussi être contrôlée. Comme le point d'ébullition du chloroforme est bas (61°C), la vitesse d'évaporation est réduite par refroidissement. Le récipient est maintenu à 0-5°C pendant les premières 3 heures en ajoutant de la glace autour du récipient jusqu'à ce que le mélange soit figé. En effet, je fais en sorte que la vitesse d'évaporation du solvant soit la plus lente possible afin d'éviter les instabilités hydrodynamiques, avec la formation de bulles. Par contre, à la fin du séchage, il reste toujours un peu de solvant résiduel. La Figure II-11 illustre le protocole.

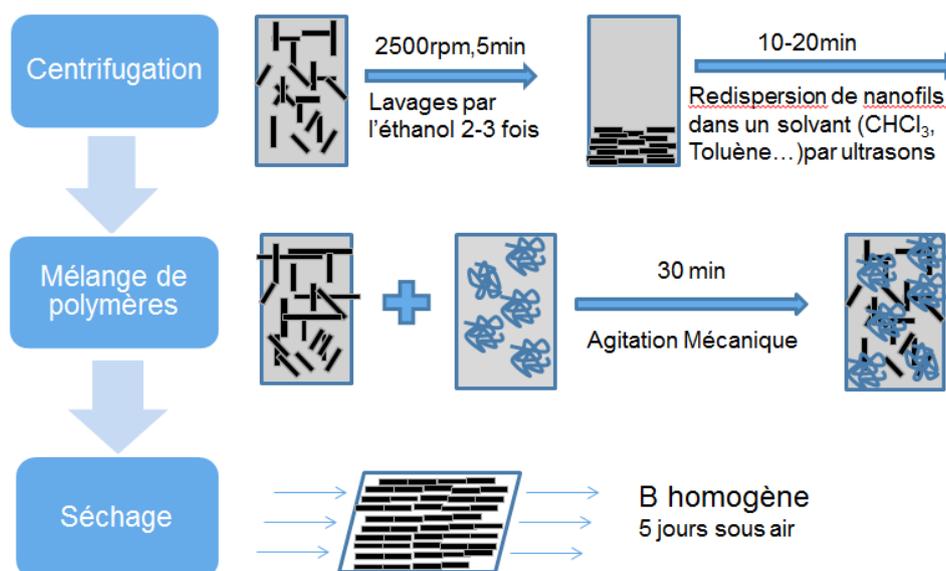


Figure II-11 : Protocole de la préparation de nanocomposite Co/polymère

### II.3.2 Nanocomposites anisotropes

Lors de la préparation des nanocomposites, j'ai étudié l'influence de l'application d'un champ magnétique externe. Deux types d'expériences ont été conçus: échantillons préparés sous un champ magnétique externe nul et échantillons préparés sous l'application d'un champ magnétique  $H_{align}$  (jusqu'à 0.8T) pendant le séchage. Notons ici que ce champ doit être extrêmement homogène avec peu de gradient. Si cette condition n'est pas remplie, les fils migrent vers les extrémités du film lors du séchage. Afin de minimiser ces gradients, des électro-aimants anciennement dédiés à la résonance magnétique avec de très grandes pièces polaires (200mm de diamètre) (voir Figure II-12(a)) ont été utilisés. Pendant le séchage sous champ magnétique, les nanofils s'alignent (voir Figure II-12(b)), ce qui induit une anisotropie magnétique intrinsèque dans l'échantillon. Cet alignement peut être facilement quantifié par des mesures de magnétométrie (discussion détaillée dans le chapitre IV).

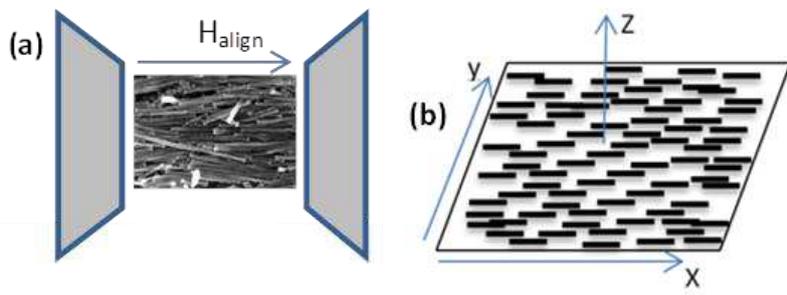


Figure II-12 : (a) Les nanofils de cobalt sont alignés entre les pièces polaires d'un électro-aimant. (b) Définition des trois axes des nanocomposites alignés.

### II.4 Elaboration de nanocomposites Co-Polystyrène par polymérisation in-situ

Un procédé de polymérisation in-situ des nanofils magnétiques est une autre voie possible pour la fabrication de nanocomposites magnétiques. Trois types de polymérisation différentes : polymérisation radicalaire sans et avec surfactant et polymérisation en émulsion seront présentés.

Cette technique a entre autre été utilisée par Wang et al. (Wang 2008) qui ont préparé des nanocomposites polyaniline/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des bâtonnets de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par un procédé de polymérisation in-situ. Des poudres de nanocomposites isotropes ont été préparées après un séchage sous vide. Dans notre cas, une méthode similaire a été utilisée mais les particules sont des nanofils de cobalt et la matrice polymère est le polystyrène.

#### II.4.1 Polymérisation radicalaire sans surfactant

Tout d'abord, je présente la méthode classique : polymérisation radicalaire sans surfactant. Jia et al. ont rapporté la synthèse de composites polystyrène/nanoparticules métalliques par une polymérisation in-situ en utilisant 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) comme l'initiateur (0.1% massique du monomère) a été rapporté (Jia 1999). Le taux de conversion du monomère styrène à polystyrène est de 60-70%.

Le protocole mis au point pour cette polymérisation in-situ est simple. Dans une première étape, les nanofils de cobalt sont lavés et redispersés dans un solvant qui sera aussi utilisé en tant que solvant de polymérisation. 5g de styrène et 5mg d'AIBN sont ensuite placées dans un ballon tricol. Puis la solution de nanofils est introduite et dégazée par bullage d'azote. Le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 75°C durant 3-4h avec le ballon relié à un réfrigérant à eau.

Deux solvants ont été testés : le toluène et le chloroforme. Le toluène est un solvant classique pour une polymérisation du PS, mais dans notre cas ce n'est pas un bon solvant pour les nanofils de cobalt (voir chapitre II.2). Pour cela, le chloroforme a été choisi pour la polymérisation. Néanmoins, il y a un inconvénient d'utiliser le chloroforme pour cette polymérisation. La température d'ébullition du chloroforme est seulement de 61°C ce qui est au-dessous de la température de polymérisation. Il est donc probable qu'une partie du solvant s'évapore à la fin de la polymérisation car l'équipement de synthèse n'est pas parfaitement fermé.

Pendant la synthèse, le magnéton qui sert à agiter la solution est strictement exclu puisqu'il va attirer les nanofils magnétiques. Sans agitation, un problème lié à la décantation des nanofils mène à des solutions inhomogènes. Cependant, les nanofils décantent de plus en plus lentement au fur et à mesure que la solution devient de plus en plus visqueuse lors la polymérisation ce qui empêche la précipitation. A la fin de synthèse, la solution est placée

dans une cellule pour séchage à la température ambiante. Le séchage dure plusieurs jours pour évaporer le solvant et le styrène restants dans la solution.

Les caractérisations structurales des nanocomposites fabriqués par cette méthode de polymérisation in-situ seront présentées dans le chapitre III.3.3.

#### II.4.2 Polymérisation radicalaire avec surfactant

Afin d'améliorer la stabilisation de nanofils de cobalt dans le système de polymérisation, des surfactants ont été utilisés.

L'hexadécylamine ( $C_{16}H_{17}NH_2$ ) a été utilisée comme un surfactant dans le chloroforme. Une amélioration de la stabilisation des nanofils de cobalt a été constatée par rapport au cas sans surfactant. Cependant, ce n'est pas facile d'enlever l'hexadécylamine qui forme une poudre blanche après le séchage.

Un autre surfactant, l'acide oléique, a été testé. Le processus de polymérisation radicalaire avec surfactant est similaire à celle sans surfactant. La Figure III-13 présente deux images des nanofils de cobalt dispersés dans une solution qui est composée de 50% de styrène+50% de dodécane en volume, (a) sans surfactant et (b) avec 2% d'acide oléique. Dans le cas sans surfactant, les nanofils décantent vite (dans quelques minutes) et forment des amas de quelques micromètres. Par contre, dans le cas avec le surfactant acide oléique, les nanofils décantent dans 2-3 h et forment des petits agrégats. Cela indique que les nanofils dans le système avec surfactant sont mieux dispersés et plus stables. Comme l'agitation magnétique ne peut pas être appliquée pendant la synthèse, une suspension stable est nécessaire. Puisque si des nanofils décantent au début, il y aurait une séparation de phase Co/PS après la polymérisation ce qui est défavorable.

Cette méthode de polymérisation in-situ améliore la stabilité des nanofils en suspension, mais un système plus stable est attendu. Dans la section suivante, je vais présenter une méthode de polymérisation en émulsion à base du système ci-dessus.

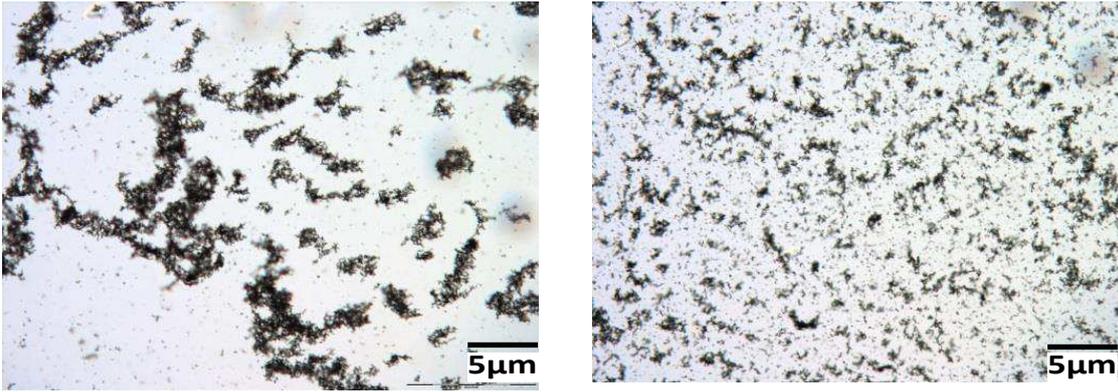


Figure II-13 : Images de microscopie optique de nanofils de cobalt dans une solution composée de 50% styrène+50% de dodécane en volume (a) sans surfactant, (b) avec 2% d'acide oléique.

### II.4.3 Polymérisation en émulsion

Deux types d'émulsions eau-huile sont à distinguer : d'une part les émulsions directes, "huile dans eau" et d'autre part les émulsions indirectes "eau dans huile" (Figure II-14). Le terme émulsion est caractéristique d'une dispersion stabilisée par la présence d'un agent amphiphile se plaçant à l'interface eau-huile.

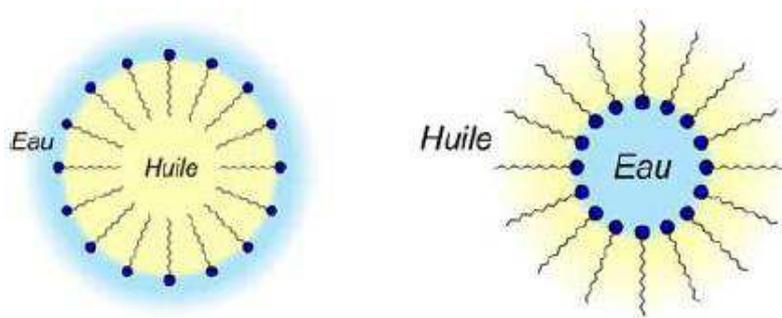


Figure II-14 : Représentation schématique d'une dispersion huile dans l'eau et eau dans l'huile, stabilisée par des surfactants.

Je rappelle que les nanofils de cobalt ne sont pas stables dans l'eau et forment des amas microscopiques. L'eau conduit par ailleurs aussi à une oxydation relativement rapide des fils. Une dernière observation est que si une goutte d'eau est rajoutée à une solution de nanofils en suspension dans le chloroforme, cela conduit à une décantation instantanée des fils. Cela suggère une très grande difficulté des nanofils de cobalt avec l'eau.

A l'inverse, à base du système sur la Figure II-13(b), on part de l'ajout de quelques goutteles d'eau conduit à une suspension plus stable que celle sans l'eau et la décantation dure

plusieurs jours. Une hypothèse est qu'après l'ajout de l'eau, la suspension forme un système d'émulsion indirecte. Les nanofils enrobés par des petites gouttelettes d'eau sont dispersés dans une phase "huile" qui est composée du styrène avec/sans solvant.

Malheureusement, la polymérisation en émulsion de ce système n'a pas été effectuée systématiquement. Mais c'est une méthode potentielle pour la fabrication de nanocomposites. Le problème est l'oxydation probable des nanofils dans les gouttelettes d'eau.

## II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté la synthèse de nanofils de cobalt par voie thermique conventionnelle et par voie micro-ondes. Des rapports d'aspect plus grands peuvent être obtenus sous irradiation micro-ondes (AR=20) que ceux obtenus par voie thermique (AR=15).

Le chloroforme s'avère être le meilleur solvant pour la redispersion des nanofils de cobalt. Le polymère PVP (poly(vinyl pyrrolidone)) aide à la stabilisation des nanofils de cobalt en suspension. Un processus d'élaboration de nanocomposites Co/polymères isotropes et alignés a été établi par la méthode de mélange. Une méthode de polymérisation radicalaire a aussi été utilisée pour la fabrication de nanocomposites isotropes.

# III Alignement et agrégation à l'échelle nanométrique de nanofils de cobalt en solutions et sous forme de composites

Dans ce chapitre, les techniques de microscopie et de diffusion aux petits angles ont été utilisées afin de comprendre les relations entre alignement et agrégation de nanofils de cobalt à l'échelle nanométrique. L'observation des nanocomposites par microscopie est intéressante mais restreinte, les techniques de diffusion étant beaucoup plus flexibles. Ces caractérisations passent naturellement par celles de la dimension d'un nanofil individuel par MET, et par la modélisation des données DNPA et DXPA.

Je vais montrer qu'un très bon alignement peut être réalisé sous champ magnétique. Cela peut paraître surprenant compte tenu de l'agrégation partielle observée, ce qui pourrait mettre le système dans un état de blocage ('arrested state'). Donc ici une question de physique est posée: quel est le mécanisme par lequel les longs fils, en dépit de leur structure enchevêtrée dans les agrégats, s'aligne si bien?

## III.1 Etat de l'art

Pour la fabrication des composites, la qualité de l'alignement des nanofils détermine les propriétés magnétiques.

Il existe quelques d'études de l'alignement et de l'agrégation de nanofils ou de nanotubes en solution. Helfer et al. (Helfer 2005) ont caractérisé l'alignement de gels de filaments d'actine par DXPA. Un alignement spontané a été observé avec une formation de structures en paquets compacts. La croissance des filaments d'actine est plus rapide s'ils sont alignés que s'ils sont enchevêtrés.

Zhou et al. (Zhou 2004) ont étudié la dispersion et l'agrégation de nanotubes de carbones par DNPA. Les intensités en dépendance de  $Q$  ont été présentées dans les cas où les particules sont soit dispersées soit agrégées.

Récemment, Boltoeva et al. (Boltoeva 2013) ont étudié l'alignement de nanotubes de chitine sous l'application d'un champ électrique alternatif (AC), au sein de suspensions eau-éthanol

contenant des oligomères de siloxanes réactifs. L'alignement à l'échelle du millimètre a été caractérisé par DXPA in-situ et par microscopie optique en lumière polarisée, montrant un ordre nématique entre les nanofils dans certains cas.

Par contre, il y a peu de références sur l'alignement et l'agrégation de nanofils dans des composites. Fragouli et al (2010) ont présenté une technique simple pour l'assemblage et le positionnement de nanofils magnétiques dans un film polymère. A partir d'une solution de nanoparticules sphériques d'oxyde de fer et de polymères, un film de nanocomposite anisotrope est obtenu par un séchage sous champ magnétique faible (quelques 100 gauss). La formation d'agrégats filiformes a été suivie en variant la durée du champ magnétique appliqué et la vitesse d'évaporation. Ces films de nanocomposite anisotropes qui possèdent une anisotropie magnétique peuvent être utilisés dans un large domaine d'applications technologiques comme des capteurs pour dispositifs magnétiques. Des résultats similaires d'alignement de nanoparticules ont été obtenus par Robbes et al. (Robbes 2011) au LLB.

Poulin et al. (Poulin 2002) ont proposé deux méthodes pour fabriquer des films de nanotubes de carbone alignés magnétiquement. Des nanotubes sont dispersés dans une solution de tensioactif et de polymère pour former un réseau de nanotubes. Puis par séchage sous un champ magnétique très élevé (quelques T) pour fabriquer des fibres. Ils ont obtenu une orientation préférentielle des nanotubes dans le plan des films. Le niveau d'alignement des nanotubes dans des fibres séchées ont été caractérisés par diffusion de rayons-X.

Nagai et al. (2011) ont réussi à moduler la conductivité électrique d'une matrice polymère en faisant varier l'alignement de nanofils de Co dans cette matrice. Ils ont fabriqué un film de polymère non conducteur transparent par un simple mélange et agitation. Les nanofils sont alignés en appliquant un champ magnétique faible (100 mT). La transparence et la conductivité électrique de ce film ont été étudiées.

### III.2 Techniques de caractérisation

La microscopie électronique en transmission et la diffusion du rayonnement sont les deux types de mesures essentiellement utilisées pour les caractérisations de l'alignement et de l'agrégation à l'échelle nanométrique de nanofils de cobalt en solution et sous forme de composites. Les caractéristiques des techniques sont brièvement rappelées dans la suite.

### III.2.1 Diffusion de rayonnement

La diffusion du rayonnement (Cummins 1974, Higgins 1994, Lindner1990, Schmitz1990) est une technique qui permet d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Il s'agit d'un cas spécifique d'interaction rayonnement-matière où les phénomènes d'absorption, d'émission avec changement de fréquence, ou d'un simple changement dans la direction de propagation sont négligeables. Une expérience typique de diffusion de rayonnement consiste à envoyer un faisceau incident monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser le rayonnement diffusé à priori dans toutes les directions. Il existe plusieurs types de rayonnement qui diffèrent avant tout par leur longueur d'onde incidente (de l'ordre du micron pour la lumière visible, du nanomètre ou de l'Angström pour les neutrons et les rayons X). On peut ainsi observer des échantillons à différentes échelles spatiales. Les rayonnements électromagnétiques (lumière, rayons X) sont diffusés par les électrons présents dans l'échantillon alors que les neutrons sont diffusés par les noyaux des différents atomes.

Le mode d'interaction du rayonnement avec la matière dépend de la structure électronique ou nucléaire du matériau et de la nature du rayonnement utilisé. Dans une expérience de diffusion du rayonnement (Figure 4.1), un faisceau incident monochromatique de vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$  traverse l'échantillon à étudier. Le rayonnement est diffusé par un ensemble de diffuseurs ponctuels de manière isotrope, ces points matériels étant très petits devant la longueur d'onde incidente  $\lambda_i$  utilisée.

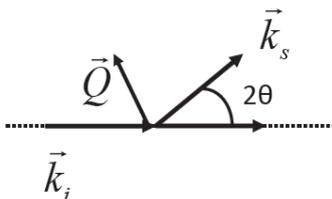


Figure III-1 : Géométrie de diffusion.

Dans le cas d'une diffusion élastique (c'est-à-dire sans transfert d'énergie), les modules des vecteurs d'onde incidente et diffusé sont égaux :

$$|\vec{k}_s| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i}$$

Où  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_s$  et  $\lambda_i$  sont respectivement le vecteur de l'onde incidente, le vecteur de l'onde diffusée et la longueur d'onde incidente. Le vecteur de diffusion  $Q$  est défini comme :

$$\vec{Q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

### III.2.1.1 Diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

Le neutron possède une longueur d'onde donnée par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse du neutron égale à  $1.675 \times 10^{-27}$  kg et  $v$  sa vitesse.

Le neutron étant également une particule de masse non nulle, son énergie cinétique est donnée par la relation :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m\lambda^2}$$

Après thermalisation, la longueur d'onde de neutron se situe typiquement entre 3 et 25 Å.

J'ai réalisé les expériences au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre PAXY. Le faisceau de neutron est collimaté par un guide de neutrons et des ouvertures circulaires, avec un diamètre de faisceau de 7.6 mm à la position de l'échantillon. La longueur de l'onde peut être variée de 3.5 Å à 24 Å avec un sélecteur de vitesse mécanique ( $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \simeq 0.1$ ), le détecteur 2D (128 x 128 pixels, avec une taille de 5 X 5 mm<sup>2</sup>) est positionné entre 1.3m et 6.7m. Le vecteur de diffusion  $Q$ , couvre alors une gamme de 0.002 à 0.5 Å<sup>-1</sup>, avec un chevauchement significatif entre deux configurations.

Pour les échantillons en solution, ils sont remplis dans une cellule plate en quartz d'épaisseur d'1mm ou 2mm. Pour les expériences sous champ magnétique, les mesures ont été réalisées avec un électro-aimant qui a permis d'atteindre des champs jusqu'à 1.6T.

Dans le cas général, un faisceau de neutrons, de flux initial  $\phi_0$ , éclaire un échantillon placé à une distance  $d$  du détecteur. La section efficace de diffusion différentielle pour un faisceau non polarisé s'écrit de la manière suivante :

$$I(q) = \phi_{\text{part}} (\eta_{\text{part}} - \eta_{\text{matrice}})^2 V_{\text{part}} P_{\text{part}}(q) S(q)$$

Où  $\eta_{\text{part}}$  et  $\eta_{\text{matrice}}$  sont respectivement les densités de longueur de diffusion des nanoparticules et de la matrice,  $V_{\text{part}}$  le volume des particules,  $P_{\text{part}}(q)$  leur facteur de forme et  $S(q)$  le facteur de structure inter-particules.

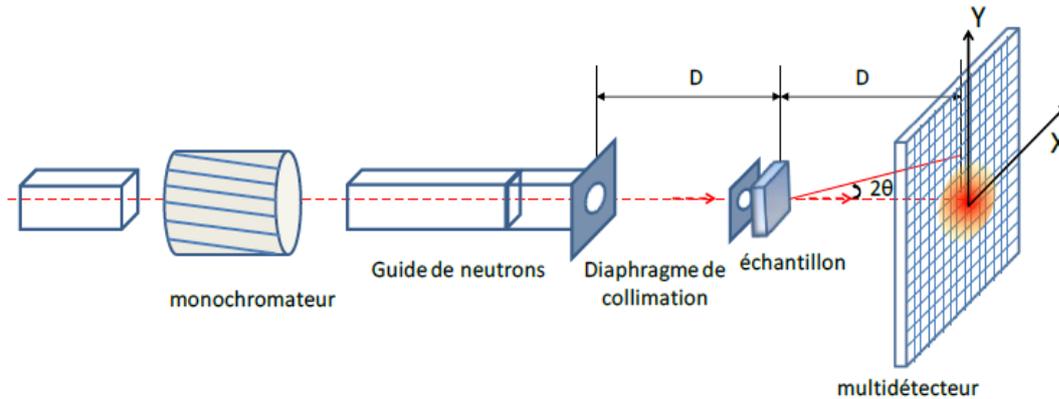


Figure III-2 : Schéma typique d'un appareil de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) (Shi 2013).

### III.2.1.2 Diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA)

La DXPA est une technique très appropriée pour la caractérisation structurale de nos échantillons à l'échelle locale. Le principe d'une mesure DXPA est identique à celle d'une mesure DNPA. L'expérience de DXPA consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau collimaté de photons monochromatiques grâce à une optique constituée d'un monochromateur et d'un ou plusieurs miroirs focalisants. Les photons sont ensuite diffusés par l'échantillon dans plusieurs directions et sont mesurés par un détecteur en fonction de l'angle de diffusion.

La DXPA permet d'explorer la matière en sondant une gamme de vecteur d'onde similaire à la DNPA. Elle est très sensible à la différence de densité électronique entre les composants, ce qui la rend plus efficace que la DNPA pour obtenir des informations sur les particules métalliques dans nos échantillons. Sur le principe, les méthodes de diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles sont similaires. Le formalisme ondulatoire décrivant la diffusion est le même. Ces techniques se différencient cependant sur certains points, notamment les gammes d'espace sondées, la durée des expériences ou encore la nature des interactions.

J'ai effectué les expériences de DXPA sur le spectromètre SWING sur le synchrotron SOLEIL. Des cellules circulaires en téflon avec des fenêtres en kapton (épaisseur 20  $\mu\text{m}$ ) ont été

utilisées. Les expériences de DXPA qui ont été réalisées à une énergie de 7.5keV ( $\lambda = 1.65 \text{ \AA}$ ). Dans le cas de l'expérience sous champ magnétique, nous avons utilisé un électro-aimant plus petit que celui utilisé pour la DNPA qui ne pouvait appliquer que des champs max de 0.45T. Toutefois, il a été possible d'appliquer le champ magnétique pendant des durées très courtes et d'enregistrer l'évolution du signal de DXPA avec une résolution temporelle de 5 ms. Dans le cas des neutrons, le flux est beaucoup plus faible et la mesure est beaucoup plus lente (plusieurs minutes à plus d'une heure). De telles mesures dynamiques sont impossibles.

Notez que même si le meilleur solvant pour disperser les nanofils de cobalt est le chloroforme (Fang 2013), nous n'étions pas en mesure d'effectuer les mesures DXPA sur ces échantillons en raison de la forte absorption de chlore à la longueur d'onde choisie ( $\lambda=1.65 \text{ \AA}$ ). La Figure III-3 présente l'absorption du chloroforme en fonction de l'énergie des rayons-X. La valeur de  $\mu R$  représente le niveau d'absorption du signal de rayon-X. Lorsque  $\mu R \geq 5$ , les mesures ne sont généralement pas possible dans une géométrie capillaire, car il y aura des niveaux très élevé d'absorption et les corrections sont inexactes. Dans notre cas,  $\mu R=85$  lorsque l'énergie est 7.5keV, donc la transmission =  $\exp^{-2m\mu R} = 0$ . Les expériences de DXPA n'ont donc été effectuées sur des solutions de butanediol et de toluène ainsi que sur des composites polymères.

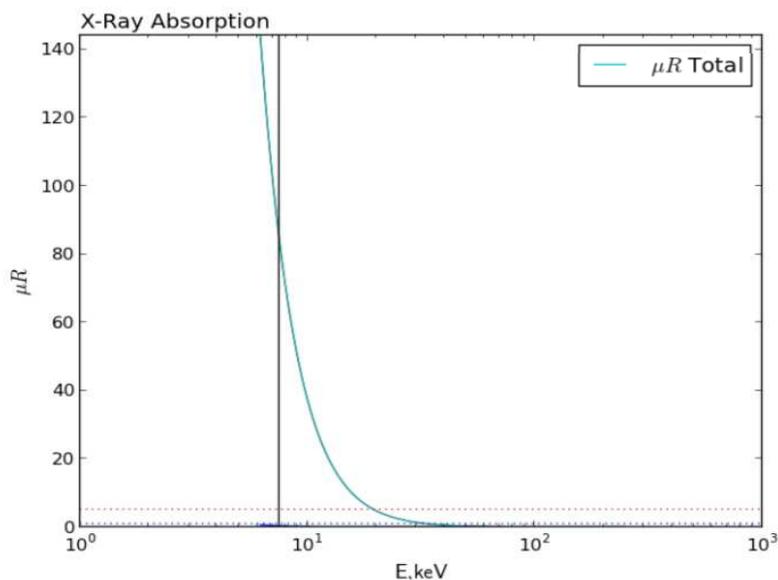


Figure III-3 : L'évolution de  $\mu R$  du chloroforme en fonction de l'énergie des rayons-X.

### III.2.1.3 Diffusion de la lumière (DLS)

La diffusion de la lumière est une technique pour étudier la dynamique et la structure des solutions macromoléculaires et colloïdales. Deux types d'expériences sont possibles : la diffusion quasi-élastique ou dynamique de la lumière et la diffusion élastique ou statique de la lumière. Dans notre cas, j'ai utilisé l'appareil 'Zetasizer Nano' (chez Malvin) pour effectuer la diffusion dynamique de la lumière. L'appareil mesure la fluctuation de l'intensité de diffusion et l'utilise pour calculer la taille des particules. La taille obtenue est le rayon de giration ( $R_g$ ).

### III.2.1.4 Traitement de données des spectres anisotropes

Comme nos échantillons sont soit isotropes soit anisotropes, la méthode de traitement des données est différente. Le traitement des données anisotropes consiste à regrouper les données dans les deux directions caractéristiques de l'anisotropie. Contrairement aux spectres isotropes où le regroupement des données se fait sur tout le détecteur 2-D, le regroupement des données est réalisé sur des secteurs angulaires.

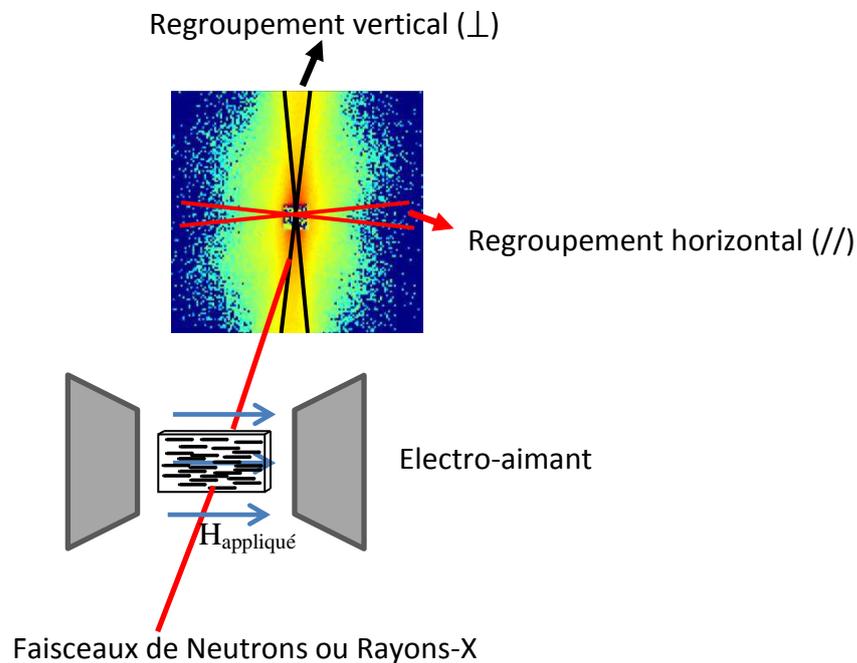


Figure III-4 : Géométrie utilisée lors des mesures de DNPA ou DXPA pour les échantillons anisotropes. Les directions de regroupements des données de diffusion se font par rapport à l'orientation des figures de diffusion 2D.

Lorsque les échantillons mesurés par DNPA ou DXPA sont anisotropes, (voir figures 2D sont sur la Figure III-4). Le regroupement des données a été réalisé dans la direction verticale et dans la direction horizontale. L'intégration radiale est effectuée sur des secteurs angulaires de 20° de long de la direction horizontale (en rouge) et le long de la direction verticale (en noire). A la fin du traitement, on obtient deux spectres 1-D qui donnent l'intensité diffusée dans une direction donnée de l'espace ( $//$  ou  $\perp$  à l'alignement).

### III.2.2 Microscopie électronique en transmission ou à balayage (MET ou MEB)

Dans notre étude, les expériences de MET ou MEB ont été réalisées sur les nanofils de cobalt purs ou dans des matrices polymères. Trois types d'expériences ont été effectués.

Les caractérisations de MET des nanofils de cobalt en poudres ont été réalisées à l'ITODYS, Université Paris Diderot VII par Kahina Ait-Atmane.

Les caractérisations de MEB ont été effectuées à l'ITODYS, Université Paris Diderot VII pour les nanofils de cobalt dispersé dans le chloroforme qui sont séchés sur un substrat de silicium sous champ magnétique.

Par contre, en raison du mauvais contraste entre nanofils de cobalt et polymères en MEB, les caractérisations des nanocomposites Co/polymères ont été réalisées par MET par Florent Dalmas, (Université de Paris-Est Créteil). Les films de nanocomposites sont coupés par une méthode ultra-microtomique. Le microtome à couteau en verre permet de réaliser des coupes fines (de l'ordre de 100 nm). Les coupes sont récupérées dans un réservoir d'eau, puis mesurées dans le microscope en transmission.

### III.3 Caractérisation structurale d'échantillons isotropes

Les échantillons sont divisés en deux types : isotropes et alignés. Tout d'abord, nous commençons par le cas simple : les échantillons isotropes. Trois échantillons en solution (Co-Butanediol, Co-Chloroforme et Co-Toluène) ont été mesurés. Je présenterai en suite les caractérisations de deux films de composites (Co-PS-192k et Co-PVP-360k) ainsi que des échantillons fabriqués par polymérisation.

### III.3.1 Modélisations des données isotropes de diffusion aux petits angles

Les nanofils de cobalt dans les différents solvants ont été caractérisés par des mesures de DXPA. Ici, je ne prends pas en compte le facteur de structure  $S(q)$ , donc l'intensité diffusée est donnée par l'équation ci-dessous :

$$I(Q) = \phi_{\text{part}}(\Delta\eta)^2 V_{\text{part}} P_{\text{part}}(Q) \quad \text{Équation III-1}$$

$\Delta\eta$  est le contraste de la densité de longueur de diffusion par rapport au solvant ou à la matrice polymère,  $V_{\text{part}}$  le volume des particules et  $P_{\text{part}}(Q)$  leur facteur de forme.

En utilisant un modèle pour les objets en forme de cylindre isotrope avec une fonction gaussienne, qui rend compte de la polydispersité en taille du rayon de cylindre. Le facteur de forme des nanofils de cobalt s'écrit:

$$I(Q)_{\text{cyl}} = 16\phi_{\text{part}}(\pi R^2 L)(\Delta\eta)^2 \int_0^1 \left( \frac{J_1(QR\sqrt{1-x^2}) \sin QLx/2}{Q^2 R \sqrt{1-x^2} Lx} \right)^2 dx \quad \text{Équation III-2}$$

Où  $J_1$  est le premier ordre de la fonction de Bessel de première espèce.

### III.3.2 Structures dans les solutions

L'étude des nanofils en solution est la première étape qui m'a permis de savoir quel est l'état des nanofils avant de former des films de nanocomposites.

D'abord, j'ai effectué la caractérisation de taille en utilisant l'appareil 'Zetasizer Nano'. Comme les nanofils de cobalt dispersés dans le butanediol et le toluène forment des gros agrégats polydisperses, les rayons de giration que j'ai obtenus sont très grands de 600 nm à 6  $\mu\text{m}$ . Par contre, le rayon de giration de l'échantillon Co-Chloroforme est beaucoup plus petit que celui des deux autres échantillons. Plusieurs concentrations ont été testées et la valeur de  $R_g$  est entre 200 à 400 nm. La formule du rayon de giration pour des cylindres est donnée par :

$$R_g = \frac{\sqrt{9r^2 + 3L^2}}{6} \quad \text{Équation III-3}$$

Comme la longueur de nos nanofils de cobalt ( $\sim 300$  nm) est beaucoup plus grande que le rayon ( $\sim 8$  nm), l'équation III-3 est simplifié comme  $R_g = \frac{L}{\sqrt{12}}$ . Donc, le rayon de giration

pour un nanofil de cobalt est  $\sim 87\text{nm}$ . Les résultats mesurés par DLS peuvent donner une estimation qualitative du niveau d'agrégation pour les trois solvants.

Afin de sonder des structures de nanofils plus en détail, les techniques de diffusion aux petits angles ont été utilisées. L'étude des nanofils en solution est la première étape qui m'a permis de savoir quel est l'état des nanofils avant de former des films de nanocomposites. La Figure III-6 représente les intensités diffusées par des nanofils de cobalt dispersés dans trois solvants différents (Butanediol, Toluène et Chloroforme).

Dans le cas de l'échantillon Co-Chloroforme qui est mesuré par DNPA, il faut prendre compte la diffusion magnétique de cobalt (Détails présentés dans le chapitre V) due à la DNPA. En général, pour une diffusion non polarisée, l'intensité totale est donnée par l'équation suivante :

$$I(\vec{Q}) = [F_N^2(\vec{Q}) + \sin^2\alpha F_M^2(\vec{Q})]S(Q)$$

Pour une orientation aléatoire des nanofils,  $\langle I(Q)_{H=0} \rangle = [F_N^2 + 2/3 F_M^2]S(Q)$  est attendue (Wiedenmann 2002).  $F_N$  et  $F_M$  sont proportionnels aux densités de longueur de diffusion nucléaire et magnétique  $\rho_N$  et  $\rho_M$ . Si on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de mise en ordre des fils, ni orientationnelle ni positionnelle, le facteur de structure  $S(Q)=1$ . On peut aussi parfaitement faire l'hypothèse que les facteurs de forme structuraux et magnétiques sont identiques. En effet, en champ nul, l'aimantation - qui est alignée suivant la direction des fils, homogène au sein des fils. Dans cette hypothèse, on peut donc déduire :

$$\langle I(Q)_{H=0} \rangle = \left[ (\Delta\rho_{N,Cobalt} - \Delta\rho_{N,CHCl_3})^2 + 2/3 \Delta\rho_{M,Cobalt}^2 \right] \phi V_{part} P(Q)$$

Où  $P(Q)$  est le facteur de forme d'un cylindre.

Cette relation montre que dans le cas d'un échantillon isotrope, la diffusion magnétique n'influence que le préfacteur de l'intensité totale. Notons que  $\rho_{N,cobalt}=2.26 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et  $\rho_{M,cobalt}=4.24 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , respectivement. Dans le cas du chloroforme,  $\rho_{N,CHCl_3}= 2.38 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . On peut déduire que  $\Delta\rho_{N,\text{échantillon}}= \rho_{N,CHCl_3} - \rho_{N,cobalt} = 0.12 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et la  $\Delta\rho_{M,\text{échantillon}} = \rho_{M,cobalt} = 4.24 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Le rapport des carrés des  $\Delta\rho$  montre que seulement 0.12% de l'intensité totale vient de la diffusion nucléaire pour  $H_{\text{max}}$ . En DNPA, la diffusion est dominée par la diffusion magnétique, mais cela n'influence pas le facteur de forme  $P(Q)$ . On peut toujours

comparer la forme  $I(Q)$  des données mesurées par DNPA avec celles mesurées par DXPA, mais pas leurs amplitudes.

Pour chaque solution, la meilleure modélisation du facteur de forme est représentée en ligne noire sur la figure III-6. La valeur de  $Q$  correspondant au maximum de la courbe est dans cette représentation directement liée au rayon moyen des nanofils de cobalt. Il y a un bon accord entre le modèle et les mesures pour les valeurs de  $Q$  entre  $0.03$  à  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  car seul le facteur de forme des nanofils est sondé dans cette gamme de  $Q$ . Le rayon et sa polydispersité ainsi que la longueur ont été quantitativement calculés par le modèle (Equation III-2) et sont résumés dans la table ci-dessous :

Rayon (nm)	$\sigma_{\text{Rayon}}$ (nm)	Longueur (nm)
6.6	$\pm 1.7$	300

Figure III-5 Valeurs ajustées par les modélisations des données de DNPA et DXPA

Pour les  $Q$  inférieurs à  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , nous avons constaté des différences significatives entre les modèles et les données expérimentales. Dans le cas des nanofils de cobalt isotropes (en solution ou dans le nanocomposite), les données de DNPA ou DXPA attendues pour une dispersion parfaite devraient théoriquement suivre sur une large gamme entre  $1/L$  et  $1/D$  ( $D = 2 \times \text{Rayon}$ ), un comportement de  $I(Q)$  proportionnel à  $Q^{-1}$ . Cependant, une telle dispersion parfaite ne se trouve que dans les systèmes très dilués, avec une grande quantité de dispersant. Dans la région des petits  $Q$ ,  $I(Q)$  est généralement proportionnel à  $Q^{-D_f}$  qui peut s'interpréter par un réseau fractal (Granite 2012, Zhou 2004, Fogden 2012). Ce réseau est constitué d'agglomérats ou d'agrégats qui présentent une dimension fractale (Zhou 2004, Yurekli 2004, Wang 2004) généralement dans la gamme  $D_f \sim 2$  à  $4$ . Dans le domaine des  $Q$  intermédiaires ( $Q = 0.01$  à  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ), deux oscillations sont attendues qui correspondent au rayon du nanofil. Sur le signal modélisé, une dépendance en  $Q^{-1}$  est obtenue qui représente le cas de nanofils très bien dispersés et très dilués (facteur de forme). Dans le cas réel, des agrégats des nanofils sont formés ce qui conduit à une pente  $D_f > 1$ . Des nanofils isolés, des paquets et des agrégats de grandes tailles coexistent dans la suspension. Ils contribuent à l'intensité diffusée de façon différente. Il est difficile d'interpréter la pente en se basant sur un modèle simple. Il est possible que les agrégats de nanofils forment un réseau 3D en suspension quand la concentration des agrégats est suffisamment élevée, qui donne lieu au comportement en loi de puissance sur la gamme des petits  $Q$ . Si l'on compare les dimensions fractales apparente  $D_f$ ,  $D_f$  est égal 2 pour les échantillons Co-Butanediol et Co-

Toluène alors que  $D_f$  est égal 1.6 pour l'échantillon Co-Chloroforme. Ce résultat suggère que les fils dans le chloroforme sont mieux dispersés par rapport aux deux autres solvants et forment des agrégats moins gros. Cela correspond au résultat des observations sur la stabilisation des nanofils. Les plus petites valeurs de  $Q$  sont aux alentours de  $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , soit des tailles dans l'espace réel entre 1000 et 6000  $\text{\AA}$  (0.6  $\mu\text{m}$ ). Le réseau s'étend donc jusqu'à ces tailles qui peuvent aisément correspondre à l'intérieur des agrégats observés par les techniques de microscopie.

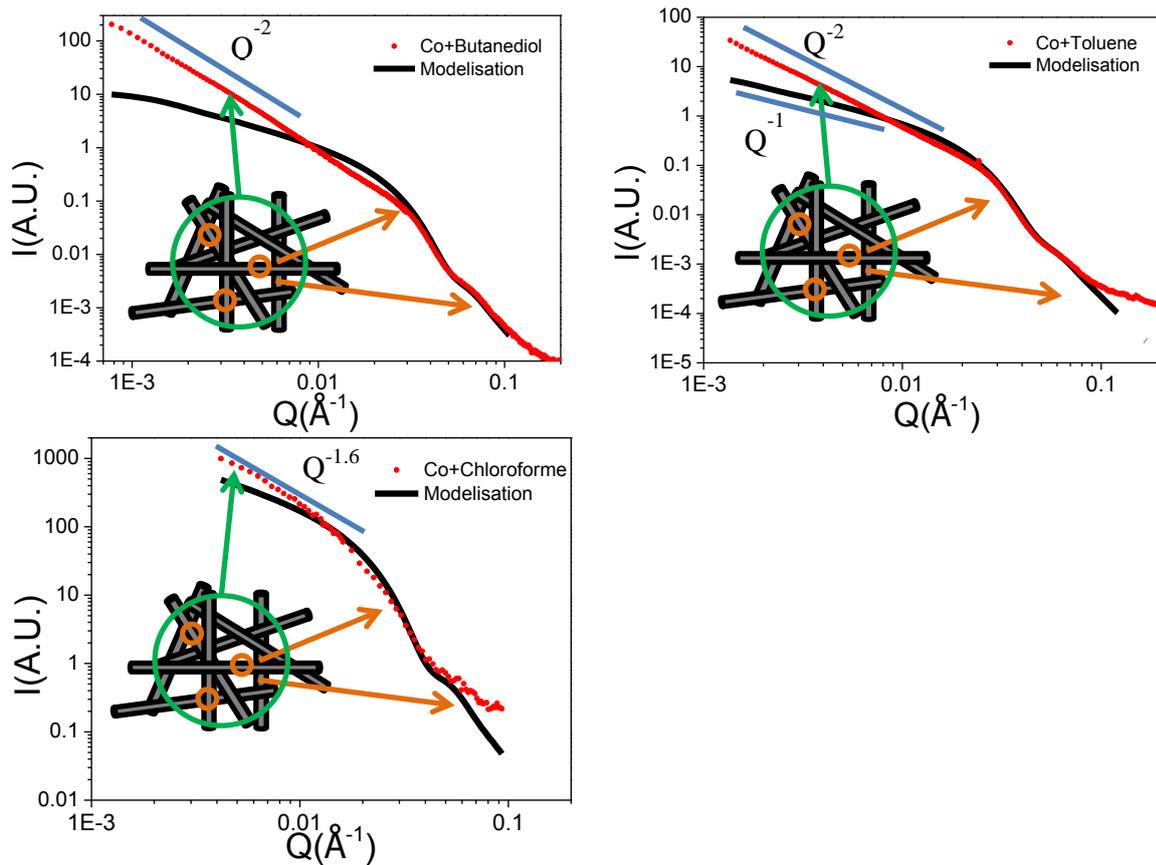


Figure III-6 : Intensités diffusées par les nanofils de cobalt dispersés dans trois solvants différents. Le trait noir correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme, avec les paramètres  $R$ ,  $L$  et  $\sigma$  (polydispersité).

### III.3.3 Structures dans les nanocomposites

Dans la Figure III-7, je présente les résultats obtenus sur des nanofils de cobalt dans des films de nanocomposites isotropes séchés en champ nul. Deux polymères (PS-192k (a) et PVP-360k(b)) ont été utilisés en tant que matrice. Pour Co-PS-192k, on constate un petit pic vers  $Q=0.022 \text{ \AA}^{-1}$  qui est peut-être dû à un facteur de structure inter-agrégats. Cela correspond

dans l'espace direct à une distance moyenne entre les objets de  $\frac{2\pi}{Q_{Pic}} = 285 \text{ \AA}$ . Il y a probablement ici un effet du polymère puisque nous n'avons pas constaté ce pic dans cette gamme de  $Q$  sur l'échantillon de Co-PVP-360k. On notera aussi un léger pic à  $Q=0.0012 \text{ \AA}^{-1}$ . Si on ne tient pas compte de ces pics, dans la gamme de  $Q$  supérieur à  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , le modèle (Equation III-2) correspond bien aux données expérimentales pour les deux échantillons. Aux petits  $Q$  par contre, nous n'obtenons pas une pente en  $Q^{-1}$  comme sur la modélisation du facteur de forme. Pour Co-PS-192k, dans la gamme de  $Q$  inférieur à  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , une dépendance en  $Q^{-2.2}$  est observée. Pour Co-PVP-360k, une remontée légère de la pente ( $Q^{-1.5}$ ) est observée dans la gamme de  $Q$  comprise entre  $0.008 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.002 \text{ \AA}^{-1}$ . Cela suggère une agrégation des nanofils en agrégats relativement plus denses dans le PS que dans le PVP à cette échelle. Par contre, au-dessous de  $Q=0.002 \text{ \AA}^{-1}$ , une pente en  $Q^{-2.1}$  apparaît. Cette agrégation avec une dimension fractale peut résulter d'un mécanisme d'agrégation DLA (Diffusion Limited Aggregation) (Lin 1990), qui est gelé par la viscosité qui devient très importante lors de l'évaporation du solvant.

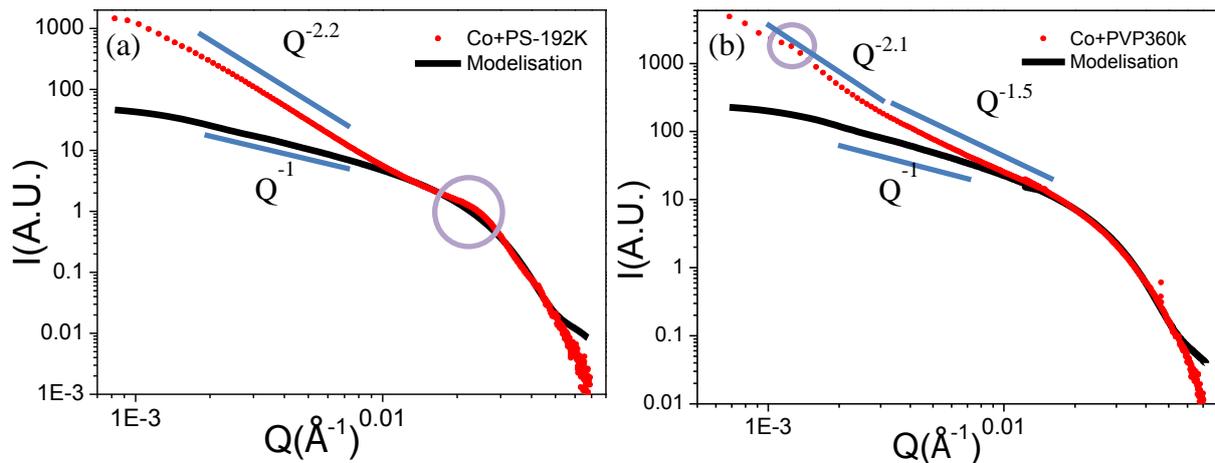


Figure III-7 : Intensités diffusées par les nanofils de cobalt isotropes dispersés dans deux polymères : (a) PS-192K et (b) PVP-360K. Le trait noir correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme, avec les paramètres  $R$ ,  $L$  et  $\sigma$  (polydispersité).

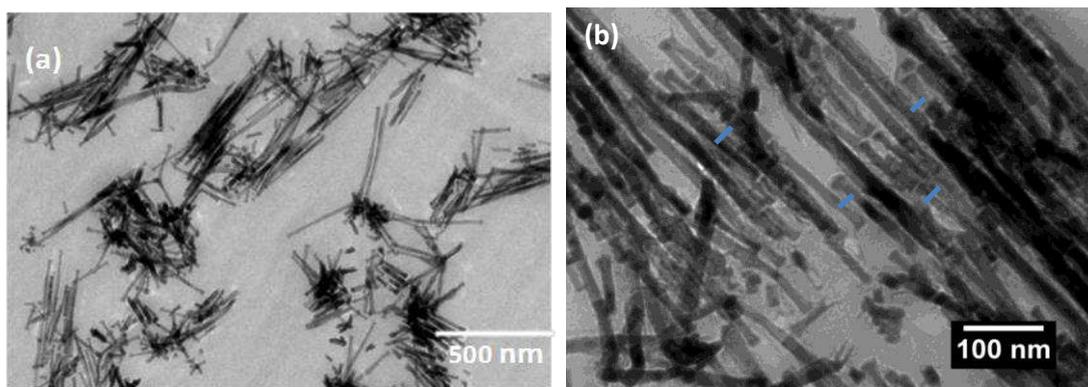


Figure III-8 : Deux Images de MET d'un échantillon isotrope de nanofils de cobalt dispersés dans le PS-192-K.

La Figure III-8 présente les images de MET d'un échantillon isotrope de nanofils de cobalt dispersés dans le PS-192-K. Des petits paquets de 6-12 nanofils alignés (la taille est entre 500 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) sont observés sur la Figure III-8(a). La Figure III-8(b) présente les nanofils à une échelle plus petite. On peut observer les coupes transversales des nanofils. Les diamètres sont entre 12-20 nm qui sont parfaitement en accord avec les valeurs de modélisations du tableau III-1. La distance au contact entre les objets est de 25nm à 35nm qui correspond au pic à  $Q=0.022 \text{ \AA}^{-1}$  observé par DXPA. Malheureusement la préparation des échantillons Co-PVP-360K pour le MET n'a pas pu être réalisée en raison de la procédure du microtomie. L'échantillon est hydrophile ce qui n'est pas compatible avec la méthode de préparation standard par flottage.

Les nanocomposites fabriqués par polymérisation in-situ (3 échantillons) ont aussi été caractérisés par DXPA (Figure III-9). Pour les échantillons 'Polym1' et 'Polym2', la composition de suspension pour polymérisation est similaire sauf que la concentration de nanofils de cobalt pour 'Polym1' est 2 fois plus élevée que pour le 'Polym2'. Pour 'Polym3', la synthèse est réalisée par polymérisation en émulsion. Les détails de la composition des trois échantillons sont présentés dans la légende de la Figure III-9.

En comparant 'Polym1' et 'Polym2', une oscillation se produit autour de  $Q = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  pour 'Polym2', ce qui correspond le rayon d'un nanofil. A l'inverse, on ne peut pas observer cette oscillation pour 'Polym1', ce qui suggère que les fils soient très agrégés et ce signal d'agrégation cache le signal du rayon d'un nanofil. Aux petits Q, une dépendance en  $Q^{-2}$  est observée qui correspond à une dimension fractale  $D_f$  comme présenté ci-dessus.

Pour 'Polym3', en raison de sa faible concentration, le signal peut être influencé par le signal du faisceau vide sur les grands Q ( $Q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ). Cependant, on peut toujours constater un léger arrondi vers  $Q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-dessus de cette valeur, le signal représente le rayon d'un nanofil. Lorsque Q est entre  $0.007$  et  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ , une dépendance de  $Q^{-2}$  est observée comme pour 'Polym1'. Puis une remontée forte de la pente jusqu'à  $Q = 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui suggère que les fils forment des agrégats plus compacts dans cette région.

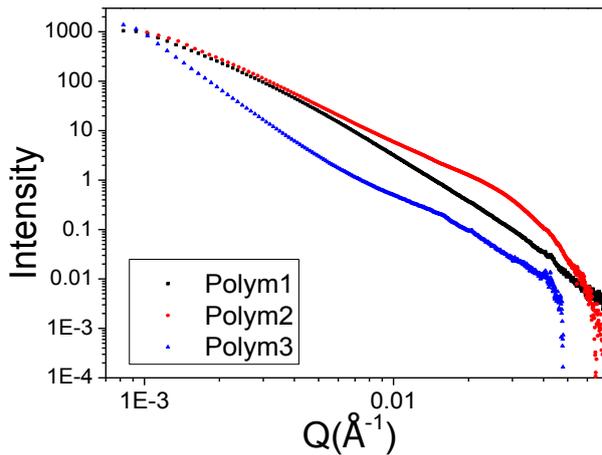


Figure III-9 : Intensités diffusées par les nanofils de cobalt dispersés dans le PS. Les nanocomposites sont fabriqués par polymérisation in-situ. Les suspensions pour la polymérisation sont composées de nanofils de cobalt ( $0.048 \text{ mg}$  pour 'Polym1' et  $0.024 \text{ g}$  pour 'Polym2') + styrène ( $5 \text{ g}$ ) + chloroforme ( $2 \text{ ml}$ ) + AIBN ( $0.005 \text{ g}$ ) (voir chapitre II.4.1). La suspension pour le 'Polym3' est composée de nanofils de cobalt ( $0.001 \text{ g}$ ) + styrène ( $3.6 \text{ g}$ ) + acide oléique ( $0.07 \text{ g}$ ) + 2 gouttelettes d'eau (voir chapitre II.4.3), et elle se polymérise à la température ambiante après 1 mois.

### III.4 Echantillons alignés

Dans cette section, je vais présenter les études de l'alignement et de l'agrégation des échantillons anisotropes en solutions et sous forme de composites.

### III.4.1 Modélisations des données anisotropes de diffusion aux petits angles

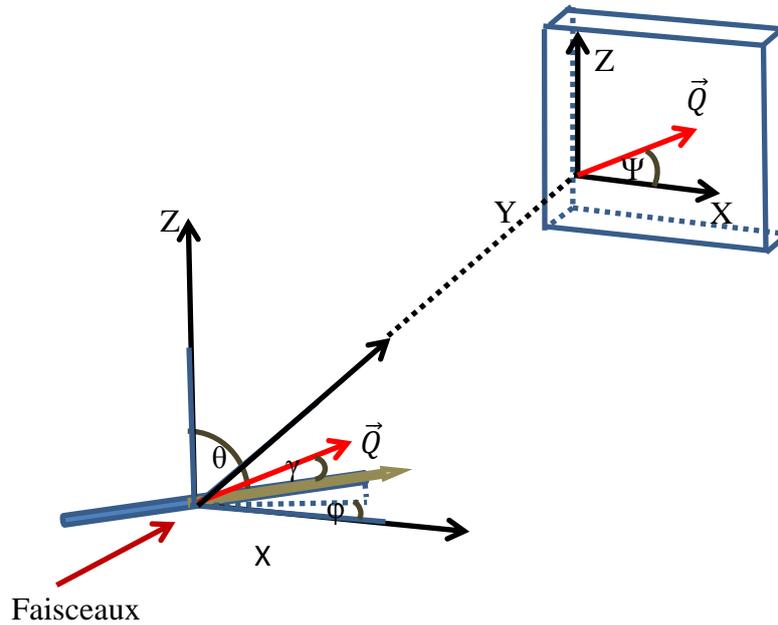


Figure III-10 : Schéma de la diffusion sur des cylindres alignés.

La méthode pour analyser un système anisotrope est basée sur la méthode de Helfer et al. (Helfer 2005). La description complète de l'intensité de diffusion d'objets orientés polydispersés est donnée par :

$$I(Q) = I(Q, \Psi) \quad \text{Équation III-4}$$

$$= C_1 \int_0^\infty \int_0^\infty V(R, L)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} F^2(q, R, L, \gamma) \times p(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, f(R)g(L) \, dR \, dL$$

La Figure III-10 illustre les paramètres dans l'équation ci-dessus.  $\gamma$  est l'angle entre la direction de  $Q$  et l'axe du cylindre  $\vec{n}$ .  $\gamma$  peut être calculé à partir de l'orientation des cylindres  $p(\theta, \phi)$ ,  $\theta$  est l'angle entre l'axe facile du cylindre et l'axe  $x$  alors que  $\phi$  est l'angle de la rotation des cylindres hors du plan de détecteur ( $xoz$ ) (Figure III-10). L'angle du vecteur de diffusion dans le plan de détecteur ( $x,z$ ) avec  $x$  est noté  $\Psi$ .

$$\frac{Q}{|Q|} = \begin{pmatrix} \cos \Psi \\ 0 \\ \sin \Psi \end{pmatrix} \quad \frac{n}{|n|} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \cos \phi \end{pmatrix}$$

Avec  $\cos \gamma = \frac{Q \cdot n}{|Q||n|} = \cos \Psi \cos \theta + \sin \Psi \sin \theta \cos \phi$  Équation III-5

La distribution  $p(\theta, \phi)$  est la distribution de l'orientation de l'axe du cylindre  $\vec{n}$ .  $f(R)$  et  $g(L)$  sont les distributions de rayon et de longueur respectivement qui sont supposées gaussiennes.

Dans le cas du cylindre, le facteur de forme du cylindre est donnée par

$$P_{cyl}(Q, \Delta\eta, R, L, \gamma) = 2(\pi R^2 L) \Delta\eta \frac{J_1(QR \sin \gamma) \sin\left(\frac{QL}{2} \cos \gamma\right)}{QR \sin \gamma \frac{QL}{2} \cos \gamma} \quad \text{Équation III-6}$$

Si la distribution de l'orientation du vecteur d'orientation  $\vec{n}$  ne dépend que de  $\theta$ , c'est-à-dire les objets diffusés sont tous dans le plan du détecteur ( $\phi = 0$ ), et nous ne prenons en compte qu'une distribution de rayon ou de longueur, l'intensité de diffusion est donnée par

$$I_{cyl}(Q) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi P_{cyl}(Q, \Delta\eta, R, L, \gamma) p(\theta) \sin\theta \int f(R) dR \quad \text{Équation III-7}$$

### III.4.2 Structures de nanofils en solutions sous champ magnétique

Comme les nanofils sont en solution au début du séchage sous champ magnétique, j'ai réalisé les études sur l'alignement des nanofils de cobalt agrégés in-situ en solution sous champ magnétique. Ces études permettent de connaître la structure initiale de la dispersion avant le séchage, et de suivre l'alignement des nanofils individuels ainsi que l'évolution de la structure. L'utilisation de la DXPA permet cette étude in-situ dans un large intervalle du temps entre une orientation instantanée d'un nanofil, jusqu'aux temps longs en jeu pendant un séchage progressif dans un environnement de plus en plus visqueux.

#### III.4.2.1 Caractérisation de l'alignement des nanofils à l'échelle microscopique

La diffusion de rayons-X aux petits angles est intrinsèquement sensible aux échelles de longueurs auxquelles les processus d'alignement ont lieu via la dépendance en  $Q$  de la diffusion. La Figure III-11 présente l'évolution du rapport d'anisotropie en fonction de  $Q$  pour plusieurs champs magnétiques appliqués pour trois échantillons : Co-Butanediol, Co-PS-Toluène et Co-Chloroforme. La Figure III-11(a) illustre l'évolution de  $I(Q)$  des regroupements anisotropes suivant les deux directions (voir Figure III-4) pour l'échantillon Co-Butanediol. Dans le sens vertical (perpendiculaire),  $I_\perp(q)$  augmente lorsque  $Q$  diminue jusqu'à la valeur la plus petite,  $1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  dans cette mesure. Pour un facteur de forme d'un cylindre parfaitement aligné, le signal aux petits  $Q$  devrait être celui de la section du cylindre de taille  $D=2R \sim 20\text{nm}$ , c'est-à-dire un signal plat pour  $QR < 1$ . Le cylindre est partiellement aligné, on

s'attend à un signal en  $Q^{-1}$ . Au contraire, la pente que nous avons obtenue est beaucoup plus grande,  $\sim Q^{-(2+\alpha)}$ ; Cela peut être attribué au fait que les nanofils ne sont pas isolés mais agrégés avec une dimension fractale de  $2+\alpha$ . Dans la gamme de  $Q$  plus grande, la courbe montre un épaulement à  $Q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Cela peut être attribué à (i) la distance de contact entre les fils (le "pic de corrélation" ici étant étonnamment faible), ou (ii) le facteur de forme : le rayon axial des nanofils.  $I_{\perp}(q)$  présente une oscillation à  $Q=0.07 \text{ \AA}^{-1}$  qui est effectivement observée dans le facteur de forme des nanofils ainsi qu'une oscillation moins évidente à  $Q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le sens horizontal (parallèle), la courbe est d'allure très voisine. Aux grands  $Q$  on est donc proche du facteur de forme. Aux  $Q$  plus petits, nous observons la même loi de puissance en  $Q^{-(2+\alpha)}$  que dans le sens perpendiculaire, qui peut être interprétée par le même comportement fractal.

Etonnement, les intensités dans deux directions ( $//$  et  $\perp$ ) sont proportionnelles (en courbe log-log) sur une large gamme de  $Q$ . Il est donc intéressant de caractériser l'anisotropie du signal par l'évolution de rapport d'anisotropie  $A = I_{\perp}(q) / I_{//}(q)$ , qui est présenté sur la Figure III-11 (b,d,f). Nous pouvons constater que des champs magnétiques assez grands doivent être appliqués afin d'observer une croissance significative de l'anisotropie ( $H > 0.3T$ , Figure III-17 b et d). Par ailleurs, pour Co-Butanediol, l'anisotropie est plus grande pour les plus petits  $Q$  ( $Q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ), qui correspondent à des échelles de tailles plus grandes. Cette gamme de petits  $Q$  entre  $0.001$  et  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  correspond à des tailles caractéristiques entre  $60$  et  $600 \text{ nm}$ . Nous suggérons les interprétations suivantes. D'un côté, les fils sont fortement enchevêtrés sous la forme d'agrégats plus ou moins compacts. Les fils individuels s'alignent difficilement au sein de ces agrégats. D'un autre côté, si l'on applique des champs suffisamment élevés, les fils se réorientent au sein des agrégats compacts et fournissent un signal anisotrope faible. Une autre contribution à l'anisotropie peut être due à la forme de l'agrégat, qui est toujours légèrement anisotrope dans le champ.

Dans le cas de l'échantillon Co-PS-Toluène, la situation est qualitativement similaire. Mais le rapport d'anisotropie présente un maximum autour de  $Q \sim 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi \sim 125 \text{ nm}$ ). Aux  $Q$  plus grands, le rapport d'anisotropie est toujours très bas et aux  $Q$  plus petits, il diminue aussi. Cela peut être interprété par le fait que pendant la dispersion des nanofils dans le toluène, nous avons pu séparer certains gros agrégats en petits agrégats avec une taille caractéristique de  $\xi \sim 125 \text{ nm}$ . Puisque ces agrégats sont plus petits, l'alignement est plus facile. Pour les grands agrégats, l'alignement des nanofils est plus difficile et donc le rapport d'anisotropie n'augmente pas autant aux petits  $Q$ . Aux grand  $Q$  on atteint les tailles de

l'ordre du rayon axial. A cette échelle, les nanofils individuels ne sont plus anisotropes, donc le rapport d'anisotropie est très faible.

Dans le cas de l'échantillon Co-Chloroforme qui est mesuré par DNPA, la situation est complètement différente. Des rapports d'anisotropie très élevés (entre 10 et 150) ont été observés même pour les champs faibles ( $H = 0.08 \text{ T}$ ). Cependant il faut aussi prendre compte la forme particulière de la diffusion magnétique du cobalt (Détails présentés dans le chapitre V) due à la DNPA. La diffusion magnétique n'est sensible qu'à la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion et suit une dépendance en  $\sin^2(\alpha)$  où  $\alpha$  est l'angle entre M et Q. Dans le cas d'un échantillon aligné dans un champ magnétique, la diffusion magnétique a lieu uniquement perpendiculairement aux fils. Elle est à l'inverse nulle dans la direction parallèle aux fils. Tel que le rapport d'anisotropie est défini, cela conduit « théoriquement » à des rapports d'anisotropie infinis. En pratique ce n'est pas le cas en raison de la contribution nucléaire (mais ce signal est très faible devant le signal magnétique) et surtout du désalignement partiel des fils.

Après le calcul, seulement 0.12% de l'intensité totale vient de la diffusion nucléaire. La grande anisotropie observée est simplement l'anisotropie de diffusion magnétique.

Cela ne permet pas une comparaison simple entre les mesures de DNPA et les mesures de DXPA.

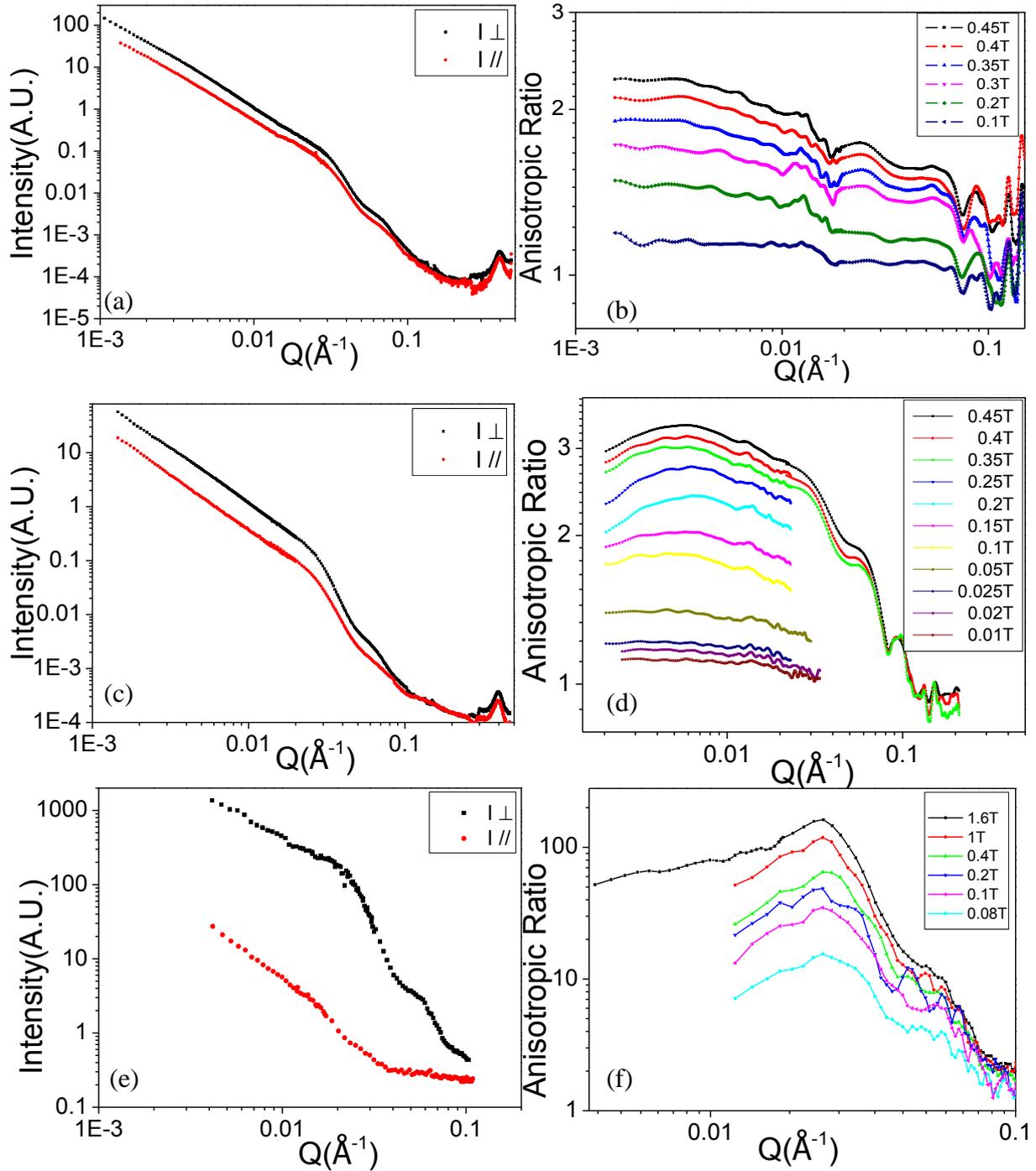


Figure III-11 : La diffusion dans le sens parallèle et perpendiculaire (gauche, (a,c,e) et le rapport d'anisotropie (b,d,f) en fonction de  $Q$  pour trois échantillons : Co+Butanediol par DXPA (a,b), Co+PS+Toluène par DXPA (c,d), Co+CHCl<sub>3</sub> par DNPA (e,f)

### III.4.2.2 Dépendance temporelle de l'alignement des nanofils sous un champ magnétique

Grâce au flux de rayons X sur les sources synchrotron, j'ai pu effectuer des expériences d'alignement résolues en temps sur le spectromètre SWING à Soleil. L'acquisition des spectres de rayons X a été synchronisée avec l'application d'une impulsion de champ magnétique. Cette impulsion est appliquée à l'aide d'une alimentation Kepco. Une rampe rapide (temps de montée  $< 20\mu\text{s}$ ) peut être obtenue en utilisant des bobines de Helmholtz. Malheureusement, seuls des petits champs ( $\sim 0.01\text{ T}$ ) peuvent être appliqués avec ces bobines. Étonnamment, ils se sont avérés insuffisants pour obtenir un alignement significatif des nanofils. Des expériences similaires ont été réalisées avec des champs plus élevés ( $\sim 0.45\text{ T}$ ) en utilisant un électro-aimant. La Figure III-12 illustre l'évolution de l'intensité  $I_{\perp}$  et  $I_{\parallel}$  de la DXPA en fonction du temps pour différents champs appliqués. En champ faible, les intensités sont presque constantes au cours du temps, tandis que pour les champs élevés ( $\sim 0.45\text{ T}$ ), des variations significatives des intensités sont observées. Dans la pratique, lorsque les champs élevés sont appliqués, des filaments macroscopiques de nanofils sont formés ( $\sim$  plusieurs mm de longueur et 1 mm de largeur). Ceci est un avantage important dans le sens où il empêche la décantation des nanofils, qui sont bloqués par les gradients de champ magnétique créés par l'électro-aimant. Mais l'inconvénient est que l'échantillon est assez inhomogène à l'échelle macroscopique et comme la taille du faisceau de rayons X est très petite ( $388\ \mu\text{m}$  (H)  $\times$   $8.1\ \mu\text{m}$  (V)), à chaque fois qu'un filament de nanofils passe à travers le faisceau, l'intensité diffusée varie fortement. Pour corriger cet effet, je me suis servi du rapport d'anisotropie  $A(Q) = I_{\perp}(Q) / I_{\parallel}(Q)$ . Comme illustré sur la Figure III-12(b), pour les temps longs ( $t > 1\text{s}$ ) nous observons que ce rapport d'anisotropie reste constant. Nous concluons que donc l'intensité peut varier avec le temps, mais pas le rapport d'anisotropie. Sur des échelles de temps courtes ( $t < 0.1\text{s}$ ), nous constatons une augmentation progressive du rapport d'anisotropie (en Figure III-13). Pour ces expériences, le temps de montée du champ magnétique reste négligeable ( $20\mu\text{s}$ ). Le signal ne se stabilise qu'après plus de 10s.

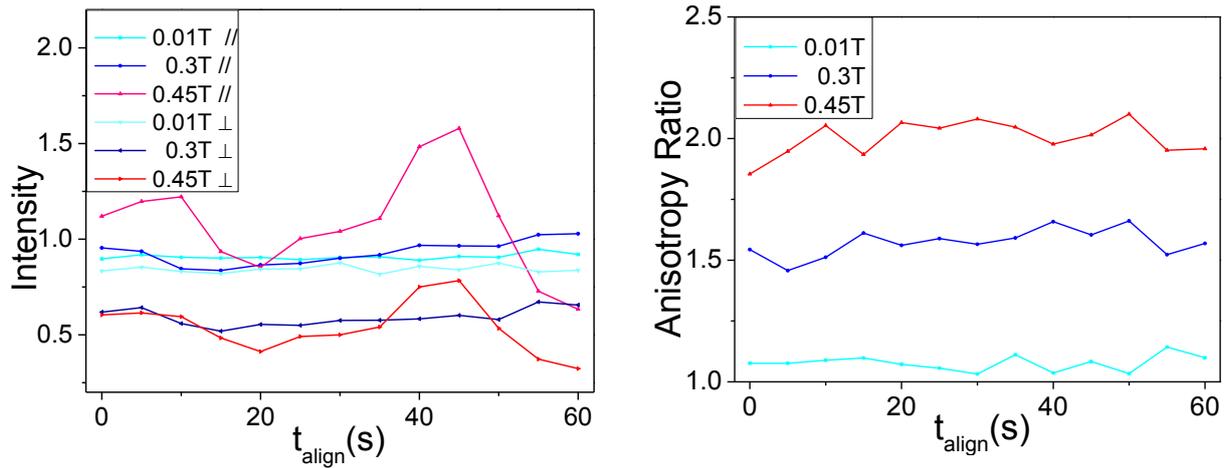


Figure III-12 : (a) Intensité de DXPA  $I_{\perp}$  et  $I_{//}$  mesurée au cours du temps à  $Q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  sur les nanofils de Co dans le butanediol. Des variations de l'intensité peuvent être observées. (b) Le rapport d'anisotropie  $A = I_{\perp} / I_{//}$  est par contre constant dans les barres d'erreurs.

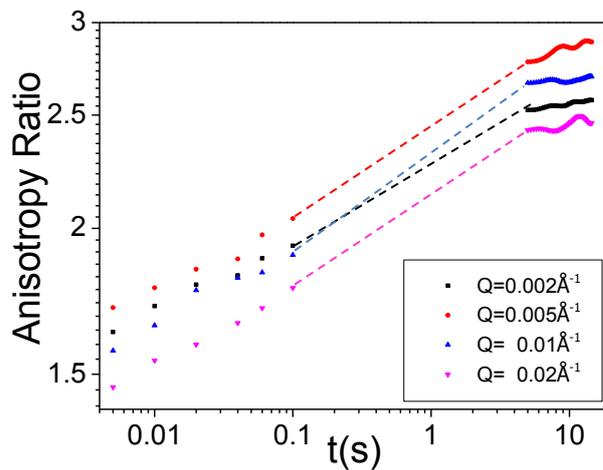


Figure III-13: Evolutions du rapport d'anisotropie avec le temps à différentes valeurs de  $Q$ , pour une solution de Co+Toluène+PS 0.2%, sous un champ appliqué de  $H=0.45T$ .

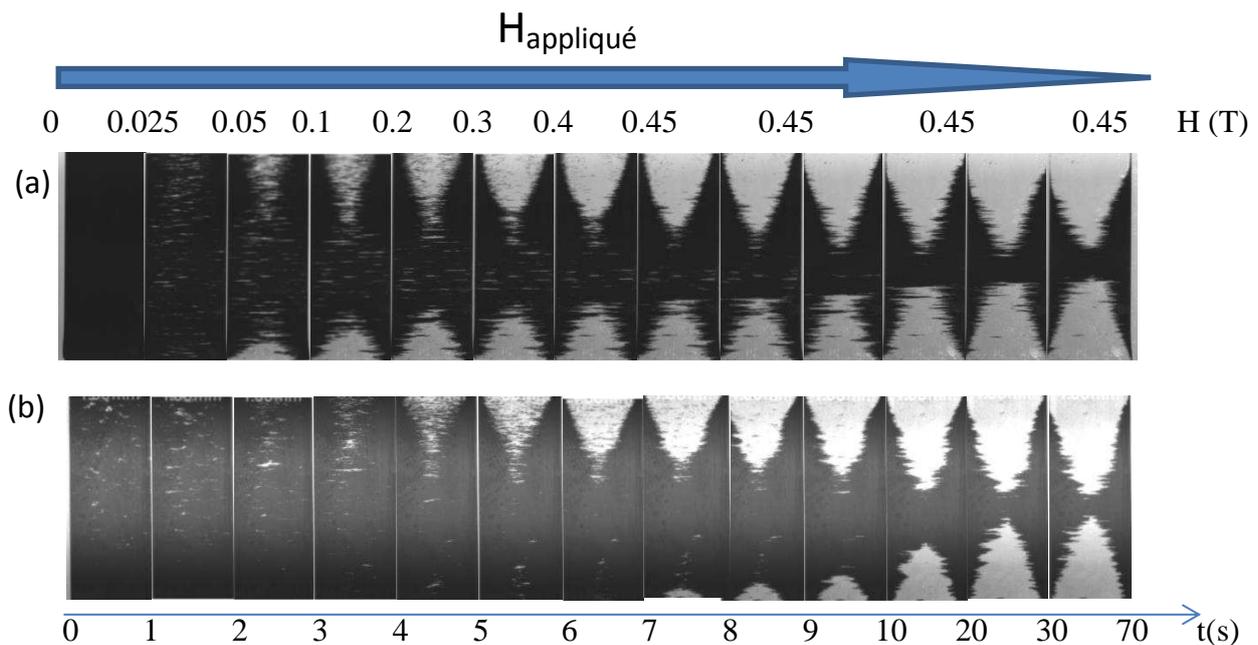


Figure III-14 : Images optiques de l'échantillon (a) Co-Chloroforme, (b) Co-Toluène. Evolution de l'alignement en fonction du champ appliqué et du temps.

La Figure III-14 présente les images des évolutions de la formation des filaments sous champ magnétique appliqué pour deux échantillons : Co-Chloroforme et Co-Toluène. Dans le cas de Co-Chloroforme, nous observons très clairement des filaments de nanofils à partir de 0.05T. Puis les fils se réunissent au milieu de la cellule à cause des gradients du champ magnétique. A 0.45T, les fils se forment une structure dense et restent stables dans le liquide. Pour l'échantillon Co-Toluène, l'évolution est similaire.

Après l'observation de la cinétique de l'orientation par DXPA, des expériences de relaxation ont été effectuées en appliquant la procédure suivante. Un champ magnétique  $H_1$  est appliqué et le rapport d'anisotropie est mesuré. Le champ est ensuite ramené à zéro et le rapport d'anisotropie est mesuré à nouveau. Puis un deuxième champ  $H_2 > H_1$  est appliqué et la même procédure est appliquée. Les résultats des mesures sur deux échantillons (Co-Butanediol et Co-Toluène-PS) sont présentés sur la Figure III-15. La première observation est que le rapport d'anisotropie augmente lorsque le champ appliqué augmente et que des champs assez forts sont nécessaires pour obtenir une anisotropie supérieure à 2. La deuxième observation est que la relaxation des nanofils orientés est assez limitée. Dans le cas de la solution de butanediol, on ne constate pratiquement pas de relaxation. Dans le cas de la solution de toluène, une certaine relaxation se produit mais le rapport d'anisotropie est

seulement réduit par un facteur de 2 par rapport à l'état sous champ magnétique appliqué. L'interprétation de cet effet est que lors du premier alignement sous champ, au sein des agrégats de nanofils, certains fils s'alignent. Quand le champ appliqué est réduit à zéro, il n'y a aucune raison que les nanofils se désorientent au sein de ces agrégats. D'autre part, les agrégats sont plutôt grands et ils ne semblent pas fluctuer suffisamment pour réduire le rapport d'anisotropie à zéro. Soit ils fluctuent très lentement, soit ils sont légèrement alignés par le champ rémanent. Ceci est compatible avec la discussion donnée ci-dessus sur l'anisotropie aux temps longs après application d'un champ. Il n'y a aucune force extérieure pour désorienter les fils.

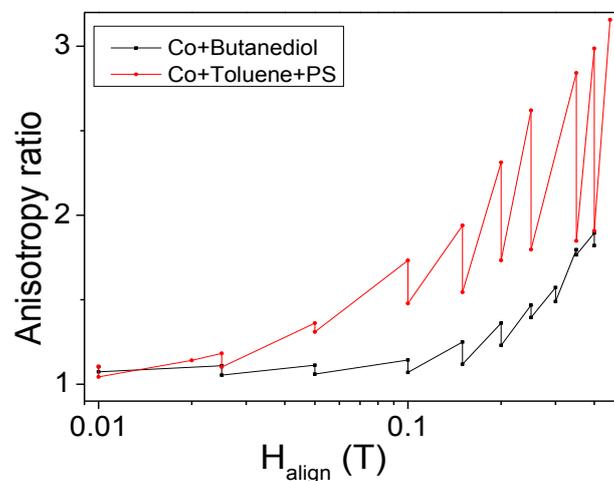


Figure III-15 : Evolution du rapport d'anisotropie sous un champ magnétique en dents de scie ( $Q=0.01\text{\AA}^{-1}$ ). Le champ magnétique appliqué est réduit à zéro avant d'appliquer un champ plus élevé. Le rapport d'anisotropie a été mesuré après application du champ et après la mise à zéro.

La Figure III-16 présente des images de microscopie optique de la relaxation d'un échantillon Co-butanediol en fonction du temps. Il n'y a aucun effet macroscopique évident après 90s. Cela est cohérent avec la Figure III-15 dans laquelle le rapport d'anisotropie de Co-Butanediol à  $H=0.45\text{T}$  ne diminue pratiquement pas après réduction à zéro du champ magnétique.

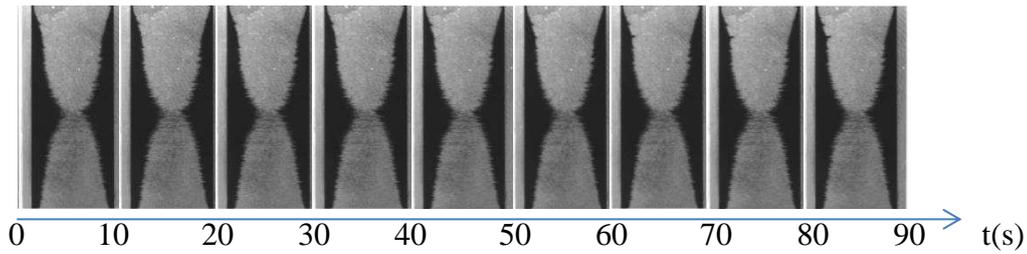


Figure III-16 : Images optiques de l'échantillon Co-butenediol. L'évolution de relaxation en fonction du temps.

#### III.4.2.3 Influence de l'amplitude du champ magnétique appliqué

L'une des caractéristiques remarquables des données de diffusion de rayons-X ou de neutrons ci-dessus est la grande amplitude du champ qui doit être appliquée pour induire un rapport d'anisotropie élevé, comme présenté sur la Figure III-15. Ceci est surprenant puisque dans le cas des fils isolés, de très petits champs de l'ordre de quelques mT auraient dû suffire à produire un alignement des fils. En effet, l'énergie d'interaction magnétique entre un fil magnétique et le champ magnétique appliqué  $H$  est donnée par l'énergie de Zeeman  $E_z$ , qui tend à aligner les fils le long du champ magnétique appliqué  $E_z = -M \cdot \mu_0 H$  où  $M$  est le moment magnétique total d'un nanofil de Co et  $\mu_0 H$  est le champ d'induction appliquée sur les fils. A noter que les fils ont un diamètre extrêmement petit ( $\sim 15$  nm) qui est de l'ordre du rayon de rotation cohérent (voir chapitre IV.2). Ainsi, à moins que des champs très élevés soient appliqués, l'aimantation est bloquée le long de la direction de l'axe facile des fils. Le moment magnétique d'un nanofil est donné par:  $M_{nanowire} = M_{Co} \cdot V_{nanowire}$  où  $M_{Co}$  est l'aimantation spécifique du cobalt ( $M_{Co} = 1.4 \text{ MA/m}$ ) et  $V_{nanowire}$  est volume d'un nanofil,  $V_{nanowire} = \pi R^2 L = 8.10^{-24} \text{ m}^3$ . L'aimantation typique d'un nanofil est donc :

$M_{nanowire} = 1.1 \times 10^{-17} \text{ A.m}^2$ . L'énergie d'agitation thermique de 26meV (à la température ambiante), correspond à l'énergie Zeeman dans un champ de 0.4mT. On s'attend donc à pouvoir aligner des fils isolés dans des champs aussi bas que quelques mT. Ce n'est pas ce qui est expérimentalement observé puisque le rapport d'anisotropie augmente presque linéairement avec le champ appliqué jusqu'à des valeurs très élevées ( $H = 1.5\text{T}$ ). Une autre caractéristique est que le rapport d'anisotropie augmente continument quand le champ appliqué augmente bien que les nanofils soient probablement sous forme de paquets (dans le butenediol et le toluène). Cela suggère que la plupart des fils sont enchevêtrés dans les agrégats. En appliquant un champ magnétique, les nanofils les moins liées peuvent être

alignés dans ces agrégats. Le désenchevêtrement des nanofils est un phénomène qui nécessite une énergie significative, plus élevée que celle nécessaire pour aligner un nanofil isolé en solution. Si les agrégats des nanofils sont plus petits, l'alignement interne est plus facile (par rapport aux solutions de butanediol et de toluène). Lorsque des polymères sont ajoutés dans le toluène, la viscosité augmente, et l'alignement devient encore plus difficile (Voir Figure III-17). Cette interprétation est également supportée par le fait que lorsque le champ appliqué revient à 0, le rapport d'anisotropie est presque préservé. Ceci s'explique par le fait que les agrégats des nanofils orientés ne se désalignent pas spontanément parce qu'ils sont trop enchevêtrés.

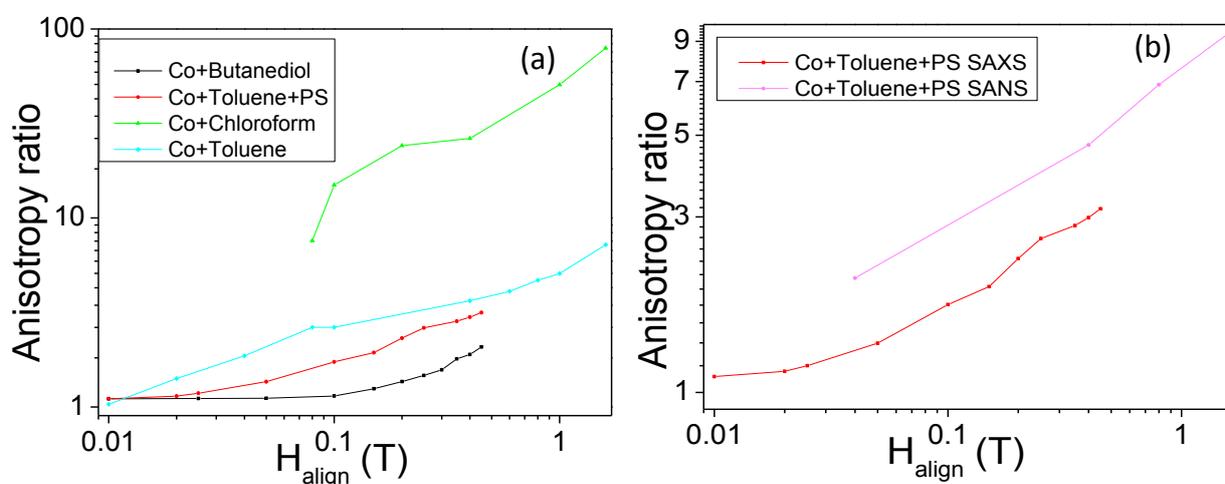


Figure III-17 : Evolution du rapport d'anisotropie en fonction du champ appliqué (mesuré à  $Q=0.01\text{\AA}^{-1}$ ) (a) pour les 4 échantillons: Co+Butanediol (noire), Co+Toluène+PS (rouge), Co+Chloroforme (verte), Co+Toluène (bleue) ; (b) pour l'échantillon Co+Toluène+PS mesuré par DXPA (Rouge) et par DNPA (rose). La viscosité des échantillons dans les deux mesures est légèrement différente. La durée de la mesure de DNPA de plus de 30min.

L'échantillon Co+Toluène+PS a aussi été mesuré par DNPA. Dans ce cas-là, on constate que le rapport d'anisotropie est un peu plus grand que celui mesuré par DXPA dû à la contribution de la diffusion magnétique dans le sens vertical..

### III.4.3 Structures de nanofils dans les nanocomposites sous champ magnétique

Je vais maintenant présenter les structures des nanofils dans les nanocomposites anisotropes. Le MET, la DXPA et la DNPA ont été utilisés pour détecter et quantifier l'alignement des nanofils.

### III.4.3.1 Caractérisations de la dimension et de l'agrégation des nanofils dans les nanocomposites

Deux films de nanocomposites alignés ont été sélectionnés : Co-PS-192K et Co-PVP-360K. La Figure III-18 présente deux images de MET de nanofils de cobalt dispersés dans PS-192k et séchés sous un champ magnétique externe ( $\mu_0H = 0.6$  T). Les lignes bleues sur la Figure III-18(a) montrent la distance au contact entre deux fils. Les valeurs moyennes sont autour 25nm ce qui correspond au pic à  $Q=0.025 \text{ \AA}^{-1}$  sur la Figure III-19. La Figure III-18(b) présente la structure des nanofils à plus grande l'échelle. On peut voir que les fils sont bien alignés avec une dispersion angulaire de  $18^\circ$  FWHM par rapport à la direction du champ appliqué (déduit d'après une analyse par le logiciel Image-J). Les nanofils sont toujours regroupés en petits paquets de 10 à 20 nanofils. Par ailleurs, il existe une petite proportion de fils en forme d'étoile qui ne peuvent jamais être alignés.

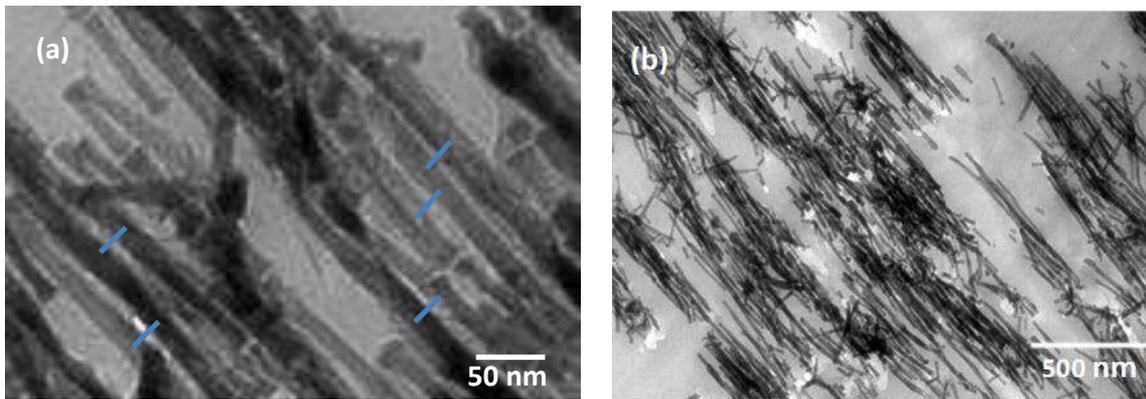


Figure III-18 : Images de MET de nanofils de cobalt dispersés dans PS-192k et séchés sous un champ magnétique externe ( $\mu_0H = 0.6$  T).

Passons maintenant à la diffusion de rayonnement. Les images de diffusion 2D représentées en insert sont très anisotropes (Figure III-19). L'analyse des intensités diffusées dans la direction verticale et horizontale, permet de quantifier l'anisotropie structurale des nanocomposites. Des modélisations du facteur de forme ont été réalisées par SASFIT en utilisant l'Equation III-6. Cependant, je n'ai pas effectué les modélisations dans la direction horizontale. Le logiciel SASFIT est un logiciel puissant et facile à mettre en œuvre mais l'inconvénient est qu'un seul paramètre peut être ajusté avec une fonction de distribution. Dans la direction verticale, le rayon a été ajusté avec une distribution puisque celui est le paramètre qui a le plus d'influence dans cette direction tandis que les autres paramètres (voir Figure III-10, la longueur et les 3 directions angulaire) sont peu sensibles. Néanmoins,

dans la direction horizontale, il y a au moins deux paramètres (la longueur et l'angle  $\theta$ ) auxquels  $I(Q)$  est très sensible.

Je commence à partir des courbes verticales (Figure III-19, la courbe bleue). Pour  $Q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , les intensités diffusées verticalement pour les deux échantillons présentent le même comportement global que les échantillons isotropes. Les deux oscillations se situent aux mêmes positions que les échantillons isotropes qui correspondent au rayon des fils. Un petit pic a été aussi observé pour l'échantillon de Co-PS-192k vers  $Q=0.025 \text{ \AA}^{-1}$  qui correspond dans l'espace direct à une distance au contact caractéristique de  $251 \text{ \AA}$  entre deux fils. Les courbes noires présentant les modélisations de facteur de forme correspondent bien avec les données expérimentales. Pour  $Q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , une remontée est observée avec une pente différente pour les deux échantillons tandis que les courbes de modélisation sont plates. La modélisation est adaptée au cas où des objets sont parfaitement alignés et bien dispersés. Dans notre cas, comme présenté sur la Figure III-19, un désalignement venant d'une dispersion angulaire et des fils en forme d'étoile est observé ce qui conduit à une pente aux petits  $Q$  (Figure III-19). Cela a été prouvé par les simulations par SASFIT. De plus, une autre contribution sur cette pente est liée à l'agrégation des nanofils. Dans le sens vertical, l'échantillon Co-PS-192K présente une dépendance du  $Q^{-2.7}$  qui est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon Co-PVP-360K ( $Q^{-1.1}$ ) (Figure III-19). Malheureusement nous n'avons pas des images de MET pour Co-PVP-360K. Nous concluons que les fils dans le PVP sont mieux alignés et dispersés que dans le PS.

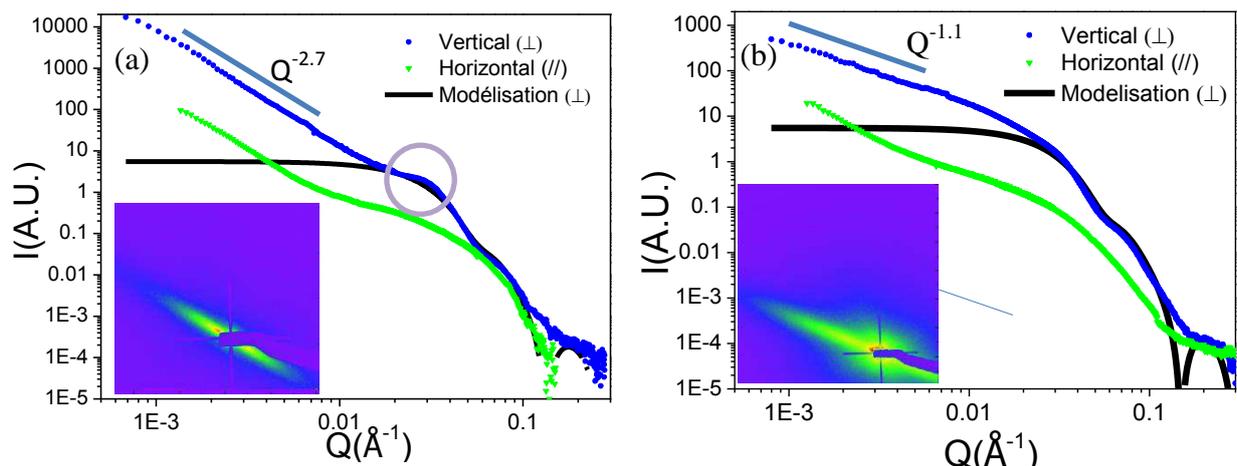


Figure III-19 : Intensités de rayons X diffusés par les nanofils de cobalt alignés dispersés dans deux polymères : (a) PS-192K et (b) PVP-360K. Regroupements dans le sens vertical (bleu) et le sens horizontal (vert). Le trait noir correspond à la meilleure modélisation du facteur de forme, avec les paramètres  $R$ ,  $L$  et  $\sigma$  (polydispersité).

### III.4.3.2 Effet de la concentration des nanofils dans les nanocomposites

La Figure III-20 montre l'effet de la concentration nominale pour une matrice donnée (PVP de faible masse moléculaire 40k). Au-delà de  $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , les valeurs ne sont pas précises dans la configuration utilisée. Entre  $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et  $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , l'effet d'une augmentation de la concentration est clairement de faire disparaître les oscillations. A 1%, un plateau vers  $0.008 \text{ \AA}^{-1}$  est visible, ce qui suggère des objets mieux séparés, avec des agrégats plus compacts visibles aux petits angles. Au contraire à 5%, on observe une pente continue depuis  $2 \times 10^{-2}$  jusqu'à  $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  : les fils sont plus interpénétrés dès les petites distances, mais les agrégats ne sont pas compacts. Cet effet se prolonge aux très petits Q, si bien que l'ordre des courbes est inversé. Pour 1%, on observe un régime de Guinier pour les agrégats, avec une taille de l'ordre de  $1000 \text{ \AA}$  pour la fraction des agrégats diffusants dans cette fenêtre de Q (cela n'exclut pas qu'il existe des objets beaucoup plus grands). Pour 5%, les agrégats sont tous beaucoup plus grands. On demeure à l'intérieur de l'agrégat, les différentes parties de l'agrégat demeurent proches et il y a écrantage entre elles.

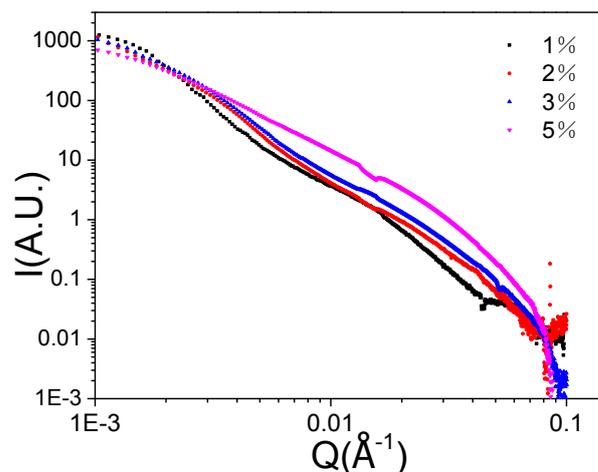


Figure III-20 : Intensités diffusées par les nanofils de cobalt alignés dispersés dans le PVP-40K en variant la concentration de 1% à 5%, regroupement dans le sens vertical (DXPA, SWING, Soleil).

### III.4.3.3 Quantification de l'anisotropie des nanocomposites

Puisque durant les expériences, les observations visuelles macroscopiques montrent que les nanofils de cobalt dispersés dans la solution de PVP-360K+chloroforme décantent moins vite que ceux dispersés dans la solution de PS-192K+chloroforme, une conclusion naturelle est que les nanofils sont mieux dispersés et les tailles d'agrégats sont plus petites avec le PVP. Durant le séchage, si l'on part d'une suspension plus dispersée, un meilleur alignement local

est attendu. Cela est confirmé par la caractérisation de DXPA (Figure III-19) qui présente une meilleure orientation des nanofils à l'échelle nanométrique. Cela est aussi confirmé par les mesures magnétiques des nanocomposites dans lesquels on observe que le rapport  $S_{\text{easy}}/S_{\text{hard}}$  (voir chapitre IV.3) est plus élevé dans le PVP que dans le PS.

Cependant, la meilleure orientation des nanofils ne mène pas à des meilleures propriétés magnétiques puisque le champ coercitif de l'échantillon Co-PVP-360k est plus petit que l'échantillon Co-PS-192K (voir chapitre IV.2). Cela peut être interprété par le fait que les nanofils sont mieux alignés dans le PVP mais qu'ils sont également en contact plus étroit. Cela conduit à une perte globale de coercivité en raison des interactions dipolaires. D'autre part, lorsque le système est plus désordonné, les nanofils sont physiquement séparés et donc les interactions dipolaires sont réduites. Ainsi, afin d'optimiser les propriétés de ces matériaux composites, un subtil équilibre entre l'ordre et les propriétés magnétiques doit être trouvé.

### III.5 Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'utilisation des techniques de microscopie et de la diffusion aux petits angles afin de caractériser l'alignement et l'agrégation des nanofils de cobalt à l'échelle nanométrique en solution et sous forme de nanocomposites dans les cas isotropes et alignés.

#### - Echantillons isotropes en solutions

Pour les échantillons isotropes en solutions, il y a un bon accord entre le modèle et les mesures pour les valeurs de  $Q$  entre  $0.03$  à  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  car seul le facteur de forme des nanofils est sondé dans cette gamme de  $Q$ . Pour les  $Q$  inférieurs à  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $I(Q)$  est généralement proportionnel à  $Q^{-D_f}$  qui peut s'interpréter par une dimension fractale  $D_f$ .  $D_f$  est égal 2 pour les échantillons Co-Butanediol et Co-Toluène alors que  $D_f$  est égal 1.6 pour l'échantillon Co-Chloroforme. Les fils dans le chloroforme sont mieux dispersés par rapport aux deux autres solvants et forment des agrégats moins gros.

#### - Nanocomposites isotropes en films

Deux nanocomposites isotropes en films (Co-PS-192k et Co-PVP-360k) ont été étudiés. Aux grands  $Q$  ( $Q$  est entre  $0.02$  et  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ ), le modèle (Equation III-2) est un bon accord avec les données expérimentales pour les deux échantillons qui correspond à la taille du rayon des

nanofils. Aux petits Q par contre, une dépendance en  $Q^{-2.2}$  est observée pour Co-PS-192k tandis que pour Co-PVP-360k on observe une pente en  $Q^{-2.1}$  à petits Q mais qui se réduit à  $Q^{-1.5}$  entre  $0.003 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces différentes valeurs de dimension fractale suggèrent que l'agrégation des nanofils est relativement plus importante dans le PS que dans le PVP.

Pour Co-PS-192k, on constate un petit pic vers  $Q=0.022 \text{ \AA}^{-1}$  qui correspond dans l'espace direct à une distance moyenne entre les objets de  $\frac{2\pi}{Q_{pic}} = 285 \text{ \AA}$ . Cette distance entre les objets caractérisée par MET est de 25nm à 35nm qui correspond au résultat de DXPA. Les diamètres sont entre 12-20 nm qui sont parfaitement en accord avec les modélisations ( $16.6 \pm 3.8 \text{ nm}$ ).

- Echantillons alignés en solutions

Des champs magnétiques assez grands doivent être appliqués afin d'observer une croissance significative de l'anisotropie ( $H > 0.3T$ ). Pour  $Q=0.02$  et  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ , dans les cas partiellement alignés (Co-Butanediol et Co-Toluène-PS), deux oscillations sont observées suivant les deux directions ( $\perp$  et  $\parallel$ ); Dans le cas bien aligné (Co-Chloroforme), dans le sens ' $\perp$ ', le même comportement a été constaté. Pour les échantillons Co-Butanediol et Co-Toluène-PS, les fils sont fortement enchevêtrés sous la forme d'agrégats plus ou moins compacts. Les fils individuels s'alignent difficilement au sein de ces agrégats. D'un autre côté, si l'on applique des champs suffisamment élevés ( $H=0.45T$ ), les fils se réorientent au sein des agrégats et fournissent un signal anisotrope faible et le rapport d'anisotropie ( $A = I_{\perp}(q) / I_{\parallel}(q)$ ) est seulement de 3 à 4. Pour Co-Chloroforme, l'anisotropie est très élevée mais elle est dominée par la diffusion magnétique.

En champ faible, les intensités sont presque constantes au cours du temps, tandis que pour les champs élevées ( $\sim 0.45T$ ), des variations significatives des intensités sont observées. Le rapport d'anisotropie a été utilisé pour corriger l'effet d'intensité. Pour les temps longs ( $t > 1s$ ) l'intensité peut varier avec le temps, mais pas le rapport d'anisotropie. Par contre, sur des échelles de temps courtes ( $t < 0.1s$ ), le rapport d'anisotropie augmente progressivement.

Dans le cas de la solution de butanediol, on ne constate pratiquement pas de relaxation de l'alignement lorsque le champ magnétique est remis à zero. Dans le cas de la solution de toluène, une certaine relaxation se produit mais le rapport d'anisotropie est seulement réduit par un facteur de 2 par rapport à l'état sous champ magnétique appliqué.

De très petits champs de l'ordre de quelques mT (0.4 mT) auraient dû suffire à produire un alignement des fils. Expérimentalement le rapport d'anisotropie augmente presque linéairement avec le champ appliqué jusqu'à des valeurs très élevées ( $H = 1.5 \text{ T}$ ).

- Nanocomposites alignés en films.

Deux échantillons Co-PS-192k et Co-PVP-360k ont été étudiés par DXPA. Des nanofils de cobalt sont mieux alignés dans le PVP que dans le PS. Dans le sens vertical, pour  $Q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , les intensités diffusées verticalement pour les deux échantillons présentent le même comportement global que les échantillons isotropes. Les deux oscillations se situent aux mêmes positions que les échantillons isotropes qui correspondent au rayon des fils. Une distance moyenne entre les objets caractérisée par MET sont autour de 25nm qui correspond au pic à  $Q=0.025 \text{ \AA}^{-1}$  pour le Co-PS-192k. Pour  $Q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , une remontée est observée avec une pente différente pour les deux échantillons tandis que les courbes de modélisation sont plates. Le désalignement venant d'une dispersion angulaire et des fils en forme d'étoile ainsi que l'agrégation des nanofils conduisent à cette pente. Le Co-PS-192K présente une dépendance de  $Q^{-2.7}$  qui est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon Co-PVP-360K ( $Q^{-1.1}$ ). Cela suggère que des nanofils sont plus agrégés dans le PS que dans le PVP. Ce qui est compatible avec le fait que l'alignement est plus difficile dans le PS par rapport au PVP.

# IV Propriétés magnétiques macroscopiques de nanofils de cobalt et de nanocomposites

Dans ce chapitre je vais m'intéresser aux propriétés magnétiques macroscopiques des nanofils de Co et des nanocomposites Co/polymère. J'ai étudié l'effet de la matrice polymère (type de polymère, longueur de la chaîne), l'effet de l'amplitude du champ d'alignement et le vieillissement sur les propriétés magnétiques. Une discussion sur le  $(BH)_{\max}$  de nanocomposites Co/polymères est également présentée.

## IV.1 Le magnétisme et les caractérisations magnétiques

### IV.1.1 Les différentes sources d'énergies magnétiques.

Les propriétés magnétiques sont dominées par une compétition entre différentes énergies. 5 contributions doivent être prises en compte dans le bilan énergétique d'un système magnétique : l'énergie d'échange, l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, l'énergie magnéto-statique et l'énergie Zeeman (O'Handley 2000, Spaldin 2003 et Magnétisme 2000). Les 4 premières sont intrinsèques tandis que la dernière n'apparaît qu'en présence d'un champ magnétique extérieur.

#### a) L'énergie d'échange

L'énergie d'échange résulte de l'interaction entre deux moments magnétiques liée à des spins électroniques. Cette interaction est purement de nature quantique. Dans le modèle simple d'Heisenberg, cette interaction entre spins électroniques peut être décrite par une énergie  $E = -\sum_{i,j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , où  $i$  et  $j$  sont des spins d'atome plus proches voisins. Lorsque  $J > 0$ , le matériau est ferromagnétique et les spins voisins sont parallèles, ce qui minimise l'énergie magnétique. Lorsque  $J < 0$ , le matériau est antiferromagnétique et les spins voisins sont antiparallèles. Cette énergie d'échange magnétique d'origine quantique est extrêmement élevée dans les matériaux 3d (Fe, Co, Ni) et définit l'ordre magnétique dans les matériaux.

b) L'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline.

Dans un matériau cristallisé, l'aimantation a tendance à s'aligner suivant des axes cristallographiques bien déterminés, appelés axes de facile aimantation. Par exemple, dans le cas du cobalt de symétrie hexagonale, l'axe sénaire [0001] est l'axe de facile aimantation. L'énergie associée s'exprime suivant ( O'Handley 2000 et Etienne 2000) :

$$E_{MC} = K_1 V \sin^2 \theta + K_2 V \sin^4 \theta + K_3 V \sin^6 \theta + \dots \quad \text{Équation IV-1}$$

Où  $\theta$  est l'angle entre l'axe de facile aimantation [0001] et le champ magnétique appliqué,  $V$  est le volume et  $K$  est les constantes d'anisotropie exprimées en  $J \cdot m^{-3}$ .

Cette expression se réduit au premier ordre à :

$$E_{MC} = K V \sin^2 \theta \quad \text{Équation IV-2}$$

Par opposition on peut définir des axes de difficile aimantation (dans le plan a,b pour le système hexagonal), et lorsque l'aimantation pointe suivant ces axes, l'énergie magnéto-cristalline s'en trouve augmentée. La différence d'énergie entre des échantillons aimantés suivant leur axe de facile et de difficile aimantation est appelée énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Cette anisotropie magnéto-cristalline trouve son origine dans le couplage spin-orbite.

c) L'énergie Zeeman.

Celle-ci résulte de l'interaction entre l'aimantation et un champ magnétique extérieur. Cette interaction tend à aligner les spins selon la direction du champ extérieur. Elle a pour expression (O'Handley 2000) :

$$E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad \text{Équation IV-3}$$

d) L'énergie dipolaire magnéto-statique.

Considérons un objet magnétique uniformément aimanté, chaque moment magnétique crée un champ dipolaire autour de lui. A l'extérieur de l'objet, le champ dipolaire rayonné est appelé champ de fuite. A l'intérieur de l'objet, ce champ dipolaire est appelé le champ

démagnétisant  $\overrightarrow{H_D}$  car il est en moyenne opposé à l'aimantation. Dans un objet de forme ellipsoïdale, on peut montrer que le champ démagnétisant est homogène et dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes principaux de l'ellipsoïde.  $\overrightarrow{H_D} = -N \cdot \overrightarrow{M}$  Où N est un tenseur appelé coefficient de champ démagnétisant.

Le champ de l'induction interne  $\overrightarrow{B_I}$  au sein du matériau peut alors s'exprimer selon :

$$\overrightarrow{B_I} = \mu_0(\overrightarrow{H_{ext}} - N \cdot \overrightarrow{M} + \overrightarrow{M}) \quad \text{Équation IV-4}$$

Dans le cas d'une sphère, N se réduit à un scalaire et  $N = \frac{1}{3}$ ,  $\overrightarrow{H_D} = -\frac{1}{3}\overrightarrow{M}$

Dans le cas d'un ellipsoïde (Figure IV-1), cette énergie dipolaire (ou de champ démagnétisant) est égale à (Etienne 2000) :

$$E_{dip} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V (N_{\perp} \sin^2 \theta + N_{\parallel} \cos^2 \theta) \quad \text{Équation IV-5}$$

Avec  $N_{\perp}$ , et  $N_{\parallel}$  respectivement les coefficients de champ démagnétisant suivant le petit axe de l'ellipsoïde, suivant le grand axe et  $\theta$  est l'angle entre l'aimantation et le grand axe (voir Figure IV-1). Remarquons que dans le cas d'une sphère,  $N_{\perp} = N_{\parallel} = \frac{1}{3}$  et l'énergie dipolaire est alors égale à :

$$E_{dip} = \frac{1}{6} \mu_0 M_s^2 V \quad \text{Équation IV-6}$$

Dans le cas d'un ellipsoïde très allongé avec un rapport d'aspect supérieur à 10, on peut faire l'approximation comme  $N_{\perp} = \frac{1}{2}$  et  $N_{\parallel} = 0$ . Dans la suite on assimilera nos nanofils de cobalt à des ellipsoïdes très allongées.

Cette contribution énergétique d'anisotropie de forme est souvent dominante par rapport aux autres sources d'anisotropie. Elle impose la direction de l'aimantation à l'équilibre en l'absence de champ extérieur.

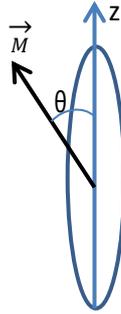


Figure IV-1 Représentation d'une particule ellipsoïdale et définition de l'angle  $\vartheta$ .

Dans des objets de grande taille ( $> 100$  nm), cette énergie dipolaire conduit à la formation de domaines magnétiques pour minimiser l'énergie magnétostatique. Les objets magnétiques ne seront mono-domaine que pour des tailles très petites ( $\sim 10$  nm).

e) L'énergie magnéto-élastique.

Une déformation de la structure d'un matériau magnétique, par exemple sous l'effet d'une contrainte, peut conduire à la modification de la forme du développement et des coefficients d'anisotropie magnéto-cristalline. Par exemple, une contrainte sur un matériau de symétrie hexagonale appliquée suivant l'axe  $\vec{c}$  ne change pas la forme des premiers termes du développement donné dans l'Équation IV-1, mais module seulement la valeur des coefficients. L'existence de ces déformations et contraintes va conduire à une énergie qui est appelée énergie magnéto-élastique. C'est le phénomène inverse de la magnétostriction pour laquelle les dimensions d'un corps varient légèrement lorsque l'orientation et l'intensité de l'aimantation changent. Ces énergies sont relativement faibles et seront négligées par la suite.

### IV.1.2 Cycles d'hystérésis

Pour aligner les moments magnétiques dans un solide ferromagnétique, il est nécessaire d'appliquer un champ magnétique extérieur. Pour chaque valeur du champ appliqué, l'aimantation induite (ou l'induction magnétique) peut être mesurée. La dépendance  $M(H)$  est le cycle d'hystérésis. Ce cycle caractérise chaque matériau magnétique. De ce cycle (Figure IV-5), plusieurs informations peuvent être tirées dont les principales caractéristiques macroscopiques sont décrites brièvement ci-dessous.

- Partant d'un matériau magnétique non aimanté, son aimantation augmente progressivement sous l'effet du champ appliqué pour atteindre une valeur maximale de l'aimantation appelée aimantation à saturation notée  $M_s$ . Il s'agit de la courbe de première aimantation.
- Lorsqu'à partir de  $M_s$ , le champ est continument réduit, on observe que l'aimantation ne suit pas le même trajet que la courbe de première aimantation et qu'à champ nul, le matériau possède une aimantation résiduelle appelée aimantation rémanente,  $M_r$ . L'aimantation rémanente représente le flux maximal qu'un aimant est capable de produire dans les conditions d'un circuit fermé. En fonctionnement réel, les aimants permanents ne peuvent approcher ce point.
- Le champ coercitif,  $H_c$ , est le champ magnétique qui représente le point auquel l'aimant devient démagnétisé sous l'influence d'un champ magnétique extérieur.

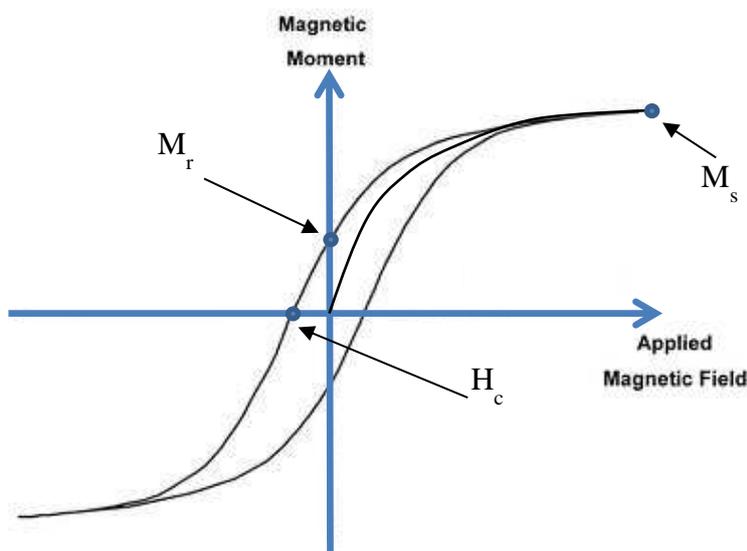


Figure IV-2 Un cycle d'hystérésis typique.

### IV.1.3 Processus de retournement de l'aimantation.

Deux modes de retournement de l'aimantation existent selon qu'il s'agit d'un matériau magnétique mono-domaine ou multi-domaines. Dans le premier cas, il s'agit d'un mode de retournement collectif des spins, tandis que dans le second cas, ce retournement s'opère par déplacement de parois de Bloch (Spaldin 2003 et O'Handley 2000).

Dans un matériau multi-domaines, l'application d'un champ magnétique extérieur va entraîner un retournement localisé de l'aimantation sur des sites privilégiés, appelés centres de nucléation. Ces sites se positionnent au niveau des défauts cristallins existant dans le matériau magnétique ou au niveau des parois. Il y a alors formation d'un domaine pour lequel l'aimantation est de sens opposé à l'aimantation du matériau. La propagation de ce domaine s'effectue via le déplacement des parois magnétiques : c'est la propagation (voir Figure I.28).

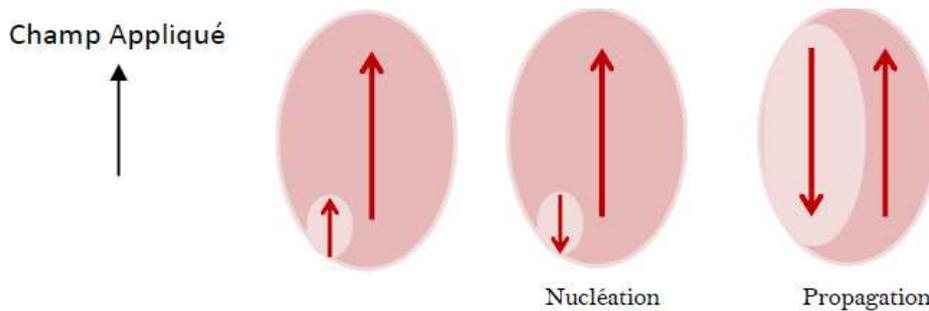


Figure IV-3 Représentation schématique de la nucléation et de la propagation dans un matériau magnétique multi-domaines.

Lorsque la dimension d'un matériau est fortement réduite, il y a une limite en dessous de laquelle les particules sont trop petites pour qu'une paroi de domaine se forme. Dans ce cas-là, les particules sont dans un état mono-domaine. Cette limite de taille est  $R_{coh}$  en dessous duquel le renversement de l'aimantation est cohérent.

Dans le cas de cylindres, la valeur de  $R_{coh}$  est donnée par (Skomski 2000):

$$R_{coh} = 3.65 l_{ex}$$

Où  $l_{ex}$  est la longueur d'échange qui est la longueur minimum nécessaire pour inverser la direction du moment magnétique. Elle est définie par :

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}$$

Où  $A$  est la constante d'échange qui est relié à l'interaction d'échange par :

$$A = \frac{S^2 a^2 J N'_v}{2}$$

Avec  $N'_v$  est le nombre de plus proches voisins,  $S$  est le spin électronique des atomes,  $a$  est la distance entre spins et  $J$  est l'interaction d'échange.

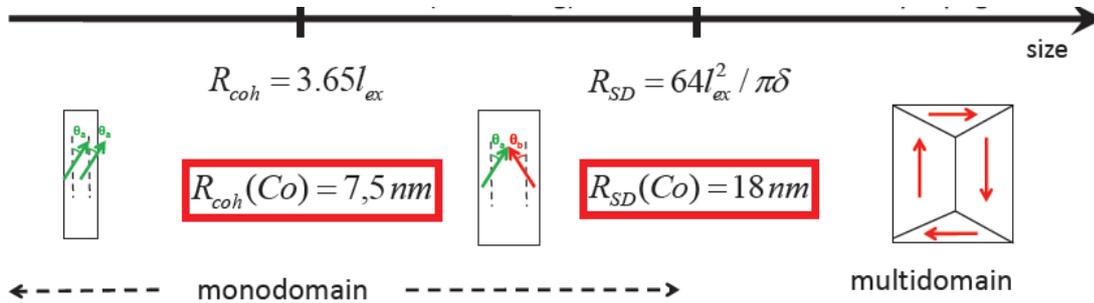


Figure IV-4 Modèle de retournement de l'aimantation pour des nanofils.  $R_{SD}$  est le rayon en dessous de lequel l'aimantation est monodomaine.  $R_{coh}$  est le rayon en dessous du lequel le renversement de l'aimantation est cohérent.

Le modèle de Stoner-Wohlfarth est le modèle le plus simple permettant de décrire le retournement collectif uniforme des spins dans une particule mono-domaine. Ce modèle de rotation cohérente établi par Stoner et Wohlfarth permet de décrire le retournement de l'aimantation d'une particule mono-domaine de forme ellipsoïdale. Ce modèle est basé sur un certain nombre d'hypothèses :

- ✓ L'aimantation est homogène au sein de la particule ce qui fait que l'interaction d'échange est constante et ne joue pas de rôle dans la minimisation de l'énergie magnétique totale. Elle ne sera donc pas prise en compte dans la suite.
- ✓ La température est supposée nulle.
- ✓ La particule est un ellipsoïde de révolution.
- ✓ Le grand axe de l'ellipsoïde correspond à une direction de facile aimantation.
- ✓ L'anisotropie est de nature volumique, l'anisotropie de surface est donc négligée.

L'équilibre du système met donc en jeu trois énergies : l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline, l'énergie dipolaire ou magnétostatique et l'énergie Zeeman de couplage avec le champ appliqué.

$$E_T = E_{MC} + E_{dip} + E_Z \quad \text{Équation IV-7}$$

Les conditions d'équilibre stable correspondent à la minimisation de l'énergie totale du système. En effectuant ce calcul pour différents angles  $\phi$  qui est l'angle entre l'axe

d'aimantation et la direction du champ appliqué, plusieurs cycles peuvent être tracés et sont représentés sur la Figure IV-5. Le retournement de l'aimantation est le plus difficilement obtenu lorsque le champ appliqué est parallèle au grand axe de l'ellipsoïde ( $\phi = 0$ ), c'est-à-dire suivant son axe de facile aimantation.

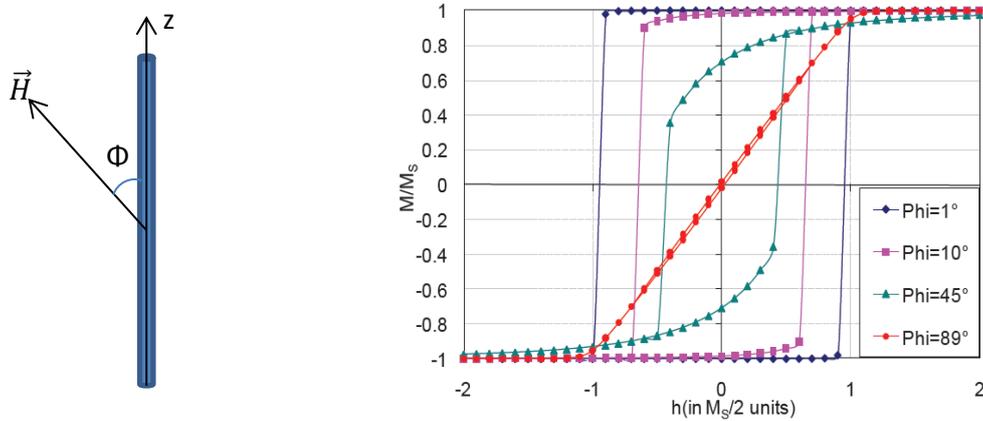


Figure IV-5 Cycles d'aimantation calculée dans le modèle de rotation cohérente de l'aimantation de Stoner-Wohlfarth pour différentes valeurs de l'angle  $\phi$  entre l'axe z et H (Maurer thèse).

Lorsque la particule est alignée suivant le champ magnétique ( $\phi = 0$ ), on montre, que pour un cylindre (un nanofil) infini, le champ coercitif  $H_C$  s'exprime selon (Maurer 2009):

$$H_C = H_{MC} + H_{Form} = \frac{2K_{eff}}{\mu_0 \cdot M_S} + \frac{M_S}{2}$$

$K_{eff}$  est la constante d'anisotropie effective. La contribution d'anisotropie magnéto-cristalline au champ coercitif est maximale et égale à  $\frac{2K_{eff}}{\mu_0 \cdot M_S}$  lorsque la particule est alignée suivant son grand axe avec le champ magnétique, tandis qu'elle est inférieure pour des valeurs de  $\phi$  différentes de 0.

## IV.2 Caractérisation de magnétométrie sur des échantillons nanocomposites alignés

Les caractérisations de magnétométrie sont essentielles pour les matériaux magnétiques. Dans notre cas de nanocomposite nanofils de Co/polymères, les cycles d'hystérésis ont été mesurés par VSM (Vibrating sample magnetometer).

La Figure IV-5 présente les cycles d'hystérésis attendus pour des mesures le long des directions différentes. Les cycles d'hystérésis peuvent être mesurés le long de la direction d'alignement des nanofils ( $O_x$ ), perpendiculairement aux sens des nanofils ( $O_y$ ) ou perpendiculairement à la surface de l'échantillon ( $O_z$ ). Dans le cas d'un échantillon isotrope la courbe est plutôt arrondie reflétant la distribution aléatoire des directions d'anisotropie. Dans le cas des nanofils alignés, une mesure avec le champ appliqué le long de l'axe des nanofils alignés donnera un cycle d'hystérésis plutôt carré avec une grande rémanence. Une mesure perpendiculaire aux sens des nanofils donne un cycle étroit avec une coercivité et une rémanence très faible. En particulier, meilleur est l'alignement, plus élevée est la valeur de la rémanence  $M_r$  suivant l'axe facile (Voir Figure IV-5).

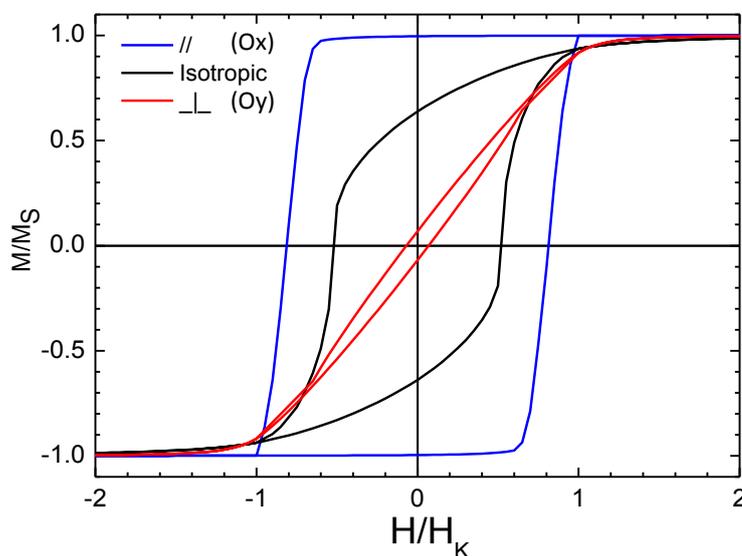


Figure IV-6 : Calcul dans le plan de cycles d'hystérésis d'un échantillon isotrope (noir) et d'un échantillon aligné (bleu, suivant l'axe facile ; rouge, suivant l'axe dur).

Durant ma thèse, les polymères PS et PVP sont les deux polymères principaux utilisés pour la fabrication de nanocomposites. Dans la suite je vais présenter les informations qui peuvent être obtenues à partir des mesures de magnétométrie sur les deux échantillons Co-PS-192K et Co-PVP-360K (Figure IV-7). En regardant les valeurs en détail, l'échantillon Co-PS-192K présente des propriétés légèrement meilleures que l'échantillon Co-PVP en termes de champ coercitif. Pour l'échantillon Co-PS-192K, nous obtenons  $\mu_0 H_c = 0.70T$ , tandis que pour l'échantillon Co-PVP-360K,  $\mu_0 H_c = 0.65T$ . D'autre part, l'échantillon Co-PS-192K,  $M_r/M_s=0.9$  alors que pour l'échantillon Co-PVP-360K,  $M_r/M_s=0.93$ . L'alignement est donc meilleur dans l'échantillon Co-PVP-360K.

Afin d'obtenir une interprétation des données d'aimantation plus quantitative, nous avons effectué une simulation des cycles d'hystérésis en utilisant le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW) pour une assemblée de nanofils avec une distribution angulaire. Plus précisément, nous avons supposé les distributions d'orientation angulaire suivantes: (i) la distribution de l'angle azimutal  $\phi$  entre l'axe des nanofils et la direction du champ d'alignement dans le plan de l'échantillon et (ii) la distribution de l'angle  $\theta$  entre l'axe des nanofils et le plan de l'échantillon. Notez que  $\theta$  défini ici est le complémentaire de l'angle polaire généralement utilisé en coordonnées sphériques. Des distributions gaussiennes avec des écarts standards  $\Delta\phi$  et  $\Delta\theta$  ont été utilisées. Les résultats sont présentés en lignes continues sur la Figure IV-7. L'accord est satisfaisant si on considère le modèle de Stoner-Wohlfarth est basé sur l'hypothèse de renversement par une rotation de l'aimantation homogène d'entités magnétiques qui n'interagissent pas. Dans notre cas il est probable qu'il existe des par des interactions dipolaires entre fils parce qu'ils forment des paquets (Maurer 2011). Par conséquent, les écarts des courbes simulées sont maximaux dans le quadrant de démagnétisation du cycle d'hystérésis où les retournements liés aux interactions entre les nanofils sont le plus susceptible de se produire. Les valeurs de  $\Delta\phi$  et  $\Delta\theta$  de l'échantillon Co-PS-192K sont identiques et de l'ordre de égales à  $20^\circ$ . Notez que ces valeurs sont conformes aux observations spatiales directes (voir Figure III-18). L'échantillon Co-PVP-360K est mieux aligné dans le plan ( $\Delta\phi = 14^\circ$ ), mais la valeur hors plan est similaire ( $\sim 20^\circ$ ). Une autre indication venant du modèle de Stoner-Wohlfarth est que la valeur du champ d'anisotropie nécessaire pour décrire les courbes d'axe facile ( $H_K(\text{par})$ ) est environ  $2/3$  de celle de la courbe d'axe dur ( $H_K(\text{per})$ ). En principe, ces deux valeurs devraient coïncider dans le modèle de Stoner-Wohlfarth idéal. Théoriquement, pour un nanofil de Co hexagonale avec un rapport d'aspect de 20 et son axe-c cristallographique le long de sa longueur, une valeur de  $H_K = 2.3 \text{ T}$  est attendue, dont  $1.56 \text{ T}$  dû à l'anisotropie de forme et le reste  $0.74 \text{ T}$  dû à l'anisotropie magnéto-cristalline. Cette valeur théorique est proche de celle obtenue dans les mesures perpendiculaire ( $H_K(\text{per})=1.8\text{T(PS)}$  et  $1.9\text{T(PVP)}$ ). Cela est dû au fait que pour les mesures suivant l'axe dur et pour des champs forts, les mécanismes de rotation réversible homogènes sont dominants. A l'inverse pour les mesures suivant l'axe facile, dans la gamme proche du point de renversement de l'aimantation, des mécanismes plus complexes et des sauts irréversibles peuvent se produire. En conclusion, le champ d'anisotropie réel est le mieux représenté par  $H_K(\text{per})$  tandis que l'écart entre  $H_K(\text{par})$  et  $H_K(\text{per})$  donne une mesure qualitative des mécanismes de renversement non homogènes. Comme  $H_K(\text{par})$  de PVP est

inférieur à  $H_k(\text{par})$  de PS, cela suggère que l'échantillon Co-PVP-360K qui est mieux aligné montre un écart plus grand au modèle de Stoner-Wohlfarth idéal et cela bien qu'il ait une anisotropie plus marquée ( $M_r$  plus élevé). De plus, on notera qu'il possède un champ coercitif plus faible. On observe donc une contradiction entre la corrélation "meilleur alignement" entraîne "meilleure coercivité". Une explication qui peut être avancée est qu'un meilleur alignement permet aux nanofils de devenir plus serrés, ce qui augmente les interactions dipolaires. Les progrès dans l'orientation et la séparation peuvent donc être contradictoires dans certaines situations et conduire à une dégradation des propriétés magnétiques. Cette hypothèse est supportée par les mesures de DXPA/DNPA qui montrent que l'échantillon Co-PVP-360K est effectivement localement mieux aligné que l'échantillon Co-PS-192K (Voir chapitre III.4).

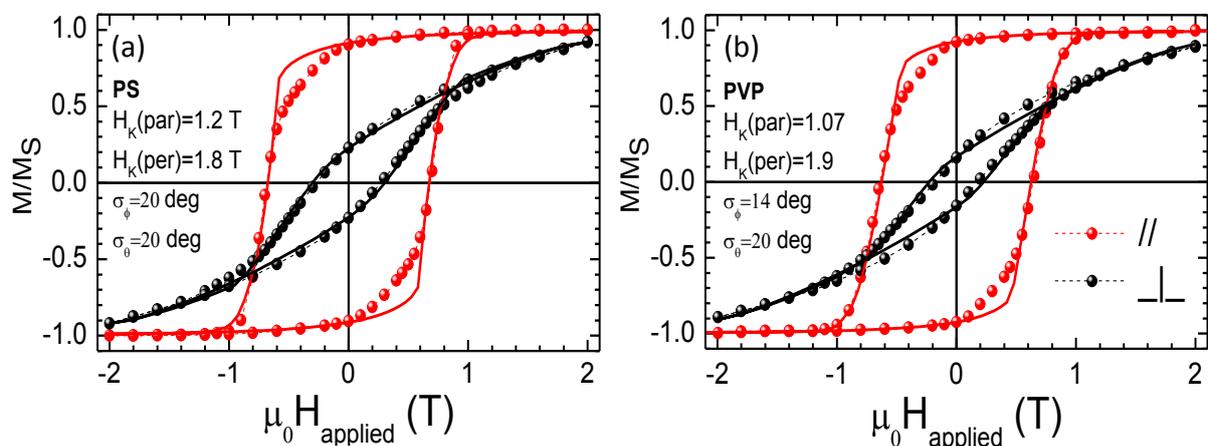


Figure IV-7 : Cycle d'hystérésis de nanofils de cobalt dispersés dans (a) PS-192k et (b) PVP-360k, alignés sous un champ de 0.6T.

### IV.3 Optimisation des propriétés magnétiques de nanofils de Co et de nanocomposites (Co/polymères)

#### IV.3.1 Effet de la matrice polymère

Comme présenté dans le chapitre II.2.3, j'ai essayé beaucoup de polymères et de copolymères pour stabiliser les nanofils de cobalt. Parmi eux, les matrices polymères retenues sont le polystyrène (PS), le poly (méthyl méthacrylate) (PMMA) et le poly (vinyl pyrrolidone) (PVP).

Le tableau IV-1 présente le champ coercitif et la rémanence mesurés sur des films de nanocomposites **isotropes** fabriqués avec trois types de polymères ayant des masses moléculaires différentes : PS-192K, PMMA-350K, et PVP-360k, -40k, -10k. Aucun effet évident n'est observé sur les valeurs de coercivité et le comportement est assez proche de l'échantillon de nanofils purs dans lequel aucun polymère n'a été ajouté (tels que les échantillons déposés sur une plaquette de Si). Ainsi, nous pouvons conclure qu'il n'y a pas eu d'interaction significative entre les nanofils et la matrice polymère. La valeur de la rémanence normalisée est comprise entre  $M_r/M_s = 0.5$  et  $M_r/M_s = 2/\pi$  qui correspondent à des distributions des axes des nanofils totalement aléatoires en 3D et dans un plan 2D respectivement. Ainsi, à partir de ces valeurs, l'écart angulaire  $\Delta\theta$  hors du plan de l'échantillon peut être calculé en supposant que la distribution des axes est complètement aléatoire dans le plan de l'échantillon, mais s'écarte de  $\pm \Delta\theta$  au-dessus et en-dessous du plan de l'échantillon. La dernière ligne du tableau IV-1 présente les valeurs des écarts  $\Delta\theta$ . Il peut être remarqué que les très longues chaînes (surtout PVP 360k et PMMA 350k) conduisent à une distribution aléatoire en 2D dans le plan contrairement aux chaînes courtes - ainsi que pour les nanofils purs (sans ajout de polymère) - qui ont une distribution intermédiaire, partiellement hors du plan de l'échantillon. Lorsque la masse moléculaire est réduite de 360 K à 10 K, on observe une augmentation mesurable du champ coercitif. Ceci suggère que lorsqu'un polymère à chaînes courtes est utilisé, il est capable d'enrober et de séparer les nanofils de cobalt. Lorsque les nanofils sont séparés physiquement (de quelques nm), les interactions dipolaires magnétiques sont réduites (Maurer 2011). Cela minimise les effets directs de champ dipolaire entre les fils et augmente ainsi le champ coercitif effectif (Voir discussion ci-avant). A l'inverse des chaînes longues conduisent probablement à de gros agrégats de nanofils alignés qui sont toutes 'à plat' et conduisent à une distribution en 2D dans le plan de film nanocomposite.

Polymère	Nanofils en poudres	PS 192k	PMMA 350k	PVP 360k	PVP 40k	PVP 10k
$\mu_0 H_c$ (T)	0.6	0.58	0.57	0.56	0.61	0.68
$M_r/M_s$	0.57	0.56	0.63	0.65	0.59	0.57
$\Delta\theta$ (deg)	27	31	8	0	22	27

Tableau IV-1 : Coercivité et rémanence de composites isotropes avec trois polymères différents.

### IV.3.2 Effet du champ magnétique appliqué pendant le séchage

J'ai étudié les effets de l'amplitude du champ magnétique appliqué lors du séchage des échantillons. Deux types d'échantillons ont été étudiés (i) des nanofils de cobalt stabilisés dans le chloroforme sans polymère ajouté déposés, sous la forme d'une couche fine sur des plaquettes de silicium après évaporation du chloroforme et (ii) des films de nanocomposites (nanofils de Co + PVP 40k).

Les couches de nanofils de cobalt déposées sur le Si peuvent être facilement caractérisées par MEB (Microscope électronique à balayage) (Figure IV-8). On peut constater qu'il n'y a pas d'alignement des nanofils pour un champ faible (0.04 T). L'alignement est à peine visible pour  $\mu_0 \cdot H_{\text{align}} = 0.1$  T, mais devient évident pour  $\mu_0 \cdot H_{\text{align}} = 0.2$  T et 0.4 T (Figure IV-8). Les résultats des mesures de magnétométrie sont résumés dans la Figure IV-9, où le champ coercitif et la rémanence sont tracés en fonction de  $H_{\text{align}}$ . L'alignement des nanofils dans la matrice polymère peut être évalué en mesurant la valeur de  $S = M_R/M_S$ . Pour un assemblage idéalement parallèle, une valeur de S est habituellement proche de 1 alors qu'il baisse de 0.5 pour une distribution 3D totalement désorientée. La valeur de  $S_{\text{easy}}$  mesurée le long de la direction d'alignement augmente avec le niveau de l'alignement tandis qu'en même temps la valeur de  $S_{\text{hard}}$  ( $M_R/M_S$ ) obtenue par la mesure le long de l'axe dure diminue. Le ratio  $S_{\text{easy}}/S_{\text{hard}}$  donne un facteur de mérite de l'anisotropie des propriétés magnétiques obtenues par l'alignement. On peut noter que, même si l'image MEB ne montre aucun alignement évident pour l'échantillon  $\mu_0 \cdot H_{\text{align}} = 0.04$ T, une anisotropie mesurable ( $S_{\text{easy}} / S_{\text{hard}} = 1.6$ ) est néanmoins observée (Figure IV-9). L'anisotropie augmente presque linéairement en fonction de  $H_{\text{align}}$  et atteint un ratio  $S_{\text{easy}} / S_{\text{hard}} = 3$  à  $\mu_0 \cdot H_{\text{align}} = 0.4$ T. Les champs coercitifs suivent la même tendance en fonction du champ d'alignement (Figure IV-9(a)). L'évolution du champ coercitif suivant l'axe facile n'est toutefois pas spectaculaire (augmentation de 0.52 à 0.55 T seulement).

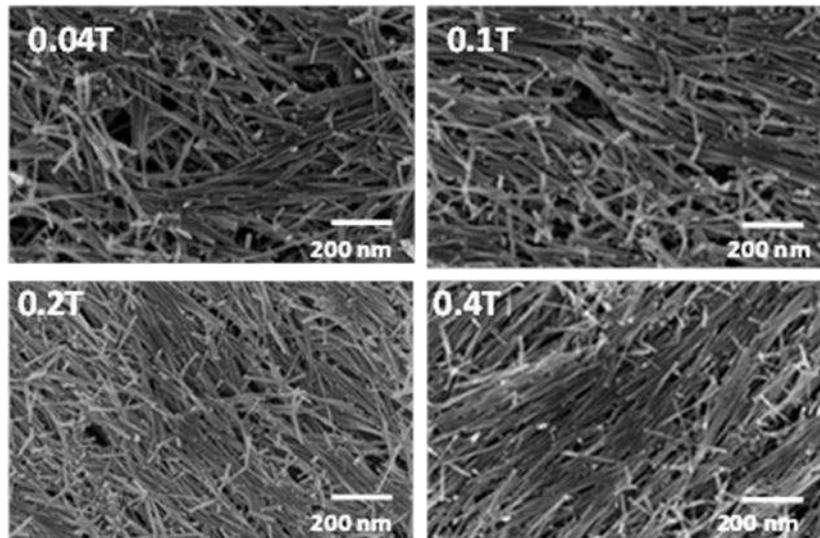


Figure IV-8 : Images MEB de nanofils de cobalt séché sur une plaquette de silicium sous différents champs magnétiques.

Le film de nanocomposite Co-PVP-40K n'a pas pu être caractérisé par MEB en raison d'un mauvais contraste entre Co et polymère. La magnétométrie peut néanmoins être utilisée pour suivre l'évolution de l'anisotropie. Le ratio  $S_{\text{easy}}/S_{\text{hard}}$  évolue de 2.2 à 4.25 pour un champ d'alignement croissant de 0.2 à 0.8 T. Étonnamment, le champ coercitif  $H_c$  diminue de 0.52T à 0.45T lorsque le champ d'alignement augmente de 0.2 à 0.8 T (Figure IV-9).

En conclusion, nous pouvons dire que les champs d'alignement d'une fraction de Tesla devraient être appliqués afin de maximiser l'anisotropie. Toutefois, le niveau d'anisotropie n'est pas directement relié au champ coercitif (Voir la section précédente). Il est probable que le champ magnétique appliqué modifie l'amas des fils. Sous grands champs de séchage, de gros amas de nanofils sont formés. Cela augmente les interactions dipolaires et réduit par conséquent le champ coercitif. Dans le cas des fils déposés sur un substrat en Si le processus de séchage est plus rapide et la formation des gros amas est limitée.

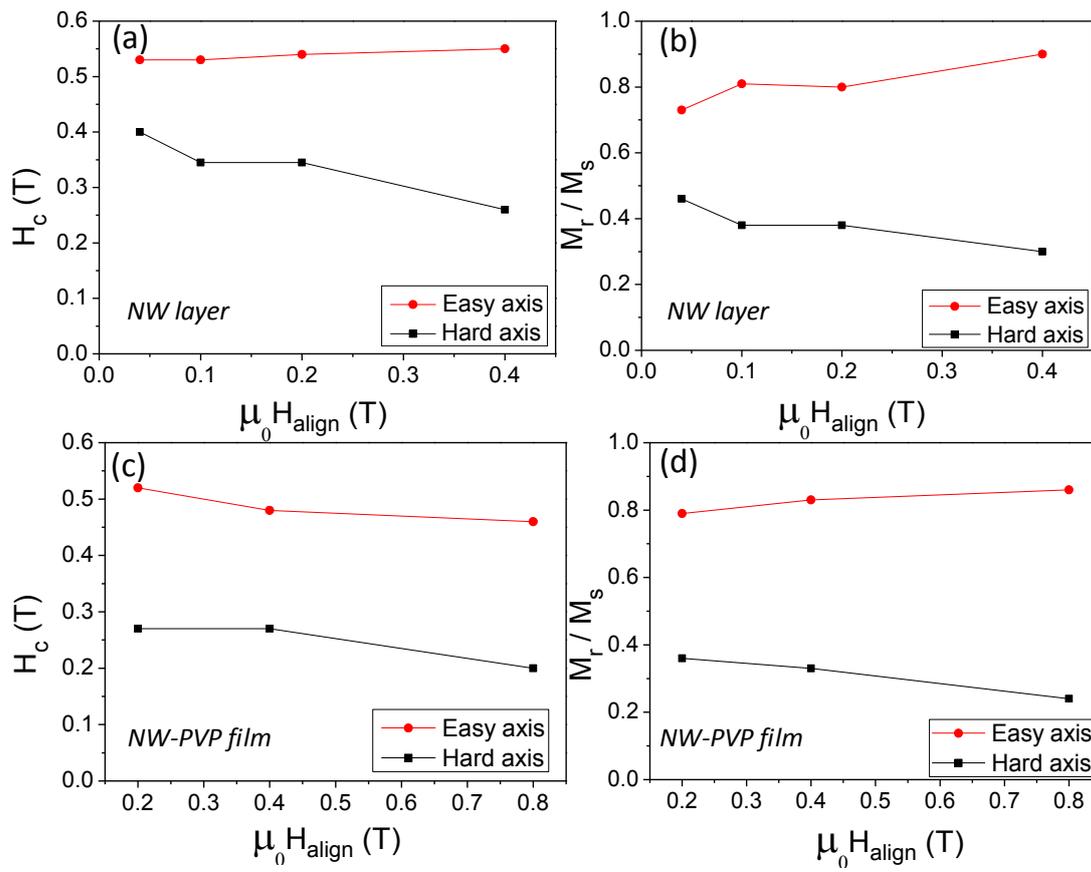


Figure IV-9 : Coercivité et rémanence de nanofils de cobalt dispersés sur un substrat de Si (a, b) et mélangés avec du PVP 40k (c, d) séchés sous champ magnétique.

### IV.3.3 Effet de vieillissement

Afin de suivre l'évolution des propriétés magnétiques des nanocomposites sur des temps longs, les champs coercitifs et les rémanences des mêmes échantillons ont été remesurés après 9 mois.

Les échantillons sont conservés dans une boîte plastique mais ne sont pas isolée de l'air. Au bout de 9 mois, il n'y a aucun changement observable sur les échantillons de Co-PS-192k (Figure IV-10 (a,c)). Néanmoins, les échantillons de Co-PVP-40k sont un peu collés à cause de l'absorption de l'eau de l'air. De plus, ils sont plus souples et moins fragile par rapport à ceux de début. Au niveau des propriétés magnétiques, les cycles d'hystérésis sont présentés dans la Figure IV-10 et les valeurs de  $H_c$  et  $M_r$  sont résumées dans le Figure IV-11 et Figure IV-12. Pour les échantillons Co-PS-192k, il y a très peu de changement. Le champ coercitif et la rémanence sont très légèrement diminués dans les deux directions faciles et dures. A

l'inverse, il y a des grosses pertes de champ coercitif et de rémanence sur les échantillons Co-PVP-40k. Suivant l'axe facile, le champ coercitif chute de 0.49 T à 0.29 T et la rémanence chute de 0.83 à 0.53. Suivant l'axe dur, le champ coercitif est aussi diminué.

Au vu du résultat, il semble qu'il y ait une oxydation des nanofils de cobalt dans les échantillons Co-PVP-40k en raison d'une absorption de l'eau de l'air. Au fil du temps, les nanofils s'oxydent ce qui entraîne une chute de propriété magnétique. Par contre, le polystyrène hydrophobe protège et évite l'oxydation des nanofils.

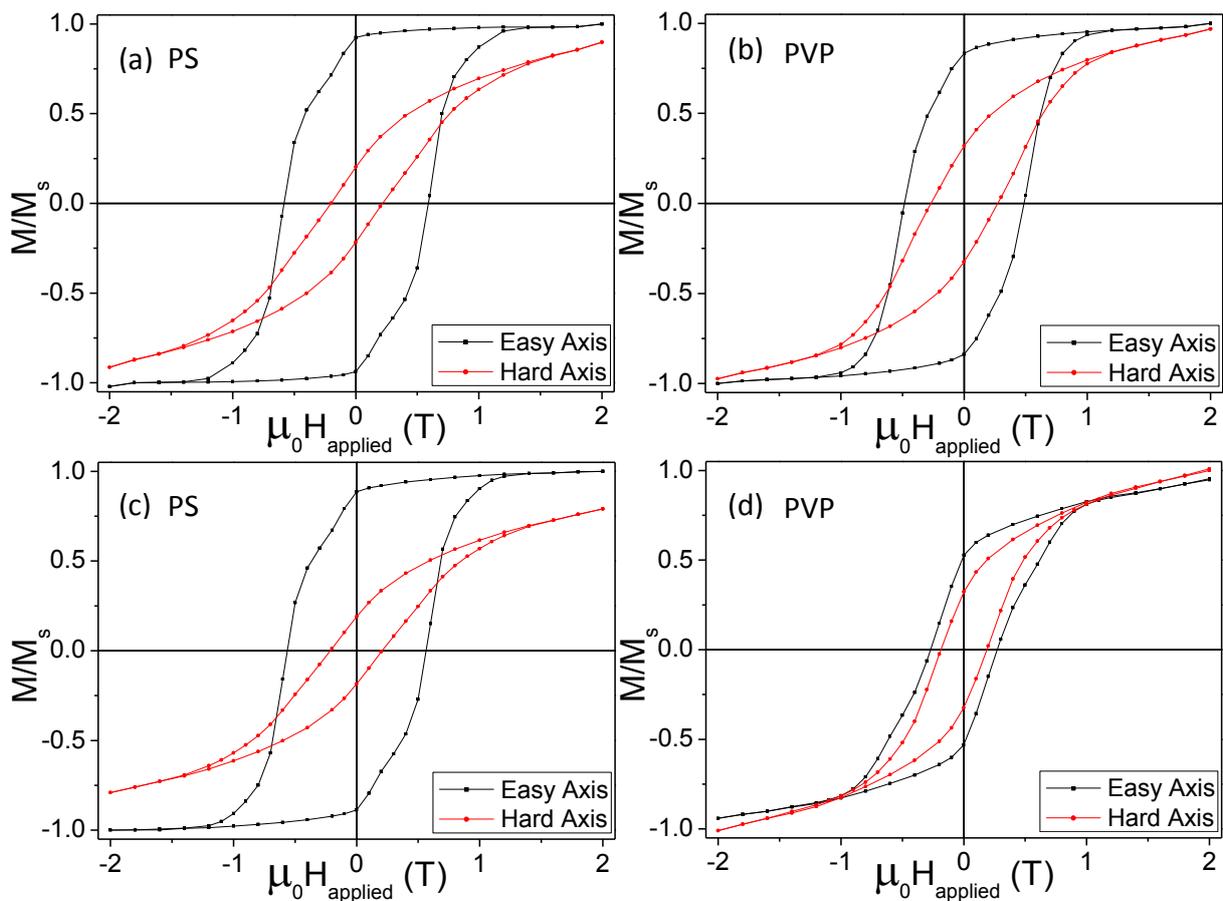


Figure IV-10 : coercivité et rémanence des nanofils de cobalt dispersés dans PS-192k (a, c) et PVP-40k (b, d) séchés sous champ magnétique à 0.4T. (c) et (d) sont les résultats après 9 mois par rapport aux résultats de (a) et (b).

Co+PS-192k	$\mu_0 H_{c, facile}$ (T)	$\mu_0 H_{c, dur}$ (T)	$M/M_{s, facile}$	$M/M_{s, dur}$
Début	0.57	0.20	0.92	0.20
Après 9 mois	0.56	0.21	0.89	0.19

Figure IV-11 : Les valeurs de  $H_c$  et rémanence (début et 9 mois après) de nanofils de cobalt dispersés dans PS-192k séchés sous un champ magnétique de 0.4T.

Co-PVP-40k	$\mu_0 H_{c, facile}$ (T)	$\mu_0 H_{c, dur}$ (T)	M/M <sub>s, facile</sub>	M/M <sub>s, dur</sub>
Début	0.49	0.27	0.83	0.32
Après 9 mois	0.27	0.19	0.53	0.32

Figure IV-12 : Les valeurs de  $H_c$  et rémanence (début et 9 mois après) de nanofils de cobalt dispersés dans PVP 40k séchés sous un champ magnétique de 0.4T.

Une perte des propriétés magnétiques des aimants permanents au fil du temps est inacceptable. Une solution simple est d'embrober une couche de polymère hydrophobe sur l'extérieur de nanocomposites.

## IV.4 Performances potentielles d'aimants permanents à base de nanocomposites (nanofils de Co/polymères)

### IV.4.1 B-H cycle

La performance d'un aimant permanent est donnée par l'énergie maximale qu'il peut stocker. Cette énergie peut être déduite du cycle B-H (voir Figure IV-13). B est reliée au champ appliqué H et à l'aimantation par la relation:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{Équation IV-8}$$

Le cycle B-H est donc obtenu directement à partir du cycle d'hystérésis M(H) en traçant (M(H)+H) (Voir Figure IV-13). Le deuxième quadrant de la courbe (B-H), généralement appelé le «quadrant de démagnétisation», correspond aux conditions dans lesquelles les aimants permanents sont utilisés dans la pratique.

Les trois caractéristiques les plus importantes de ce cycle B-H sont la rémanence  $B_r$ , le champ coercitif  $H_c$  et le point où le produit de B et H est maximum  $(BH)_{max}$ . Le  $(BH)_{max}$  représente la performance d'un aimant permanent. Plus le  $(BH)_{max}$  est élevé, plus l'énergie magnétique par unité de volume est grande. Pour une application donnée, le volume d'aimants nécessaire sera plus faible.

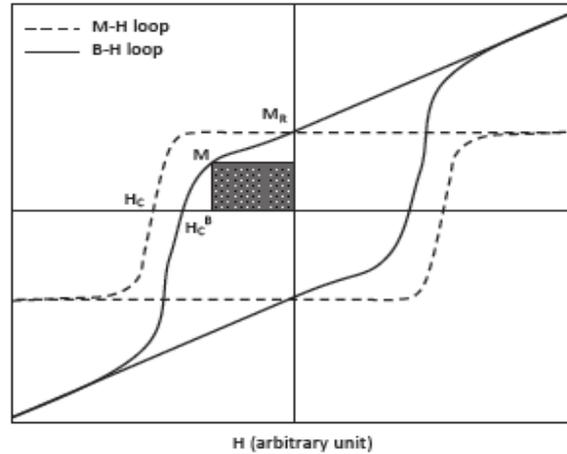


Figure IV-13 : Le produit énergétique d'un matériau magnétique dur est défini comme le plus grand rectangle dans le deuxième quadrant du cycle (B-H).

#### IV.4.2 Effet de la densité volumique de nanofils sur $(BH)_{max}$ / simulations micro-magnétiques

Le  $(BH)_{max}$  d'un matériau magnétique dépend fortement de la forme de la courbe d'hystérésis dans le quadrant de démagnétisation. Dans le meilleur cas d'un cycle  $M(H)$  parfaitement rectangulaire, un champ coercitif intrinsèque  $H_c > M_R/2$  est nécessaire pour pouvoir atteindre la valeur maximale potentielle  $(BH)_{max} = \mu_0(M_R/2)^2$ , où  $M_R$  est l'aimantation rémanente. Dans le cas contraire  $H_c < M_R/2$ ,  $(BH)_{max} = \mu_0(M_R - H_c)H_c$ . Pour une assemblée de nanofils avec une fraction volumique  $p$  et un angle de désalignement moyen  $\Psi$ , la rémanence est  $M_R = pM_S \cos \Psi$ . Pour maximiser  $(BH)_{max}$ , il est donc souhaitable que  $p$  soit élevée et que  $\Psi$  soit faible. Un bon alignement des nanofils conduit par ailleurs à des champs coercitifs élevés. L'alignement est une question clé pour atteindre de hautes performances pour des aimants basés sur l'anisotropie de forme. En outre, une densité de nanofils élevée ne peut être atteinte que pour des nanofils alignés. Cependant, il faut tenir compte de la diminution de la coercivité en fonction de  $p$  provenant des effets d'interactions dipolaires et de champ démagnétisant. Si ces restrictions n'existaient pas, la recette pour faire un aimant avec les meilleures performances serait tout simplement de produire un matériau avec la densité la plus élevée possible. Lors des premiers efforts pour créer des aimants permanents par compaction de particules allongées (Luborsky 1961), il a été constaté qu'il y a une perte de champ coercitif avec la densité et

cela conduit à obtenir un produit énergétique maximal avec une densité de particules intermédiaire.

En utilisant des modélisations micro-magnétiques, I. Panagiotopoulos (Panagiotopoulos 2013b) a calculé la dépendance du champ coercitif en fonction de la densité  $p$  (Figure IV-14).

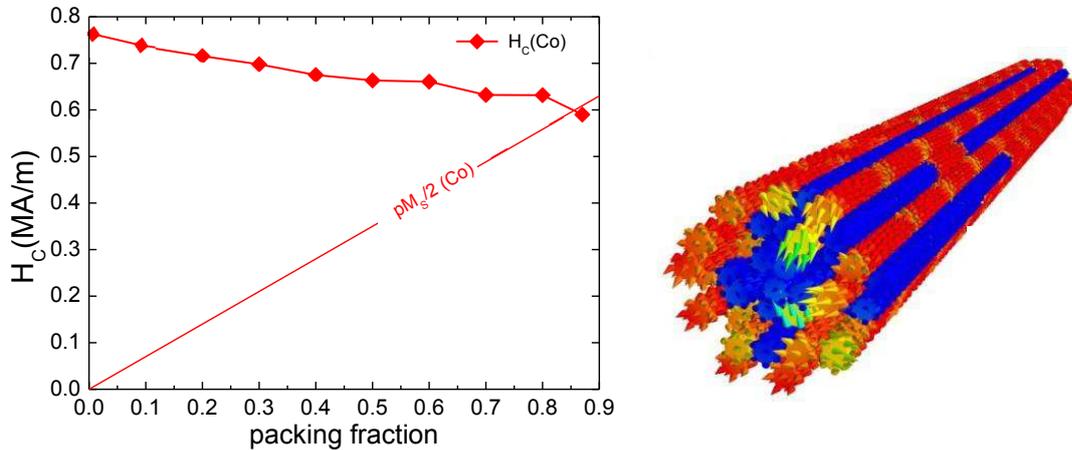


Figure IV-14 : (a) Le champ coercitif ( $H_c$ ) pour les paquets de nanofils de cobalt calculés par simulations micro-magnétiques. Les intersections avec la densité  $p \cdot M_s / 2$  montrent les densités critiques au-dessus desquelles le  $(BH)_{max}$  est limité par  $H_c$ . (b) Un agrégat de 407 nanofils de cobalt (23 faisceaux de 9 nanofils)

Les résultats des simulations pour les agrégats de nanofils de cobalt sont résumés dans la Figure IV-14(a). Le champ coercitif  $H_c$  est tracé en fonction de la densité  $p$ .

Un exemple de courbe de démagnétisation calculée est présenté sur la Figure IV-15 pour un agrégat de 209 nanofils de cobalt avec  $p = 0.70$ . La courbe d'hystérésis d'un nanofil isolé est aussi présentée en comparaison. Le  $H_c$  dépasse la valeur de  $M_s/2=488$  kA/m nécessaires pour profiter pleinement de la rémanence  $B_r=1.22$ T. Le  $(BH)_{max}$  pour cet agrégat de nanofils est estimé à  $300$  kJ/m<sup>3</sup>.

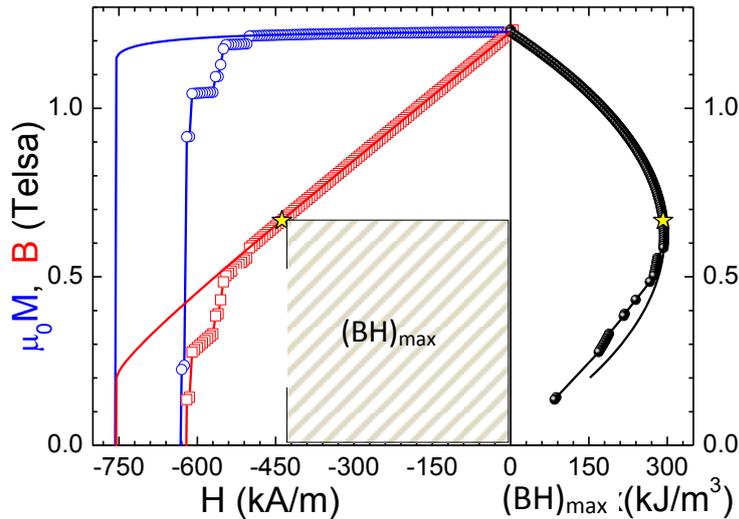


Figure IV-15 : Courbes d'aimantation  $M(H)$  (courbes bleues ouvertes),  $B(H)$  (courbes rouges ouvertes) dans le deuxième quadrant  $H < 0, M > 0$  et  $(BH)_{max}$  (courbes noires) pour un agrégat de 207 nanofils Co avec  $p = 0.70$ . Les lignes pleines représentent le cas d'un nanofil isolé. Les lignes avec les points représentent l'agrégat de nanofils. Le point où le produit énergétique maximal obtenu pour est indiquée par une étoile.

#### IV.4.3 Performance des nanocomposites (Co/polymères) et comparaison avec les aimants sur le marché

Afin d'évaluer les performances de nos nanocomposites magnétiques, il est nécessaire de connaître la densité des agrégats de nanofils. La Figure IV-16 présente des images de MET de l'échantillon Co-PS-192k. Nous pouvons obtenir les coupes transversales des agrégats des nanofils. Une estimation approximative donne une densité  $p=0.7$  à l'intérieur des agrégats de nanofil (identique à la valeur utilisée pour les simulations de la Figure IV-15).

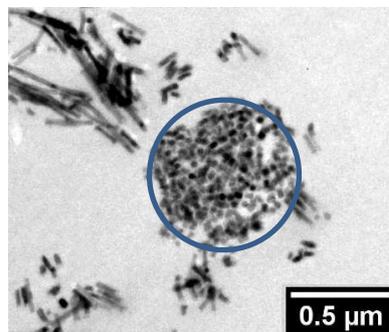


Figure IV-16 : Image MET d'agrégats de nanofils de cobalt dispersés dans le PS-192K (1% en volume).

Les meilleures de propriétés magnétiques que nous avons obtenues sont présentées sur la Figure IV-17(a). Cet échantillon est un film de nanocomposite Co-PS-192k, avec 3% de nanofils de cobalt en volume. En utilisant une valeur de la rémanence  $M_s$  et une densité  $\rho=0.7$ , le champ coercitif intrinsèque  $H_{c,i}$  est de 600 kA/m et le champ  $H_{c,B}=470$  kA/m.  $(BH)_{max}$  de l'échantillon est environ  $160\text{kJ/m}^3$ . Une comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales est présentée dans le tableau IV-4. Le champ coercitif expérimental est très proches des valeurs simulées. Les propriétés magnétiques intrinsèques sont celles qui sont déterminés par la structure du cristal et de la composition du matériau, et, idéalement, sont insensibles à la microstructure du matériau. Cependant, le cycle  $M(H)$  n'est pas aussi carré que la simulation ce qui conduit à une réduction significative de  $H_{c,B}$  par rapport à  $H_{c,i}$ . Cet effet conduit à une diminution de  $(BH)_{max}$ . Dans la simulation, l'angle de désalignement est  $5^\circ$ , mais dans le cas réel, cet angle est probablement plus grand. Cet alignement imparfait est une de cause possible de l'arrondissement de la courbe  $M(H)$ . Certains nanofils en forme d'étoile (Figure IV-19) sont une autre cause possible puisqu'ils ne peuvent pas être alignés. Ces nanofils "défectueux" ne peuvent pas être enlevés pendant la fabrication du nanocomposite.

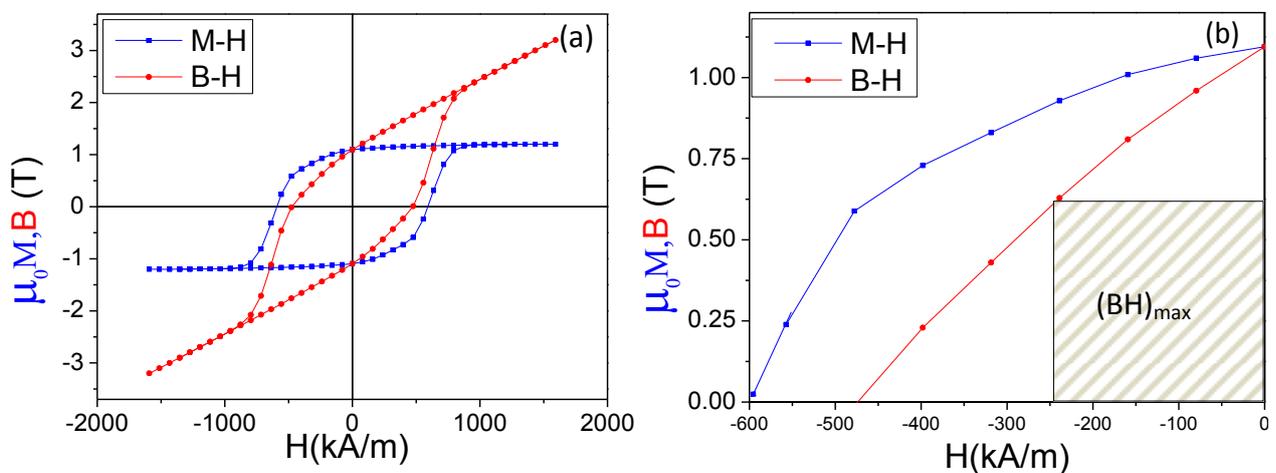


Figure IV-17 : (a) Cycle d'hystérésis  $M(H)$  et  $B(H)$  de l'échantillon Co-PS-192K, 3% en volume, mesuré dans le sens facile. (b) Les courbes de démagnétisation et  $(BH)_{max}$

	$H_{c(\text{intrinsèque})}$ (kA/m)	$H_{c,B}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
Simulation	630	620	300
Mesure	590	470	160

Figure IV-18 Comparaison entre les valeurs par les simulations et les valeurs par les mesures.

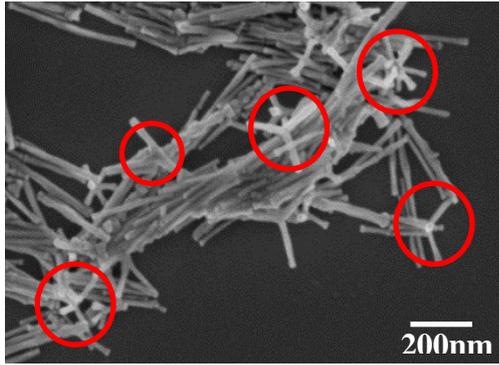


Figure IV-19 : Nanofils en forme d'étoile

Bien que le  $(BH)_{\max}$  de notre film de nanocomposite magnétique n'est pas aussi élevé que celui de la simulation,  $160 \text{ kJ/m}^3$  est une valeur honorable pour un aimant permanent. Comme présenté dans le chapitre I, cette valeur est juste au-dessous des aimants de NdFeB et SmCo ( $470 \text{ kJ/m}^3$  et  $250 \text{ kJ/m}^3$ ), beaucoup plus élevé que l'AlNiCo et les ferrites ( $100 \text{ kJ/m}^3$  et  $50 \text{ kJ/m}^3$ ). Comme présenté sur la Figure IV-20, ils peuvent combler une zone entre les aimants comme SmCo et AlNiCo. Même si les aimants à base de terres rares ont des coercivités plus élevées, mais ils ont des performances faibles à haute température ( $120^\circ\text{C}$  sur la Figure IV-20), tandis que les AlNiCo présentent une coercivité beaucoup plus faibles dans toute la gamme de température d'intérêt. Par contre, les nanofils de cobalt à haute température présentent une bonne stabilité jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  (Ait-Atmane 2013) comme requis par exemple dans les applications automobiles tandis que les aimants NdFeB ne peuvent être utilisés que si du Dy est ajouté et le prix du Dy est très élevé. Dans le cas des nanocomposites, la température de fonctionnement est limitée à  $130^\circ\text{C}$  en raison de la température de transition vitreuse des matrices polymère ( $\sim 170^\circ\text{C}$ .)

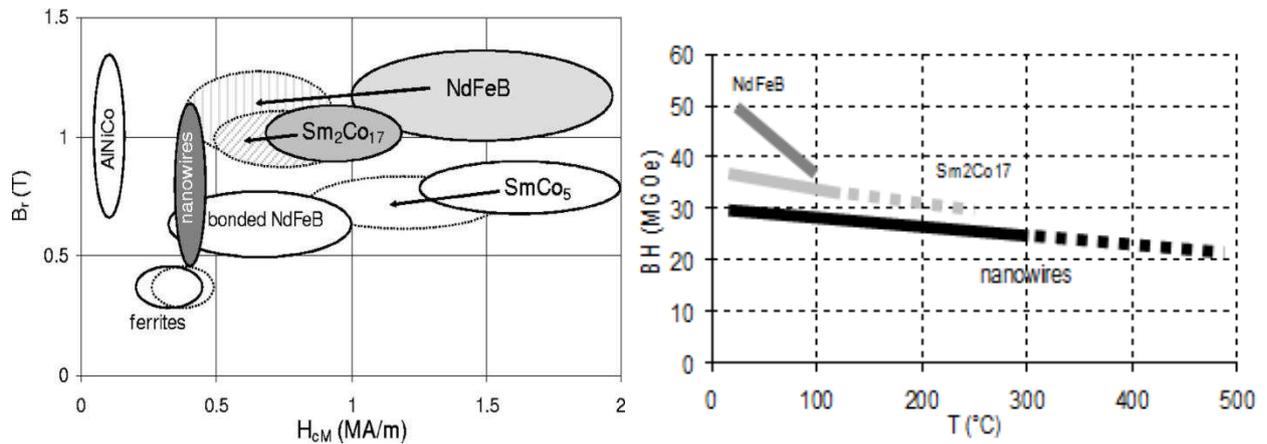


Figure IV-20 : La rémanence et le champ coercitif pour les matériaux aimants permanents habituels à 20 °C. Les valeurs à 120 °C sont indiquées pour des surfaces en hachurées. Les nanofils de cobalt, l'AlNiCo et les ferrites sont moins sensibles à la température contrairement aux aimants à base de terres rares.

L'évaluation du  $(BH)_{max}$  a été faite dans le cas d'agrégats isolés. Il est nécessaire de confirmer ces résultats par la fabrication d'aimant en volume avec  $p=0.7$ . Cette étape a pour le moment été limitée par la faible quantité de nanofils synthétisés par batch (500mg).

## IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons quantifié les propriétés magnétiques et les performances de nanocomposites magnétique (Co/polymères).

Afin d'optimiser les propriétés magnétiques, le champ le plus grand possible doit être appliqué pendant le séchage. Les gradients du champ, cependant, doivent être minimisés pour obtenir un matériau homogène. La petite masse moléculaire de polymères à chaînes courtes permettre d'obtenir de meilleures propriétés magnétiques macroscopiques en conduisant à une meilleure séparation des nanofils (moins d'agrégations, une meilleure dispersion). Cela minimise les interactions dipolaires magnétiques locales entre les différents fils et offre de meilleures propriétés magnétiques. Dans le cas des matériaux anisotropes, les nanocomposites mieux alignés ne conduisent pas aux propriétés magnétiques optimales notamment en termes de champ coercitif. Cela peut aussi être interprété par l'augmentation des interactions dipolaires magnétiques entre les fils qui sont en contact étroit lorsqu'ils sont

parfaitement alignés. Il faut donc trouver un optimum entre la qualité de la dispersion, le degré d'alignement et les propriétés magnétiques dans les composites.

Nos observations expérimentales sont actuellement modélisées à l'aide de simulations micro-magnétiques de comprendre le rôle exact de relation entre l'alignement des fils et les propriétés magnétiques. La meilleure coercivité atteinte est 0.75 T, avec une rémanence  $M_r/M_s$  de 0.92. En supposant une fraction volumique  $p$  de Co de 70 %, le produit énergétique maximal  $(BH)_{\max}$  est  $160 \text{ kJ/m}^3$  qui est dans la gamme des meilleurs aimants SmCo ( $(BH)_{\max} \sim 120\text{-}200 \text{ kJ/m}^3$ ). Ce n'est pas encore compétitif avec les meilleurs aimants NdFeB ( $(BH)_{\max} \sim 440 \text{ kJ/m}^3$ ). Toutefois, les nanofils de cobalt pourraient présenter un intérêt pour les applications à haute température (au-dessus de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Ait-Atmane 2013) comme par exemple dans les applications automobiles tandis que les aimants NdFeB ne peuvent être utilisés que si du Dy est ajouté (qui est très cher).

## V Magnétisme à l'échelle nanométrique

Ce chapitre est dédié au magnétisme à l'échelle nanométrique. Dans la première partie de ce chapitre, les interactions de nanofils de cobalt ont été quantifiées à partir de mesures magnétiques macroscopiques via les graphes de Henkel. Dans une deuxième partie, le renversement de l'aimantation de nanofils de cobalt a été étudié par DNPA polarisée.

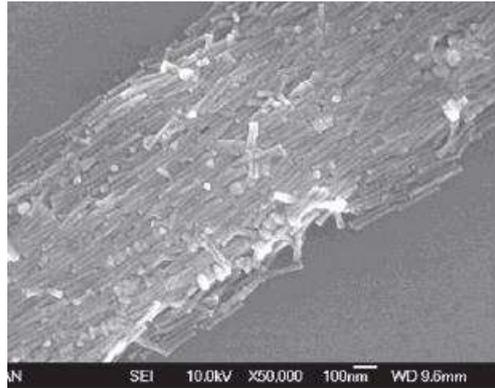


Figure V-1 Images de MET de nanofils de Co alignés déposés sur un substrat de Si (Maurer 2009).

### V.1 Quantification des interactions de nanofils à partir de mesures magnétiques macroscopiques : Henkel Plots

L'une des questions clés pour l'optimisation des propriétés magnétiques est de comprendre et de maîtriser les interactions entre les particules car elles décident des propriétés finales des matériaux. Les courbes de Henkel (Spratt 1988) sont largement utilisées par les chercheurs pour la caractérisation magnétique des interactions dans les milieux particuliers. Dans ce chapitre, j'ai effectué des mesures de courbes de Henkel dans lesquelles IRM (Isothermal Remanent Magnetization)  $I_R(H)$  et DCD (Direct Current Demagnetisation)  $I_D(H)$  sont comparées. Les interactions entre les nanofils en paquets sont discutées à l'aide de simulations micro-magnétiques dans diverses configurations géométriques.

#### V.1.1 Démagnétisation, IRM, DCD

##### V.1.1.1 Démagnétisation

Avant d'effectuer des mesures d'IRM, les échantillons doivent être démagnétisés. La démagnétisation est définie comme la réduction de l'aimantation rémanente à zéro au sein

d'un matériau. La démagnétisation peut être effectuée par plusieurs méthodes. Le chauffage de l'échantillon au-dessus du point de Curie provoque la perte des propriétés ferromagnétiques. Dans la plupart des cas, cependant, cette méthode de démagnétisation ne peut pas être utilisée, car le chauffage peut modifier les propriétés mécaniques et les autres propriétés du matériau. Dans notre cas un chauffage au-dessus de  $T_c(\text{Co})=1115^\circ\text{C}$  détruirait les nanofils.

Une autre technique largement utilisée pour la démagnétisation, appelée démagnétisation AC (Alternating Current) consiste à soumettre l'échantillon à un champ magnétique alternatif dont l'amplitude décroît doucement vers zéro. Dans notre cas, puisque la température de Curie du cobalt est très élevée ( $T_c(\text{Co})=1115^\circ\text{C}$ ), les échantillons ont été démagnétisés par cette procédure de démagnétisation AC. Les échantillons ont d'abord été saturés sous un champ de 1.5T. Puis le champ a été géométriquement réduit de 10% à chaque période. Cette procédure de démagnétisation a été réalisée de manière quasi-statique en raison des champs élevés appliqués. L'aimantation rémanente après la procédure variait entre 0 et 5%.

#### V.1.1.2 IRM, DCD et $\Delta M$

La mesure d'IRM commence à partir d'un état démagnétisé. Un champ magnétique est appliqué, puis il est réduit à zéro et l'aimantation rémanente est mesurée. Cette mesure est effectuée à nouveau avec une augmentation de  $\Delta H$  du champ magnétique. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la rémanence à saturation soit atteinte. La représentation graphique des données de rémanence mesurées en fonction du champ magnétique appliqué donne la courbe IRM. Par comparaison, la mesure DCD commence à partir de l'état saturé en champ négatif. Une procédure similaire à la mesure d'IRM est alors utilisée (Jiles 1986).

La courbe  $\Delta M$  est donnée à partir des courbes IRM et DCD par l'Équation V-2 :

$$\Delta M = 2I_R(H) - I_D(H) - 1 \quad \text{Équation V-1}$$

Ici,  $I_R(H)$  est le moment magnétique sur la courbe d'IRM tandis que  $I_D(H)$  est le moment magnétique sur la courbe de DCD pour la valeur du champ appliqué H.

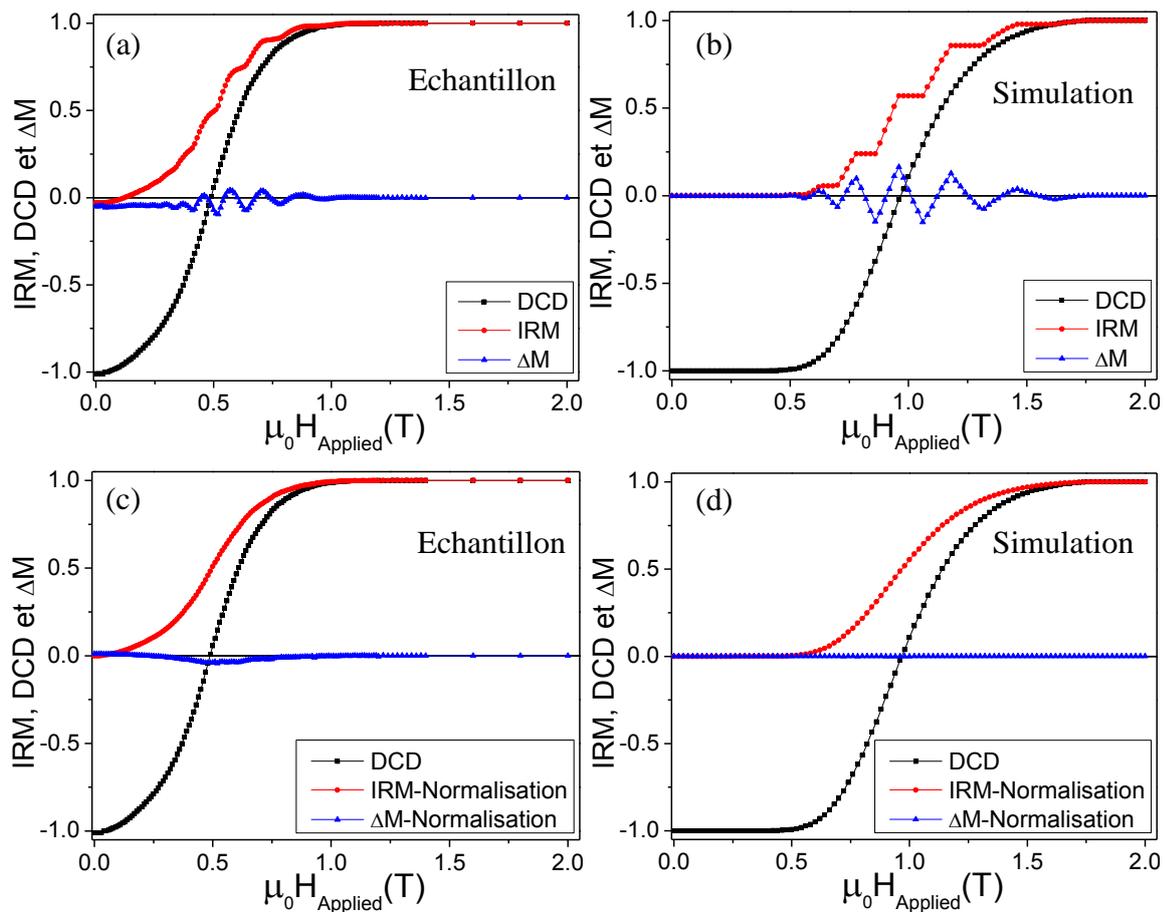


Figure V-2 : Présentation des courbes IRM, DCD et  $\Delta M$  par (a) mesure de l'échantillon, IRM non traitée, (b) simulation micro-magnétique IRM (c) mesure de l'échantillon, IRM lissée, (d) simulation micro-magnétique IRM avec démagnétisation parfaite.

En général, l'IRM et le DCD sont les courbes continues et lisses. Mais dans notre cas (Voir la Figure V-2(a)), plusieurs bosses apparaissent sur la courbe d'IRM. Cet effet conduit à des oscillations sur la courbe  $\Delta M$  où les positions de pics sont correspondent aux bosses sur la courbe IRM (Figure V-2 (a)). Par contre, aucune oscillation n'est observée sur la courbe DCD. Une seule différence pour la procédure d'IRM et du DCD est leur état de départ. La mesure d'IRM commence d'un état démagnétisé alors que le processus de DCD commence d'un état saturé. Donc la procédure de démagnétisation (Démagnétisation AC) est probablement la cause de ces oscillations. Une simulation micro-magnétique réalisée par I. Panagiotopoulos prouve cette hypothèse. La Figure V-2 (b) présente les courbes IRM, DCD et  $\Delta M$  par simulation. Comme pour le processus expérimental de démagnétisation AC, une réduction de 10% du champ magnétique a été simulée pendant la démagnétisation. Plusieurs oscillations se produisent alors sur la courbe d'IRM (Figure V-2(b)). Cependant, si l'incrément de champ magnétique était très petit, une démagnétisation parfaite serait obtenue. Les

oscillations sur la courbe IRM disparaissent (Figure V-2(d)). A priori expérimentalement, on pourrait réduire l'incrément de champ à une très petite valeur (par exemple, 0.1%) pour obtenir une courbe d'IRM lisse, mais la durée expérimentale de démagnétisation serait de quelques jours. Afin de mieux étudier les interactions des nanofils, nous avons lissé les courbes d'IRM. La Figure V-2(c) présente la courbe IRM après normalisation et lissage. Aucune oscillation n'est plus observée sur la courbe IRM. Dans ce chapitre, toutes les courbes d'IRM sont lissées.

### V.1.2 Interprétation des mesures de $\Delta M$

Pour un ensemble d'objets magnétiques sans interactions dont chacun se caractérise par son champ de renversement individuel, l'IRM et la DCD, normalisées à la rémanence à saturation, sont donnés par:

$$I_R(H) = \int_0^H SFD(x)dx, \quad I_D(H) = -1 + 2 \int_0^H SFD(x)dx \quad \text{Équation V-2}$$

Où  $SFD$  est la fonction de distribution du champ de renversement (*Switching Field Distribution*). Pour des particules sans interaction, on obtient  $I_D(H) = -1 + 2I_R(H)$  avec:

$$SFD(H) = \frac{d}{dH} I_R(H) = \frac{1}{2} \frac{d}{dH} I_D(H) \quad \text{Équation V-3}$$

Pour des particules sans interactions, on a donc  $\Delta M = 0$ . Cela n'est observé que dans des systèmes très dilués. Ainsi, la définition de l'équation V-1 mesure simplement les écarts par rapport à la relation  $I_D(H) = -1 + 2I_R(H)$  que l'on observe, en présence d'interactions. Une manière d'introduire les interactions sans s'éloigner du modèle ci-dessus est de remplacer le champ externe  $H$  par un champ d'interaction effectif  $H_{eff}$  qui dépend de l'état magnétique. Une expression phénoménologique simple comme  $H_{eff} = aM + b(1 - M^2)$  où le premier terme représente une approximation de champ moyen et le second tient compte des effets de fluctuation, a été utilisée pour ajuster les données expérimentales de  $\Delta M$  (Che 1992). Bien sûr les écarts de  $\Delta M$  peuvent être également produits par l'apparition de domaines magnétiques ou des effets de rotation incohérentes donc il faut être prudent dans leur interprétation. Les informations contenues dans  $\Delta M(H)$  peuvent se résumer en une valeur

numérique unique qui est le facteur de champ d'interaction (IFF), qui est défini par l'équation ci-dessous :

$$IFF = \frac{H(I_D = 0) - H(I_R = 0)}{H_c} \quad \text{Équation V-4}$$

L'utilisation de cette valeur scalaire simple, sacrifie les détails exacts de la dépendance en H.

En général, un  $\Delta M$  positif suggère des couplages d'échange (ferromagnétiques) entre les particules tandis qu'une valeur négative indique des interactions dipolaires (antiferromagnétiques) (Zeng 2002). Si un petit  $\Delta M$  négatif est observé, cela indique une faible interaction dipolaire entre les nanoparticules. En outre, Selon l'équation V-1 et V-4, un  $\Delta M$  positif indique simplement des échantillons qui sont plus faciles à magnétiser initialement qu'à démagnétiser et vice versa.

Un exemple de courbes d'IRM et de DCD ainsi que le  $\Delta M$  correspondant est présenté sur la Figure V-3. Les valeurs du  $\Delta M$  sont négatives qui signifie que la contribution principale provient des interactions dipolaires donnant lieu à un couplage antiferromagnétique efficace entre les particules. C'est ce qui est attendu pour les nanofils qui sont physiquement isolés sans interactions d'échange directe entre eux. En général, le pic de  $\Delta M$  négatif apparaît autour du point de coercivité de rémanence, c'est-à-dire la valeur du champ où la courbe de DCD est nulle, autrement dite le champ de renversement nécessaire pour faire passer un échantillon d'un état de saturation à une rémanence nulle.

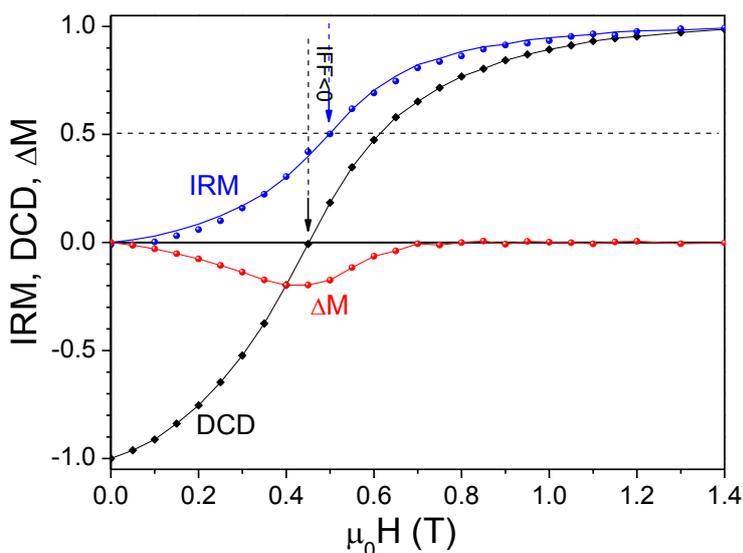


Figure V-3 : Un exemple typique de construction de  $\Delta M$  plot par les données d'IRM et DCD. Les valeurs sont normalisées par la rémanence maximale en saturation. La différence entre

*les deux valeurs de champ où  $DCD = 0$  et  $IRM = 0.5$  donne une mesure de l'interaction champ facteur IFF (Voir l'équation V-5).*

Le processus de magnétisation et la courbe  $\Delta M$  dépendent sensiblement de la manière dont l'état démagnétisé a été atteint. Par calcul de l'aimantation rémanente en fonction du champ appliqué pour un ensemble de particules de type Stoner-Wohlfarth, il a été démontré que le  $\Delta M$  peut varier de positif à négatif suivant les différentes procédures de démagnétisation (Thamm 1998): un arrangement statistique aléatoire conduit à des valeurs de  $\Delta M$  positifs alors que la démagnétisation AC conduit à des valeurs de  $\Delta M$  négatives. Une dépendance sensible a été observée pour les mécanismes de mouvements de parois de domaines (McMichael 1994) et les interactions entre particules (Fearon 1990). Dans ce dernier cas, l'état démagnétisé peut inclure les chaînes de particules corrélées fortement, en particulier quand la morphologie des particules est très homogène. Ainsi, il est intéressant d'établir les informations qui sont contenues dans les courbes obtenues pour chacun des processus de démagnétisation. Afin de vérifier cette information, I. Panagiotopoulos (Panagiotopoulos 2013b) a effectué des simulations micro-magnétiques à l'aide du logiciel NMAG (Fischbacher 2007) sur un ensemble des nanofils de cobalt en paquets de 185 nanofils (avec une densité  $p=0.87$ ) dont la longueur et le diamètre sont 100 nm et 15 nm respectivement. Les nanofils ont été organisés en cinq couches, chacune composée de 37 fils en réseau 2D-hexagonal. La valeur 37 correspond à la configuration où le paquet contient 3 anneaux hexagonaux concentriques de nanofils. Deux méthodes de démagnétisation différentes ont été testées: (a) laisser un état magnétique se relaxer à partir d'une saturation perpendiculaire à l'axe des fils (c'est-à-dire le long de l'axe dur) sous champ nul, (b) une démagnétisation AC à partir d'un état saturé avec le champ appliqué le long de l'axe des nanofils. Les résultats de  $\Delta M$  plots sont considérablement différents (voir Figure V-4). Cela est dû au fait que la première méthode conduit à un état aléatoire y compris à des états multi-domaine dans certains des nanofils, qui sont instables et sont donc facilement renversés par un champ de 0.2 T. Cette aimantation facile, dans une gamme du champ dans laquelle la courbe de DCD montre peu de changement, donne une contribution positive aux champs faibles (Figure V-4) tandis que le processus de renversement réel qui définit le champ coercitif, et qui est plus caractéristique de l'échantillon, commence à 0.75 T. Les contributions positives cachent les contributions négatives attendues pour les interactions magnétostatiques entre les nanofils. En revanche, la démagnétisation AC est surtout sensible aux interactions inter-fils. En conclusion, les interactions entre particules semblent

être représentées avec plus de précision par la courbe obtenue après une démagnétisation AC.

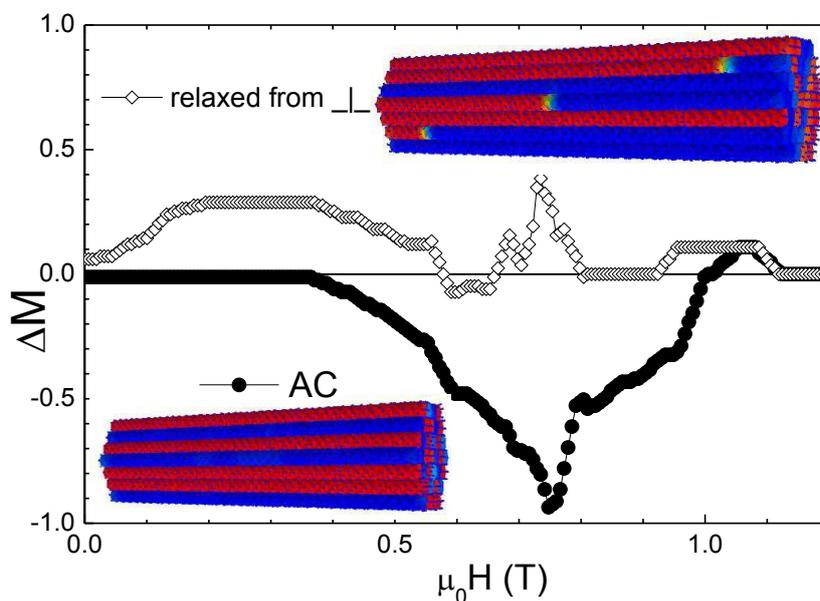


Figure V-4 : Comparaison des  $\Delta M$  plots produits par des simulations micro-magnétiques sur un ensemble de nanofils de cobalt en paquets de 185 nanofils (densité  $p=0.87$ ) en partant de différents états démagnétisés. Les états démagnétisés initiaux correspondants sont présentés.

En général, les  $\Delta M$  sont caractérisées par un pic négatif à peu près à la valeur du champ coercitif rémanent  $H_R$ , c'est à dire la valeur du champ où la courbe de DCD est nulle. Il s'agit, en d'autres termes, du champ de renversement nécessaire pour entraîner un échantillon d'un état saturé à une rémanence nulle. La valeur de  $H_R$ , où l'écart maximal de  $\Delta M$  se produit, peut différer du champ coercitif  $H_C$  du cycle d'hystérésis selon la réversibilité de la courbe de démagnétisation. Le ratio moyen pour des échantillons isotropes de nanofils de cobalt synthétisés par micro-onde est  $H_R/H_C=1.6$  alors que pour ceux synthétisés par la voie thermique  $H_R/H_C = 1.2$  qui est beaucoup plus proche de la valeur théorique  $\sim 1.09$  pour un ensemble isotrope de particules de type Stoner-Wohlfarth. Pour les échantillons anisotropes, en revanche, on a obtenu une très faible réversibilité le long de la direction d'alignement ( $H_R/H_C= 1.06 \pm 0.03$ ), qui est plus proche de la valeur théorique attendue. Dans le sens perpendiculaire à l'alignement,  $H_R/H_C=2.7 \pm 0.4$ . Cette grande valeur de réversibilité perpendiculaire peut être reproduite pour un ensemble de particules SW avec un angle de désalignement moyen de  $20^\circ$  (Chikazumi 1964). Une observation intéressante est que  $H_C$  diffère beaucoup entre les échantillons alignés et non-alignés (et en conséquence entre les directions parallèles et perpendiculaires à l'alignement), alors que les différences

correspondantes sur  $H_R$  sont négligeables ou faibles. Un exemple est donné dans la Figure V-5. Pour la coercivité,  $H_C(\perp) < H_C(\text{isotrope}) < H_C(\parallel)$  tandis que pour le champ coercitif rémanent toutes les valeurs sont proches de 0.8 T. Ce résultat est attendu pour des ensembles de particules ayant un comportement de SW, et il peut être interprété par la forme de la dépendance angulaire du champ de renversement qui est symétrique par rapport à l'angle  $45^\circ$  (entre l'axe facile et le champ appliqué) contrairement à la diminution monotone de  $H_C$ .

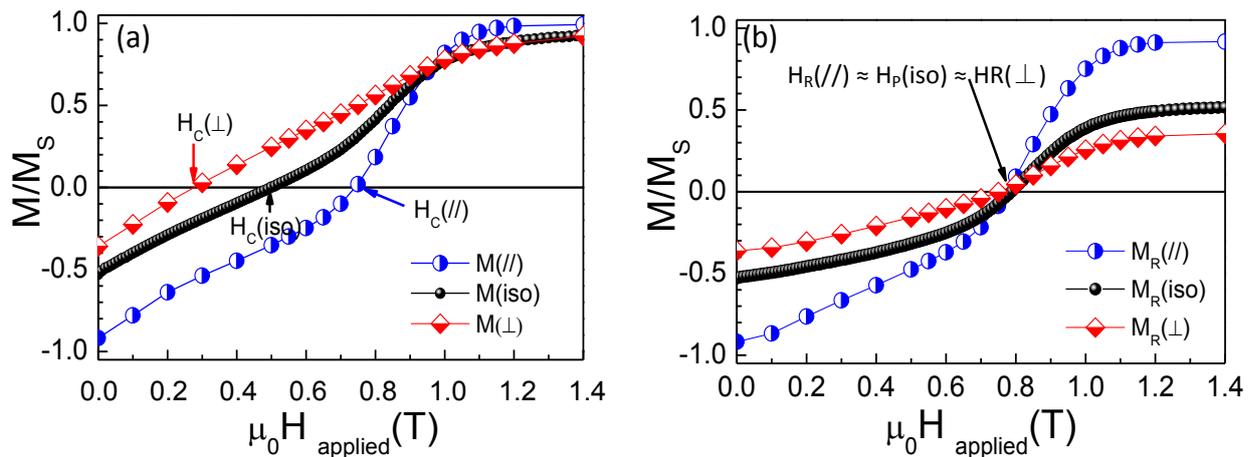


Figure V-5 : Comparaison de l'aimantation et de la rémanence pour des nanofils de cobalt séchés sur une tranche de silicium sans champ magnétique et sous un champ magnétique de  $\mu_0 H = 0.7T$ . Les courbes noires correspondent à l'échantillon isotrope; les courbes bleues correspondent à des mesures le long de l'axe facile des échantillons alignés et les courbes rouges sont des mesures perpendiculaires à l'axe facile. Notez que dans ce graphique les valeurs sont normalisées à l'aimantation à saturation.

### V.1.3 Résultats des mesures de Henkel sur les différents batchs de nanofils

Avant de discuter des courbes  $\Delta M$  et des effets des interactions, il faut noter que, comme expliqué dans le chapitre II-1, les échantillons étudiés ont été préparés par deux méthodes différentes qui donnent des propriétés magnétiques différentes. Dans ce chapitre, nous avons étudié deux batchs de nanofils de cobalt. Ici on définit le batch A qui est synthétisé par voie thermique tandis que le batch B est synthétisé par voie micro-onde. La coercivité des échantillons du batch A est élevée (près de 0.8T) tandis que celle du batch B est plus faible (0.4 à 0.6T). Puisque les  $\Delta M$  plot sont étroitement liées aux SFD, la meilleure façon de décrire les différences de comportement magnétique entre ces deux batchs d'échantillons est de tracer les courbes de SFD. Des exemples typiques de la SFD pour deux échantillons,

l'un de chaque lot, sont présentés dans la Figure V-6. La Figure V-6 présente les courbes SFD pour deux batchs de nanofils de cobalt. La courbe de SFD du batch A est caractérisée par un pic à 0.85T avec une FWHM = 0.29T et une large contribution aux champs faibles. Cette contribution peut être attribuée à des inhomogénéités et à un diamètre légèrement plus grand qui favorise les mécanismes de nucléation (Ott 2009). En revanche le batch B est caractérisé par un pic à 0.43T avec une FWHM = 0.33T.

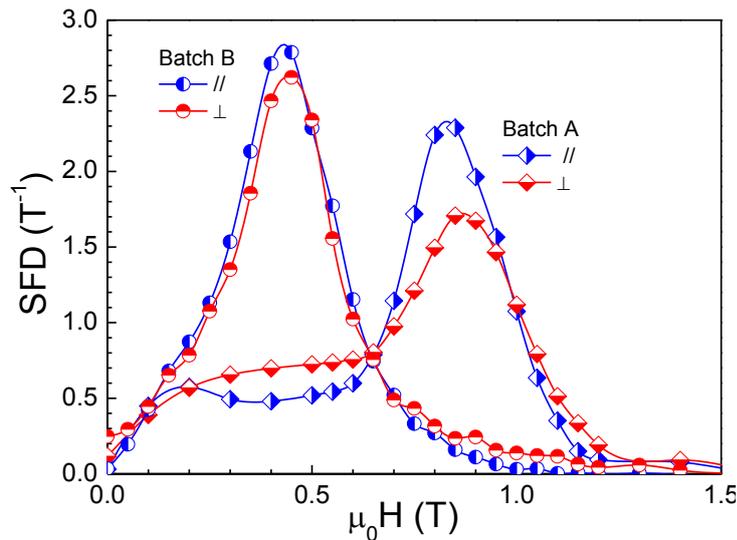


Figure V-6 : La comparaison des courbes SFD pour des nanofils du batch A et du batch B, mesurée parallèlement (//) et perpendiculairement ( $\perp$ ) à la direction d'alignement.

Les  $\Delta M$  plots de quatre échantillons du batch A sont présentés dans la Figure V-7. La Figure V-7 (a) présente les résultats de nanofils de cobalt séchés sur une tranche de silicium en champ nul et sous champ appliqué à 0.7T. Il y a une différence évidente entre les échantillons isotropes et alignés car les interactions des échantillons isotropes semblent être deux fois plus fortes que celles des échantillons alignés.

Cette observation est également constatée pour les échantillons dispersés dans des matrices polymères: les données de la Figure V-7(b) pour un échantillon dispersé dans le polystyrène ( $M_w=192$  k) montrent que les interactions des échantillons alignés sont trois fois plus faibles et (par analogie avec les données de la Figure V-7(a)), les  $\Delta M$  plots ne diffèrent pas considérablement entre le sens parallèle et perpendiculaire. Pour les nanofils dispersés dans une matrice polymère, les valeurs de  $\Delta M$  sont plus faibles que celles obtenues pour le substrat de Si et la différence entre aligné et isotrope est plus marquée. Le polymère conduit probablement à une meilleure dispersion et une meilleure séparation des nanofils. Dans les

deux cas, dispersion dans des matrices polymères, ou tout simplement séchage sur un substrat Si, nous pouvons conclure que lors de l'alignement sous champ magnétique les fils ont une tendance à prendre des positions qui minimisent les interactions magnétostatiques. Ce n'est pas étonnant étant donné que le processus d'alignement se fait magnétostatiquement. La valeur de  $\Delta M = -0.06$  obtenue pour l'échantillon aligné dispersé dans le polystyrène est très faible en comparaison des valeurs  $\Delta M = -0.2$  à  $-0.3$  observées dans les milieux particuliers métalliques (Tetsukawa 2005) et  $\Delta M = -0.4$  dans les bandes d'enregistrement (Bissell 2003). D'autre part dans les matériaux avec un couplage d'échange direct tel que les films continus, les interactions inter-granulaires peuvent donner des valeurs proches de  $\Delta M = 0.6$  (Che 1992). Dans les cas de couches minces longitudinales de CoCrTaCr, les valeurs positives  $\Delta M$  approchant  $+1.0$  peut être observées, qui deviennent négatives  $\Delta M = -0.2$  lorsque la température du substrat est optimisé pour mener à une ségrégation du Cr aux joints de grains et à un découplage des grains (Judy 1993).  $\Delta M = 0.25$  a été observé pour des particules de BaFeO<sub>3</sub> pour l'enregistrement et  $\Delta M$  est au-dessus de  $0.5$  pour les médias à enregistrement en CoCrPt (Van de Veerdonk 1989). Dans les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, en fonction de la composition, des interactions positives (jusqu'à  $\Delta M = 0.8$ ) sont observées à champ faible qui deviennent négatives (jusqu'à  $\Delta M = -0.4$ ) au-dessus du champ coercitif (Panagiotopoulos 1996).

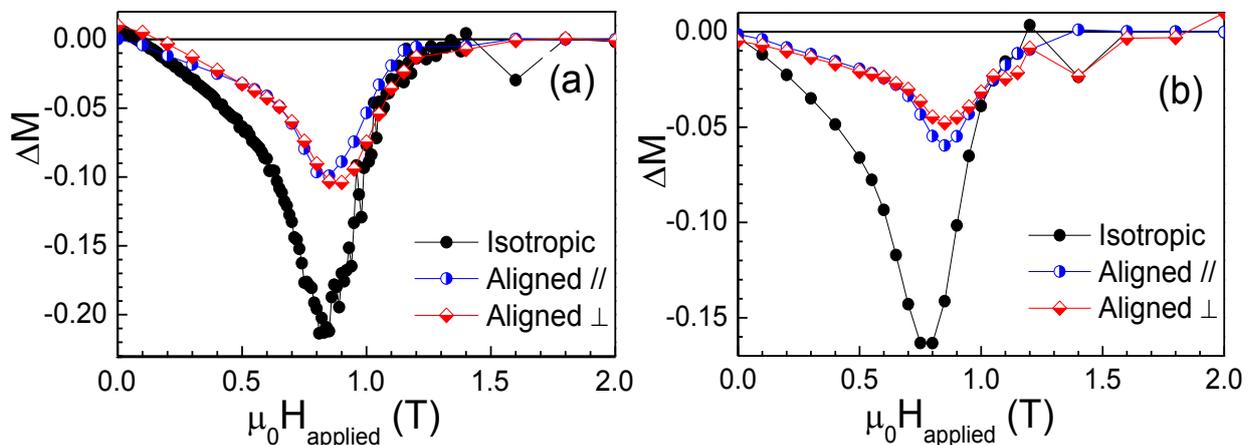


Figure V-7: Comparaison des  $\Delta M$  plots pour les nanofils de cobalt préparés par voie thermique conventionnel en champ nul et sous un champ magnétique externe  $\mu_0 H = 0.7T$  (batch A, isotropes et aligné). (a) séchage sur une plaquette de Si, (b) dispersion dans une matrice de polystyrène  $M_w = 192k$ . Les échantillons alignés ont été mesurés à la fois avec le champ appliqué parallèle et perpendiculaire à la direction d'alignement.

La Figure V-8 présente le  $\Delta M$  des nanofils de cobalt du batch B. Les valeurs de  $\Delta M$  mesurées le long de la direction d'alignement, qui sont d'un intérêt pratique, sont plus petites pour l'échantillon de PVP ( $M_w = 40k$ ) par rapport à l'échantillon de PS ( $M_w = 192k$ ). Il semble que la petite masse moléculaire des chaînes polymères permet d'obtenir des propriétés magnétiques macroscopiques meilleures en conduisant à une meilleure séparation des nanofils (moins d'agrégation, meilleure dispersion).

Les nanofils du batch B présentent un écart de  $\Delta M$  dans le sens perpendiculaires beaucoup plus forts que dans le sens parallèle contrairement à la superposition des  $\Delta M$  plots presque parfaite pour le batch A.

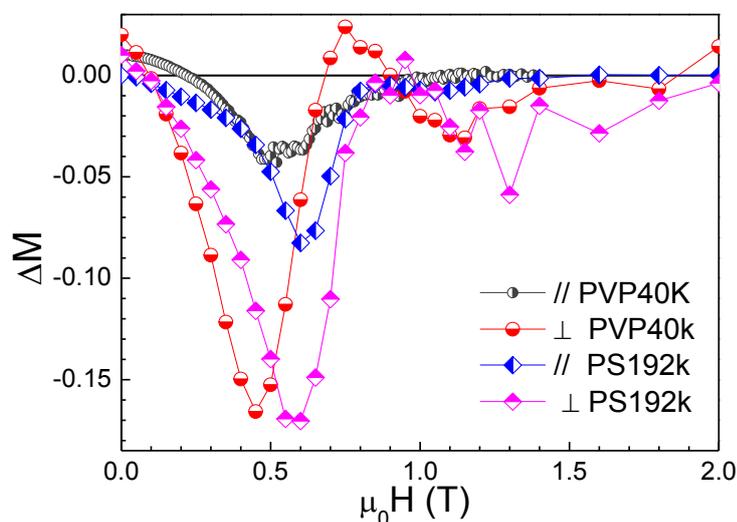


Figure V-8 :  $\Delta M$  plot pour nanofils de cobalt du batch B dispersés dans les matrices PVP-40K et PS-192k et séchés sous champ magnétique externe  $\mu_0 H = 0.8$  T. Mesures le long du champ d'alignement (//) et perpendiculaire au sens d'alignement ( $\perp$ ).

Bien qu'il soit raisonnable de s'attendre à certaines différences entre le sens parallèle et perpendiculaires, le lien entre des interactions démagnétisantes et les  $\Delta M$  plots n'est pas si simple pour au moins deux raisons: (i) les  $\Delta M$  plots sont sensibles aux champs d'interaction, mais pas au champ de démagnétisation de chaque fil en raison de son propre état magnétique: dans la limite d'interactions nulles (et sous AC démagnétisation) chaque fil devrait se renverser exactement au même champ. Dans une approximation de premier ordre, la forme du paquet peut être décisive comparée à l'ordre local d'agrégats voisins et à la géométrie macroscopique de l'échantillon; (ii) Dans la direction perpendiculaire il y a une forte réversibilité, en raison d'une tendance au renversement des moments magnétiques le

long des axes faciles après la suppression du champ externe. Ainsi, la présence du champ fort peut être contrebalancée par l'effet du champ plus faible sur l'état rémanent. Le calcul de  $\Delta M$  plots est basé sur l'état rémanent, car ils représentent mieux des événements de renversement irréversibles.

Afin d'élucider ce comportement complexe, I. Panagiotopoulos (Panagiotopoulos 2013) a reproduit le processus d'une mesure  $\Delta M$  (AC démagnétisation/IRM/DCD) par des simulations micro-magnétiques sur un ensemble de 175 fils isotropes de longueur  $L = (100 \pm 30)$  nm, de diamètre  $D = (15 \pm 2)$  nm, de désalignement  $\theta = \pm 22^\circ$  et de densité  $p \approx 0.2$ . Les résultats sont présentés dans la Figure V-9. La courbe perpendiculaire est plus large et plus élevée ce qui est proche de ce qui est observé dans la Figure V-8 et ce qui est intuitivement attendu car un le champ de démagnétisation plus grand est attendu dans la direction perpendiculaire aux fils (et les paquets de fils). Nous pouvons conclure que les faibles différences observées entre le sens parallèle et perpendiculaire pour le batch A sont dus à la présence d'une phase douce qui fournit des centres de nucléation en champ faible et change la réponse magnétique par rapport à ce qui est généralement attendu pour des particules de type Stoner-Wohlfarth allongées.

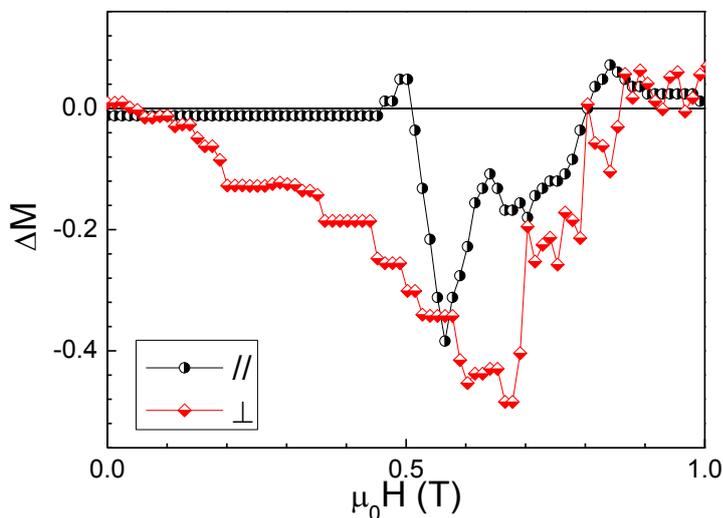


Figure V-9 : Comparaison des  $\Delta M$  plots calculées par les simulations micro-magnétiques sur un ensemble de nanofils de cobalt imparfaitement alignées (écart moyen  $22^\circ$ ), parallèle (cercles noirs) et perpendiculaire (diamants croisés) à la direction d'alignement (Panagiotopoulos 2013).

#### V.1.4 Conclusion

Les études des interactions magnétiques dans les agrégats de nanofils par les plots de Henkel ont montré :

- Les  $\Delta M$  plots sont caractérisés par des valeurs de  $\Delta M$  négatives attendues pour des interactions magnétostatiques avec un pic proche du champ coercitif rémanent. Cela montre que les nanofils restent isolés physiquement de sorte que les interactions d'échanges entre particules n'existent pas.
- L'alignement et la dispersion dans les matrices polymères conduisent à une réduction des interactions vers  $\Delta M = -0.05$  (le long de la direction d'alignement), ce qui est particulièrement intéressant pour les applications pratiques. C'est une valeur très faible par rapport à celles observées dans les médias d'enregistrement, les films ou les aimants permanents.
- Les  $\Delta M$  plot sont sensibles aux détails de l'état démagnétisant exact. Si cet état contient des configurations en domaines magnétiques instables dans les particules, ils peuvent être effacés d'un coup à champ faible. Cela conduit à une différence systématique entre l'IRM et la DCD avec une valeur de  $\Delta M$  positive. Le processus de démagnétisation AC assure que nous comparons toujours des configurations macroscopiques constitués de nanofils mono-domaines. Cela donne un point de départ bien défini pour étudier les interactions d'un système de particules couplées fines.

Les cas des nanofils est significativement différents des nanoparticules sphériques dans lesquelles des interactions fortes sont généralement observées. En effet, dans le cas de nanofils, les champs parasites locaux sont confinés aux bouts des fils et les volumes d'interaction sont très faibles par rapport aux volumes magnétiques. Cette situation rend les matériaux filiformes encore plus intéressants en tant que candidats pour leur stabilité magnétique et leur utilisation dans les aimants permanents sans terres rares.

Dans cette première partie, nous avons essayé d'obtenir des informations locales à partir des mesures globales. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons essayer de suivre de manière directe le comportement des nanofils par diffusion de neutrons polarisées

## V.2 Suivi in-situ du renversement magnétique de nanofils sous champ magnétique

Un des avantages les plus remarquables de la technique de diffusion de neutrons est que les forces d'interactions magnétiques sont souvent du même ordre de grandeur que les interactions nucléaires de telle sorte que les propriétés magnétiques et structurales de l'échantillon peuvent être étudiées simultanément.

### V.2.1 Spécificités de la DNPA sur des systèmes magnétiques

Les neutrons sont des particules portant un spin 1/2 et leurs moments magnétiques sont donnés par :

$$\vec{M}_N = -g_N \mu_N \vec{S}$$

On a  $g_N = -1.932$  qui est le facteur de Landé pour des neutrons,  $\mu_N$  est le magnéton nucléaire de Bohr défini comme :

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_N} \simeq 5,051 \cdot 10^{-27} \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$$

$\vec{S}$  est le spin. Les processus qui sont utilisés pour produire des neutrons (généralement fission ou spallation) et les modérer, ne produisent pas de polarisation spécifique, de sorte que dans un faisceau de neutrons, les spins des neutrons sont orientés de manière aléatoire et la polarisation du faisceau est nulle.

Puisque le neutron est une particule de spin  $\frac{1}{2}$ , il ne peut avoir que deux valeurs du moment angulaire de spin ( $\pm \frac{1}{2} \hbar$ ), donc une fois que nous définissons notre axe de quantification, par exemple le long du champ magnétique appliqué, nous pouvons diviser les neutrons en deux types :  $N_+$  et  $N_-$  ou 'Up' et 'Down' en fonction de leur polarisation par rapport à cet axe, celui du champ magnétique. La polarisation du faisceau est donnée par:

$$P = \left[ \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \right]$$

La diffusion magnétique des neutrons a deux sources (Ravy 2006) :

- Une diffusion magnétique nucléaire en provenance de l'interaction des neutrons avec les noyaux portant un spin.

- Une diffusion magnétique en provenance de l'interaction dipolaire du neutron avec les moments magnétiques électroniques des atomes.

Seuls quelques noyaux du tableau périodique possèdent un spin. La diffusion magnétique nucléaire génère uniquement de la diffusion incohérente. Par exemple, le noyau de l'hydrogène qui possède un spin 1/2 produit une très importante diffusion incohérente. Si la diffusion des spins nucléaires peut être négligée, il est possible de montrer (Ravy 2006) que la longueur de diffusion totale  $b$  est la somme d'une diffusion nucléaire  $b_N$  provenant de l'interaction des neutrons avec les noyaux et d'une longueur de diffusion magnétique  $b_M$  provenant de l'interaction électromagnétique du neutron avec le spin et les moments des électrons orbitaux. Nous pouvons en déduire :

$$b = b_N + b_M = b_N + 2\bar{\sigma} \bar{A}$$

Avec  $\bar{A}$  défini comme :

$$\bar{A}(\vec{Q}) = -\frac{gNr_0}{2\mu_B} \bar{\sigma} \bar{M}_\perp(\vec{Q})$$

Où  $r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2}$  est le rayon d'électron et  $\bar{M}_\perp(\vec{Q})$  est la composante perpendiculaire au vecteur de  $\vec{Q}$  de la transformée de Fourier de la distribution d'aimantation. Il est important de souligner que seule la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion  $Q$  contribue à la diffusion magnétique.

Le champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  définit l'axe de quantification ( $O_z$ ). L'état de spin des neutrons est donné par leur projection sur l'axe  $z$  noté  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ . Ils se réfèrent respectivement à des neutrons polarisés parallèlement et antiparallèlement au champ  $\vec{H}$ . Quand on utilise des neutrons polarisés, il faut distinguer différents processus de diffusion possibles en fonction de l'état de spin. Il y a en fait quatre processus de diffusion (Ravy 2006, Glättli 2001) :

Processus de Non spin – flip :  $|+\rangle \rightarrow |+\rangle$

$$|-\rangle \rightarrow |-\rangle$$

Processus de Spin – flip :  $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$

$$|-\rangle \rightarrow |+\rangle$$

Les longueurs de diffusion pour les quatre processus de diffusion sont données par:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle +|b| + \rangle = b_N - \frac{\gamma_n r_0}{2\mu_B} \overrightarrow{M}_{\perp z}(\vec{Q}) \\ \langle -|b| - \rangle = b_N + \frac{\gamma_n r_0}{2\mu_B} \overrightarrow{M}_{\perp z}(\vec{Q}) \\ \langle +|b| - \rangle = -\frac{\gamma_n r_0}{2\mu_B} (\overrightarrow{M}_{\perp x}(\vec{Q}) - i\overrightarrow{M}_{\perp y}(\vec{Q})) \\ \langle -|b| + \rangle = -\frac{\gamma_n r_0}{2\mu_B} (\overrightarrow{M}_{\perp x}(\vec{Q}) + i\overrightarrow{M}_{\perp y}(\vec{Q})) \end{array} \right.$$

Comme la polarisation de neutrons est parallèle à l'axe z défini par le champ magnétique appliqué, il est possible d'obtenir, à partir des équations ci-dessus, deux règles pour la diffusion magnétique (Brückel 2002):

- Les processus de spin-flip sont observés pour la composante  $\overrightarrow{M}_{\perp}(\vec{Q})$  qui est **perpendiculaire** à la polarisation des neutrons.
- Les processus non spin-flip sont observés pour la composante  $\overrightarrow{M}_{\perp}(\vec{Q})$  qui est **parallèle** à la polarisation des neutrons.

Le facteur de forme magnétique  $F_M(\vec{Q})$  est défini par (Glättli 2001):

$$F_M(\vec{Q}) = \frac{1}{V} \frac{g_N r_0}{2} \int \vec{\sigma} \cdot \overrightarrow{M}_{\perp}(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r}$$

Lorsque les moments magnétiques sont totalement alignés le long d'un champ magnétique externe, l'intensité de diffusion contient un terme  $F_N(\vec{Q}) F_M(\vec{Q})$  qui, en fonction de la polarisation des neutrons  $|+\rangle$  ou  $|-\rangle$ , est ajouté ou soustrait aux carrés des amplitudes de diffusion nucléaire et magnétique  $F_N^2(\vec{Q})$  et  $F_M^2(\vec{Q})$  respectivement:

$$\begin{aligned} I^+(\vec{Q}) &= F_N^2(\vec{Q}) + \{F_M^2(\vec{Q}) - 2P F_N(\vec{Q})F_M(\vec{Q})\} \sin^2\alpha \\ I^-(\vec{Q}) &= F_N^2(\vec{Q}) + \{F_M^2(\vec{Q}) + 2P\varepsilon F_N(\vec{Q})F_M(\vec{Q})\} \sin^2\alpha \end{aligned}$$

$P$  et  $\varepsilon$  sont le taux de polarisation et l'efficacité du flipper.  $\alpha$  est l'angle  $(\vec{Q}, \vec{M})$  entre la direction du moment magnétique et le vecteur de diffusion  $Q$ .

Si l'on fait la somme et la différence de  $I^+(\vec{Q})$  et  $I^-(\vec{Q})$  (avec  $\varepsilon = 1$ )

$$\begin{aligned} I(\vec{Q}) &= I^+(\vec{Q}) + I^-(\vec{Q}) = 2F_N^2(\vec{Q}) + 2\sin^2\alpha F_M^2(\vec{Q}) \\ \Delta I(\vec{Q}) &= I^+(\vec{Q}) - I^-(\vec{Q}) = -4P\sin^2\alpha F_N(\vec{Q}) F_M(\vec{Q}) \end{aligned}$$

Le contraste magnétique  $\Delta I(\vec{Q})$  est proportionnel au facteur de forme magnétique  $F_M(\vec{Q})$ . Le but de la DNPA polarisée est d'étudier le contraste magnétique afin d'obtenir le facteur de forme magnétique  $F_M(\vec{Q})$ .

## V.2.2 Réalisation des expériences

### V.2.2.1 DNPA non polarisée

J'ai d'abord réalisé des expériences de diffusion de neutrons non polarisés aux petits angles sur le spectromètre PAXY (LLB, CEA/CNRS). Plusieurs longueurs d'onde variant de 3.5 à 13 Å ont été utilisées. Les neutrons diffusés ont été détectés par un détecteur de 128x128 pixels situé à des distances de 1.3m, 3m et 5m de l'échantillon. Le champ magnétique appliqué pouvait varier de 0 à 1.6T. Le champ magnétique était appliqué perpendiculairement au faisceau de neutrons.

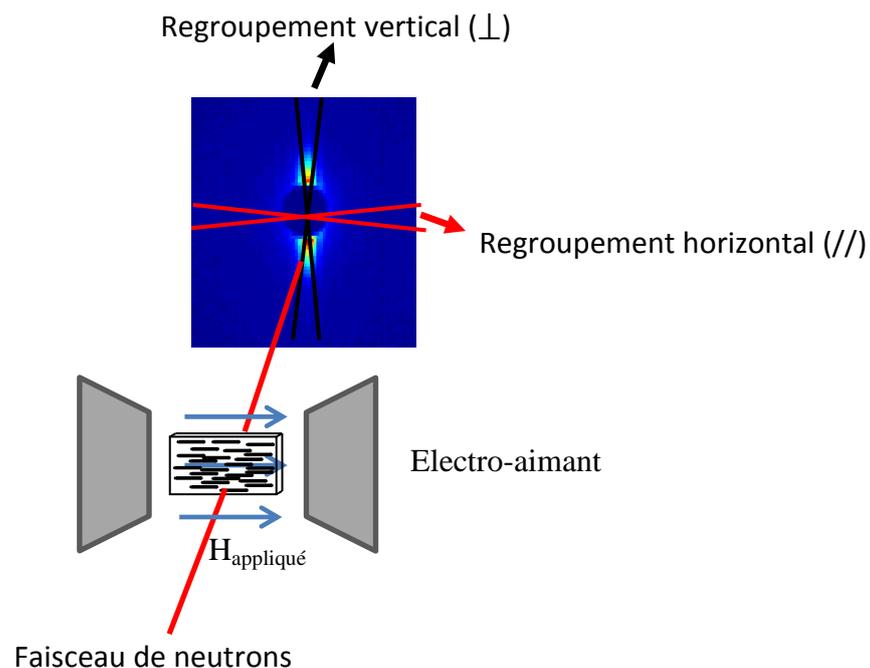


Figure V-10 : Géométrie de la DNPA sous champ magnétique.

### V.2.2.2 DNPA polarisée

J'ai réalisé des expériences de diffusion de neutrons polarisés aux petits angles sur le spectromètre SANS-1, au FRM-II à Munich. Un faisceau de neutrons polarisés avec une polarisation initiale  $P_0 = 0.95$ , une longueur d'onde  $\lambda = 5.5$  Å ( $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ ) a été utilisé. Un système de miroirs CoFe a été utilisé comme un polariseur. Un dispositif appelé 'Spin flipper'

permet d'inverser la polarisation des neutrons. Le polariseur en transmission fournit des neutrons polarisés 'Down'. Dans le cas où le 'spin flipper' est allumé, on obtient des neutrons polarisés 'Up' tandis que dans le cas où le 'spin flipper' est éteint, on obtient des neutrons polarisés 'Down'. Une fois que le sens des spins de neutrons est déterminé, il faut conserver cet état. Un champ guide est donc installé le long de la trajectoire de vol de neutrons entre le polariseur et l'échantillon. Ce champ guide est vertical (voir Figure V-11). Au niveau de l'échantillon, le champ est horizontal et perpendiculaire au faisceau. La bobine utilisée était équipée de bobines de compensation qui annulent les champs de fuite. Cette configuration permet une rotation adiabatique de la polarisation des neutrons de vertical à horizontal. Un procédé adiabatique est celui dans lequel le système est toujours "infiniment proche" de l'équilibre. Ici, le champ est modifié de telle sorte que l'énergie potentielle des neutrons est proche de sa valeur initiale - et revient à cette valeur à la fin du processus (Voir Figure V-11). Le faisceau de neutrons est transmis à travers l'échantillon et les neutrons diffusés sont détectés par un détecteur de 128x128 pixels situé à des distances de 3m, 8m et 16m de l'échantillon. Un champ magnétique externe variant de  $-2.5$  T à  $2.5$  T a été appliqué dans le plan horizontal perpendiculairement au faisceau.

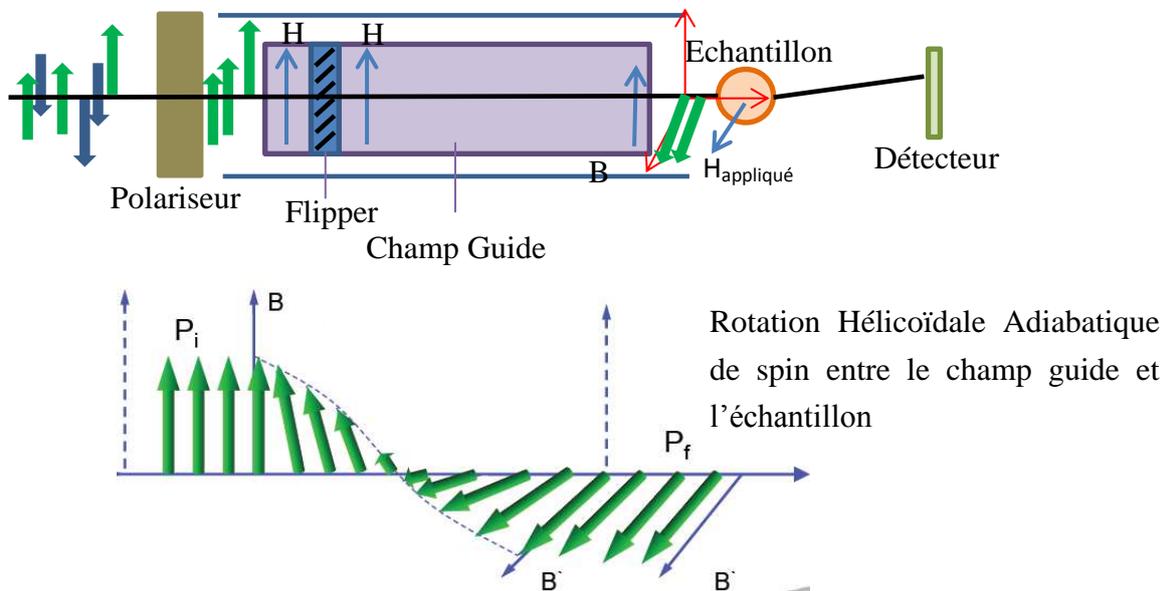


Figure V-11 : (a) Schéma de l'appareil de diffusion de neutrons polarisé aux petits angles (DNPA) SANS-1, au FRM-II. (b) Rotation adiabatique des spins entre le champ guide et l'échantillon.

### V.2.3 Résultats expérimentaux de diffusion de neutrons non polarisés

Avant de se concentrer sur des mesures de DNPA polarisés pour obtenir des informations sur le magnétisme de ces nanofils, il est d'abord nécessaire de présenter l'intensité du DNPA non polarisée.

J'ai réalisé d'abord des mesures de la DNPA non polarisée sur des échantillons en suspension sous un champ magnétique appliqué de  $H=0$  à  $H=1.6T$ .

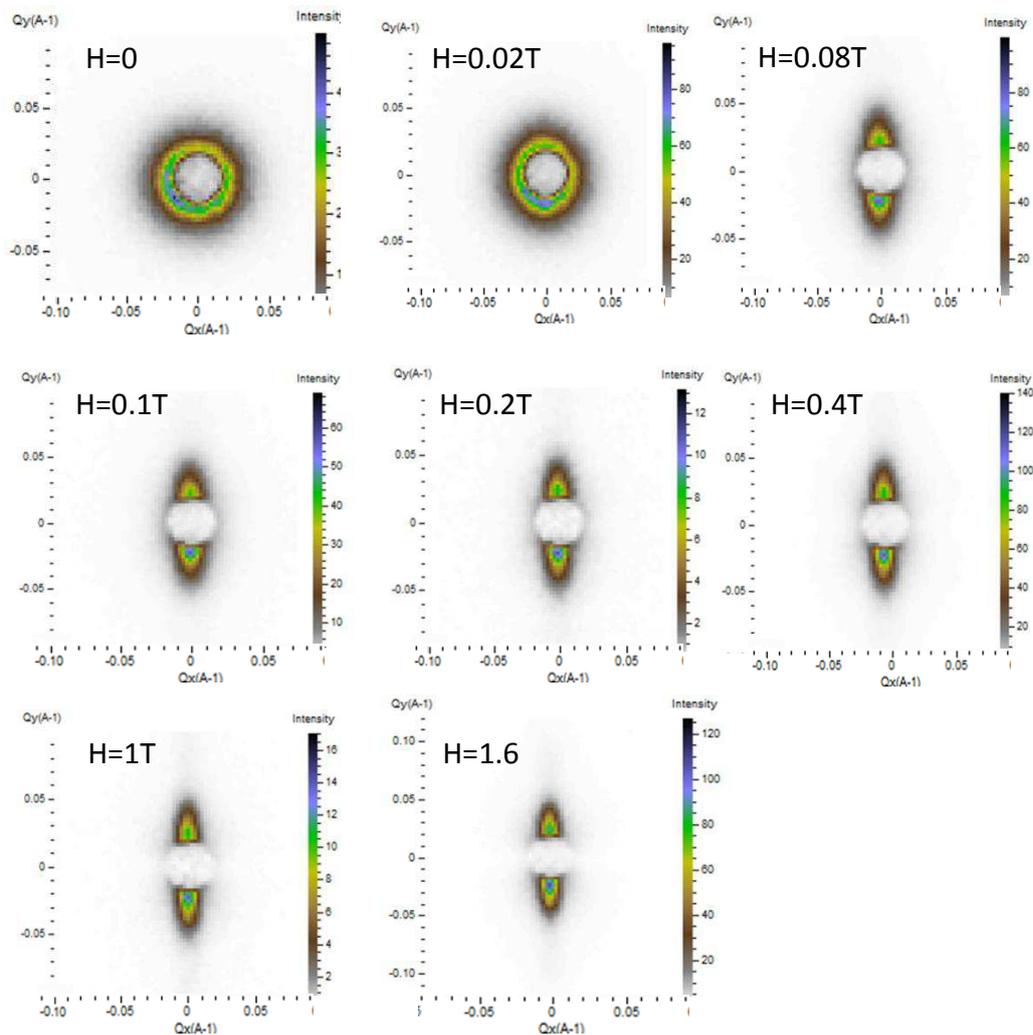


Figure V-12 : Influence du champ magnétique sur des nanofils de cobalt dispersés dans le chloroforme. Images de diffusion 2-D à 8 intensités de champ magnétique (de  $H=0T$ , à  $H=1.6T$ )

Dans cette géométrie, on constate (de la même manière que ce qui a été décrit au chapitre III) que le système de nanofils ne s'aligne que pour des champs relativement élevés.

L'anisotropie n'est marquée qu'à partir de 0.08T. Dans le cas des suspensions, l'échantillon sous champ magnétique est dominé par la diffusion nucléaire et le phénomène d'alignement des nanofils. Aucune information magnétique ne peut être obtenue.

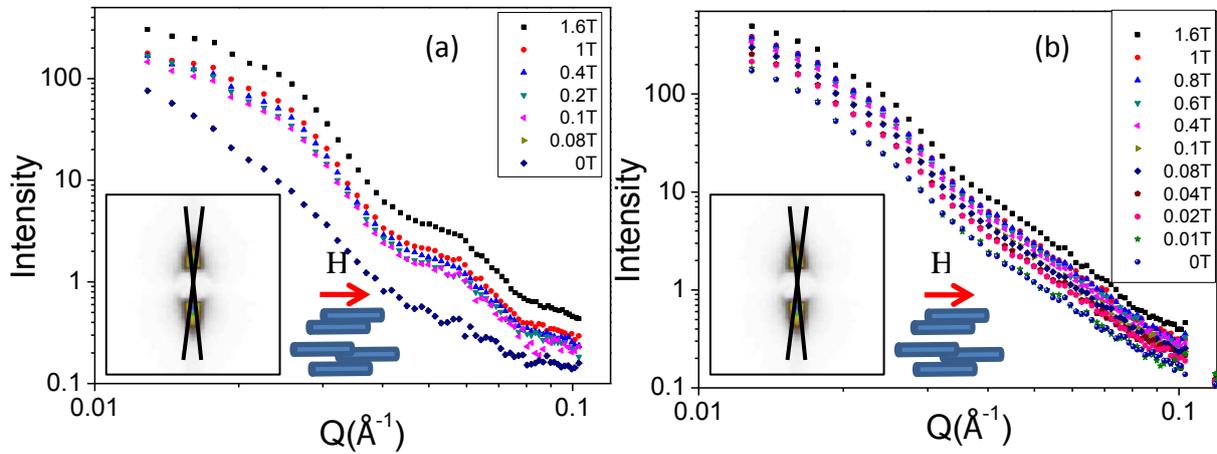


Figure V-13 : Intensités diffusées par les échantillons de nanofils de cobalt en suspension (a) dans le chloroforme et (b) dans le toluène, sous champ magnétique en variant de 0 à 1.6T. Regroupement dans le sens vertical.

Des expériences de diffusion en fonction du champ magnétique ont été réalisées sur des nanocomposites fils/polymères. La Figure V-14 présente résultats sur les deux échantillons : Co-PS-192K et Co-PVP-360K.

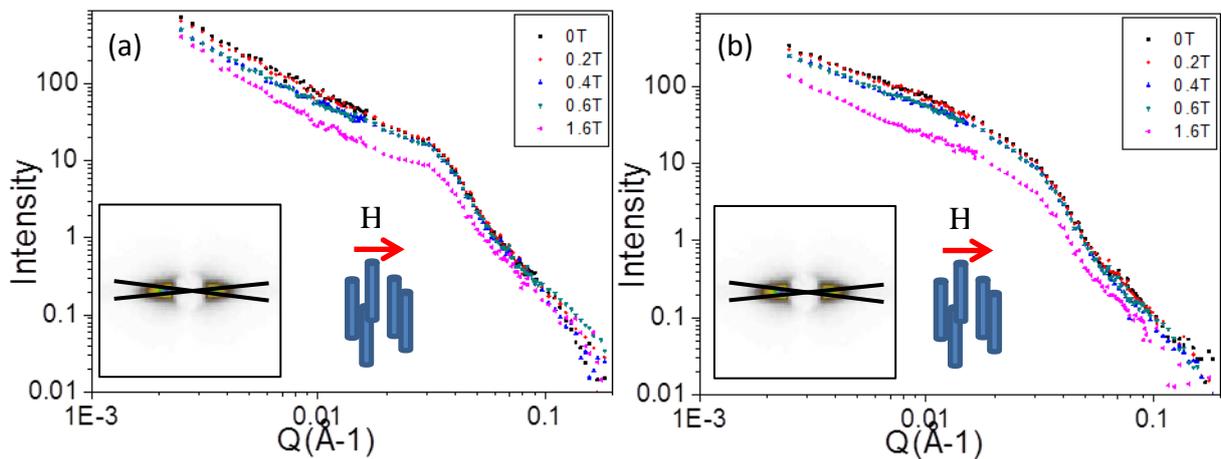


Figure V-14 : (a) Co-PS-192K (b) Co-PVP-360K, 1% en volume, mesurés en variant le champ magnétique de 0 à 1.6T. Regroupement dans le sens horizontal.

## V.2.4 Résultats expérimentaux de diffusion de neutrons polarisés

Dans cette section, je vais me focaliser sur l'étude du mécanisme de renversement d'aimantation dans des composites nanofils de Co/polymères par DNPA polarisée.

Plusieurs configurations ont été utilisées (voir Figure V-15). Même si le champ magnétique est dans une direction fixée (perpendiculaire au faisceau de neutrons), l'axe facile de l'échantillon peut être parallèle ou perpendiculaire au champ appliqué dans le plan de l'échantillon. De plus, j'ai aussi mesuré des échantillons isotropes sous champ magnétique. Ces configurations conduisent à des résultats qualitativement très différents.

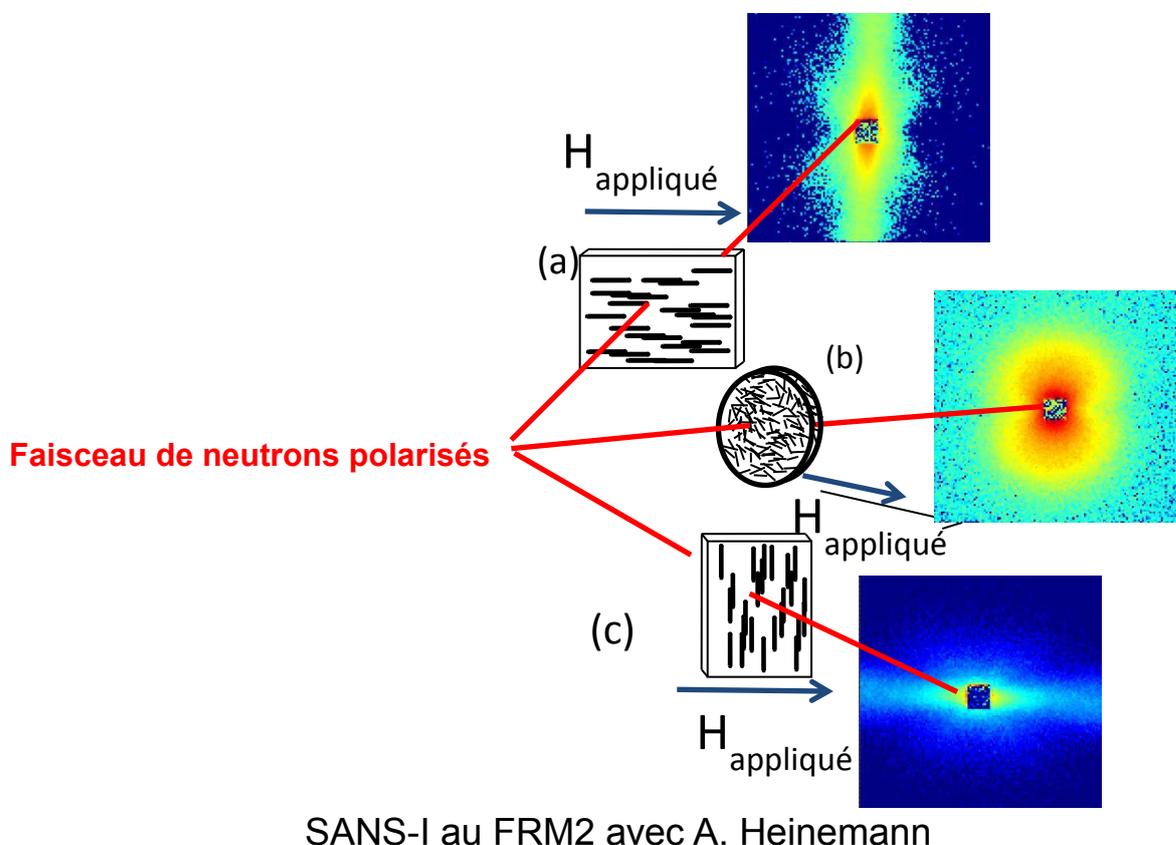


Figure V-15 : Trois configurations utilisées pour DNPA polarisée : l'axe facile de l'échantillon peut être parallèle (a) ou perpendiculaire (c) au champ appliqué dans le plan de l'échantillon ; (b) l'axe facile de l'échantillon est parallèle au faisceau de neutrons et perpendiculaire au plan de l'échantillon.

Durant les expériences, deux échantillons ont été mesurés par DNPA polarisée : Co-PS-192k avec des fils alignés dans le plan de l'échantillon, 3% en volume et Co-PS-192k avec des fils alignés hors plan de l'échantillon 1% en volume.

#### V.2.4.1 Champ magnétique appliqué suivant l'axe dur

A priori, le comportement magnétique suivant l'axe dur n'est pas la configuration la plus intéressante pour nous mais la diffusion magnétique est beaucoup plus facile à comprendre. Pour cela, on commence à partir du cas où le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe facile de l'échantillon (Figure V-15 b).

La Figure V-16 présente le cycle d'hystérésis mesuré dans le plan de l'échantillon avec le champ appliqué perpendiculairement à l'axe dur de l'échantillon. Les points rouges sur les courbes indiquent les points du cycle d'hystérésis pour lequel la DNPA polarisée a été mesurée. Le champ coercitif dans ce sens est 0.25T.

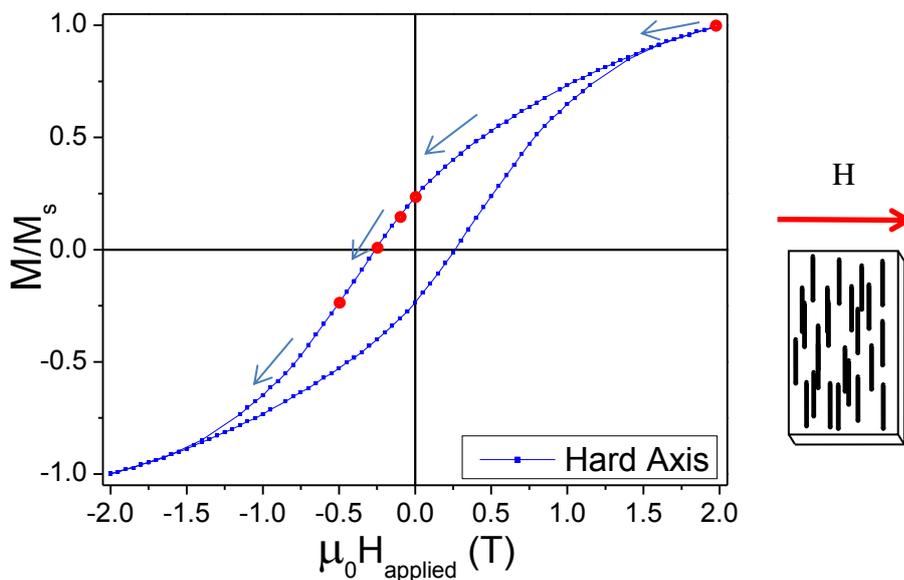


Figure V-16 : Cycle d'hystérésis mesuré dans le plan de l'échantillon avec le champ appliqué perpendiculairement à l'axe dur de l'échantillon. Les points rouges sur la courbe indiquent les points du cycle d'hystérésis où la DNPA polarisée a été mesurée.

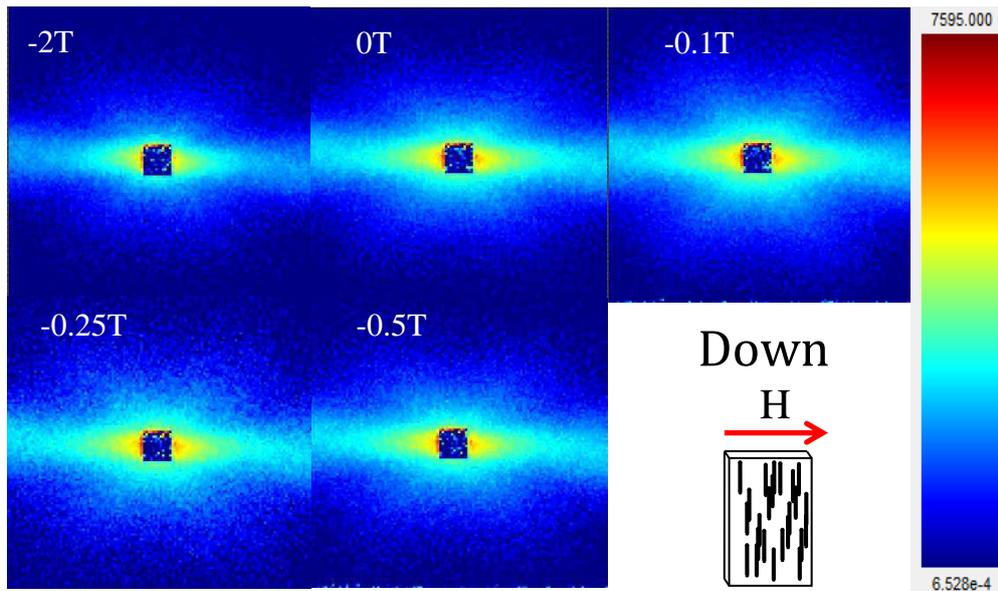


Figure V-17 : Image 2D de DNPA Polarisé ( $D=16m$ ,  $\lambda=5.5\text{\AA}$ ), sur Co+PS 192K, 3%, Champ appliqué est perpendiculaire à l'axe facile des nanofils de cobalt de 2T à -0.5T. Polarisation 'Down'.

La Figure V-17 présente l'évolution de la diffusion 2D en fonction du champ magnétique appliqué pour la polarisation 'Down'. Les mesures pour la polarisation 'Up' sont identiques aux barres d'erreur près. La première observation triviale est que les spectres sont très anisotropes. Cette très grande anisotropie dans la diffusion provient en grande partie de la diffusion nucléaire et du facteur de forme des nanofils. Nous rappelons que la diffusion magnétique n'est sensible qu'à la composante magnétique perpendiculaire à la diffusion du vecteur d'onde. Ainsi, si l'on considère la mesure à 2 T (première image sur la Figure V-17), l'aimantation est pratiquement totalement saturée long de la direction ( $O_x$ ) de sorte que toute la diffusion le long de la direction ( $O_x$ ) provient de la diffusion nucléaire et donc l'anisotropie observée est uniquement due à l'alignement des fils. Lorsque le champ est diminué (à 0, -0.1, -0.25 et -0.5T), une diffusion supplémentaire apparaît dans toutes les directions  $\vec{Q}$ . La Figure V-19 présente la diffusion le long de la direction ( $O_x$ ), intégrée sur les secteurs de  $20^\circ$ . Ces courbes confirment qu'il y a certes une augmentation de la diffusion mais confirme aussi qu'aucune différence n'est observée entre les polarisations 'Up' et 'Down'. La deuxième caractéristique remarquable est que la diffusion dépend à peine des champs magnétiques appliqués. La dépendance est invisible sur  $I(Q)$  et seule une petite dépendance en champ magnétique peut être observée sur les courbes  $I \cdot Q^2$  pour  $Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette gamme de  $Q$  correspond à des tailles supérieures à 30 nm. La très faible dépendance en champ peut être expliquée par le fait que le long de la direction ( $O_x$ ), seules les

fluctuations de la composante  $M_y$  peuvent conduire à de la diffusion magnétique. Dans le cycle d'hystérésis, il est possible de calculer l'angle moyen de cette composante  $M_y$ . On voit que l'angle de la composante  $M_y$  change à peine pour des champs jusqu'à 0.5T. Le scénario proposé est le suivant.

Sous un champ de saturation, l'aimantation des fils est obligée de s'aligner perpendiculairement aux fils (selon  $O_x$ ) (Figure V-20a). Lorsque le champ est réduit, l'aimantation des nanofils relaxe le long de l'axe facile des nanofils (Figure V-20b). Cette composante  $M_y$  donne lieu à une augmentation de la diffusion pour  $Q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi > 13 \text{ nm}$ ). Cette augmentation pour des valeurs de  $Q$  élevées montre que le désordre magnétique est créé au niveau des nanofils individuels. Le fait que la dépendance du champ est très faible s'explique aisément par le fait que dans la gamme de champ (0T à 0.5T), même s'il y a des changements importants dans la composante de  $M_x$  de l'aimantation, la composante  $M_y$  est à peine changée (voir Tableau V-II). Malheureusement, pour des raisons pratiques, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures à des champs plus élevés. Néanmoins, il y a des indices que lorsque le champ est augmenté, la diffusion magnétique diminue d'abord aux petits  $Q$  ( $Q$  typiquement  $< 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ) (Figure V-19 c et d) tandis qu'aucun changement n'est observé pour les valeurs de  $Q$  plus grandes. Ceci suggère que des grands groupes de nanofils deviennent colinéaires pour former des plus grands domaines tandis que les fils localisés individuellement sont à peine touchés. Ceci est cohérent avec l'image dans laquelle les interactions fil-fil sont faibles. A l'inverse, les interactions dipolaires entre des groupes de fils sont plus fortes et favorables à un renversement. Notez qu'aucune différence n'est observée entre la polarisation 'Up' et 'Down'. Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusion magnétique cohérente est noyée par la diffusion magnétique diffuse qui n'est pas polarisée, car elle résulte du désordre magnétique.

H (T)	2	0	-0.1	-0.25	-0.5
$M_x/M_s$	1	0.235	0.15	0.0141	-0.238
$M_y/M_s$	0	0.97	0.99	1	0.97

Figure V-18 : Evolution des composantes  $M_x$  et  $M_y$  pour les points de mesures par DNPA polarisée.

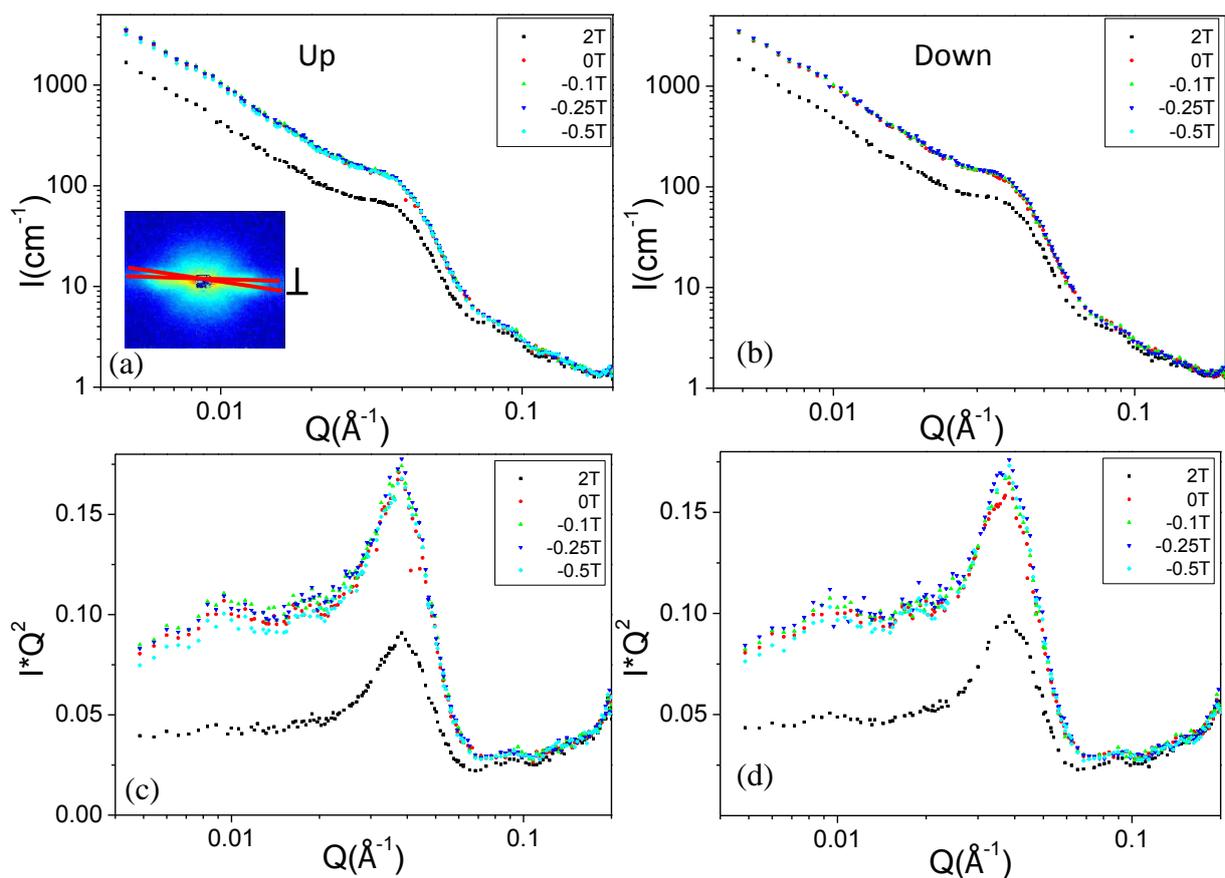
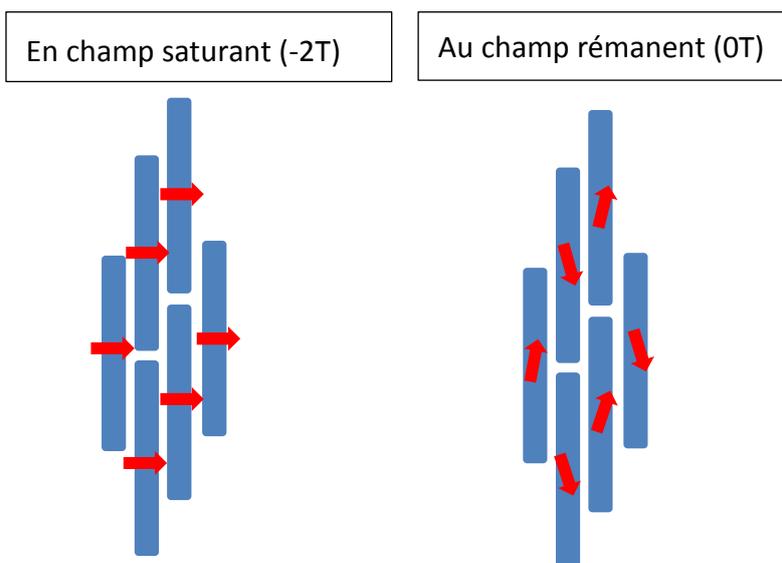


Figure V-19 : Co+PS 192K, 3%, séchage sous champ 0.6T. Champ appliqué perpendiculaire à l'axe facile des nanofils de cobalt. Intégration 1D dans le sens de ' $\perp$ ' comme figure (a), l'intensité absolue en fonction du Q : (a) Polarisation 'Up', (b) Polarisation 'Down', l'intensité  $I*Q^2$  en fonction du Q (c) Polarisation 'Up', (d) Polarisation 'Down'



*Figure V-20 : (a) En champ saturant, l'aimantation des nanofils est perpendiculaire à l'axe des nanofils. (b) Au champ rémanent, l'aimantation des nanofils relaxe le long de l'axe facile d'une manière aléatoire et à toutes les échelles de longueurs.*

Afin d'obtenir un aperçu du comportement des nanofils avec plus de détails, il est possible de suivre la diffusion dans la direction ( $O_y$ ). La Figure V-21 montre l'évolution de ces signaux en fonction du champ appliqué. On peut constater que l'essentiel de l'évolution se produit pour  $Q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi > 31\text{nm}$ ) ce qui correspond au domaine des corrélations magnétiques fils-fils. La diffusion la plus élevée est observé pour  $\mu_0H = -0.25\text{T}$  qui correspond au champ coercitif. C'est en effet le point où le système le plus désordonné est attendu. Le signal est augmenté de la même amplitude que celle observés le long de la direction ( $O_x$ ). Il n'y a aucune raison évidente pour que cela soit le cas. Une caractéristique particulière a été observée dans la mesure du champ élevé (sous champ  $\mu_0H = 2\text{T}$ ), et pour  $Q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi < 30 \text{ nm}$ ), une différence significative peut être observée entre les signaux Up et Down. Ceci suggère que, dans ces champs relativement élevés, des petites structures magnétiques ayant une taille caractéristique beaucoup plus petite que le diamètre des nanofils apparaissent. Ceci est cohérent avec l'observation que les fils sont très difficiles à saturer dans la direction perpendiculaire. La courbe d'hystérésis de la Figure V-16 indique clairement qu'un champ de 2T n'est pas suffisant pour atteindre la saturation dans la direction perpendiculaire. L'origine de ces défauts magnétiques n'est pas encore claire. Il se pourrait qu'il s'agisse d'une contribution le long de certains fils qui sont mal alignés à cause des champs dipolaires. Une autre possibilité est que des défauts magnétiques locaux sont présents dans les nanofils. Cette dernière explication est cependant difficile à soutenir en raison du fait que cette diffusion supplémentaire disparaît lorsque le champ est réduit. Le fait que les fils ne sont pas saturés dans les champs jusqu'à 2T est également illustré par la prochaine série de données.

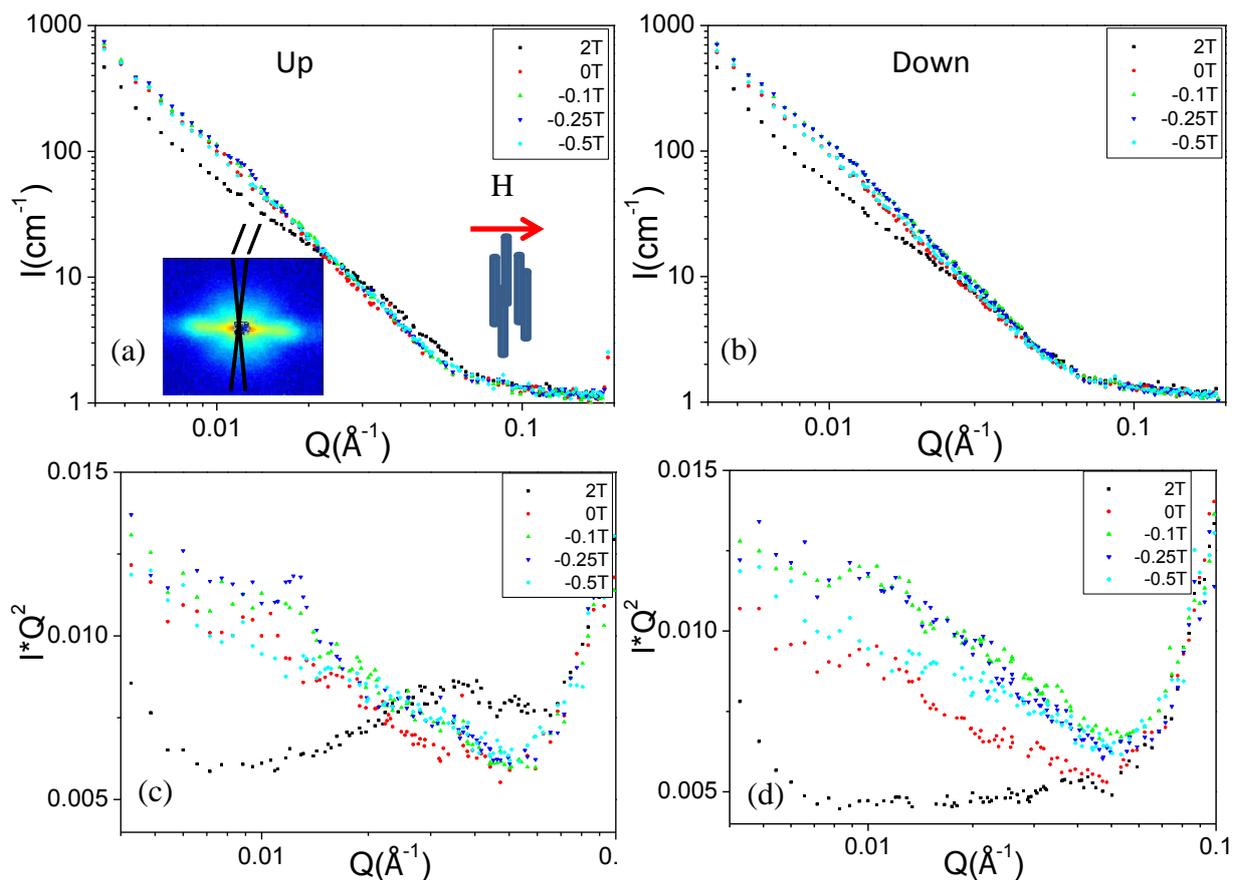


Figure V-21: Co+PS 192K, 3%, séchage sous champ 0.6T. Le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe facile des nanofils de cobalt. Intégration 1D dans le sens de // comme figure (a), l'intensité absolue en fonction du Q : (a) Polarisation Up, (b) Polarisation Down ; l'intensité  $I*Q^2$  en fonction du Q (c) Polarisation Up, (d) Polarisation Down.

### V.2.4.2 Echantillon isotrope sous champ magnétique

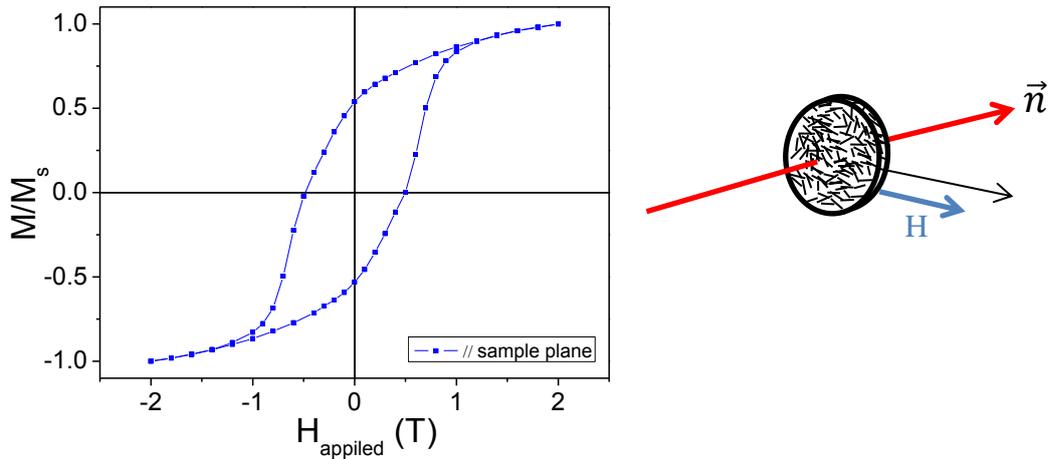


Figure V-22 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon Co-PS-192K, les nanofils sont alignés perpendiculairement au plan de l'échantillon.

Nous avons aussi effectué des mesures sur un échantillon composé d'une matrice de polystyrène. Cette géométrie est plus simple puisque la diffusion nucléaire est **isotrope** dans toutes les directions perpendiculaires au faisceau de neutrons incidents. La Figure V-23 (a) présente l'évolution de la diffusion 2D pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué perpendiculairement au faisceau,  $H = -2.4\text{T}, +0.5\text{T}, 2\text{T}$ . La Figure V-23 (b) présente l'évolution de la diffusion le long de la direction ( $O_y$ ) en fonction du champ appliqué. Une croissance du signal est observée pour  $Q$  inférieur à  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal de diffusion maximal peut être observé autour du champ coercitif de  $0.5\text{T}$ . La Figure V-23 (c) présente l'évolution de la diffusion le long de la direction ( $O_y$ ) en fonction du champ appliqué. Notez que même pour des champs jusqu'à  $2\text{T}$ , le signal évolue toujours ce qui suggère que l'aimantation n'est pas alignée le long du champ magnétique appliqué même à  $2\text{T}$ .

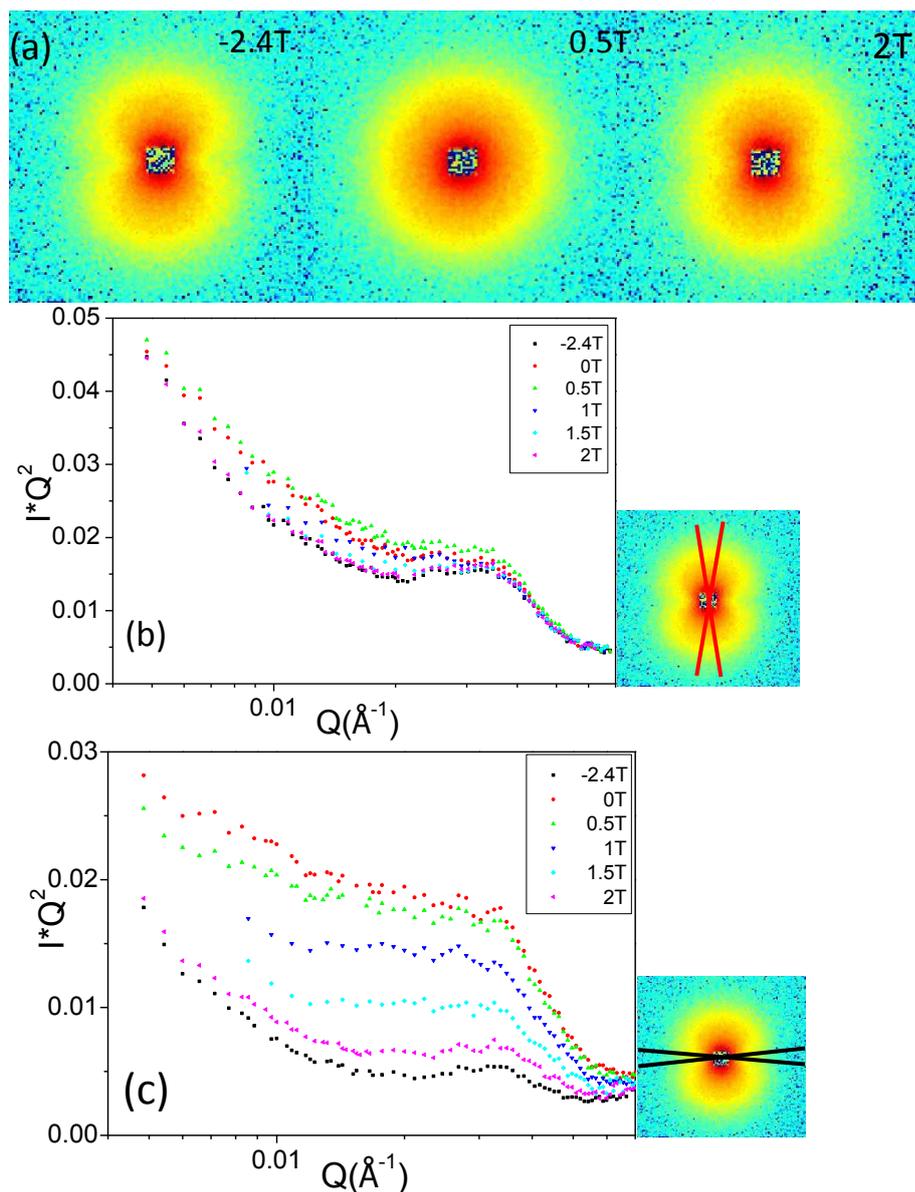


Figure V-23 : (a) Evolution de la diffusion 2D d'un échantillon à répartition isotrope dans le plan  $(x,z)$ , dans une matrice de polystyrène, de nanofils de cobalt : les nanofils ont été orientés sous champ parallèlement au faisceau de neutrons. sous un champ magnétique appliqué perpendiculairement au faisceau ( $H=-2.4T, +0.5T, 2T$ ). (b) Evolution de la diffusion le long de la direction  $(O_y)$  en fonction du champ appliqué. Une augmentation du signal est observée pour  $Q$  inférieure à  $0.02 \text{\AA}^{-1}$ . (c) Evolution de la diffusion le long de la direction  $(O_y)$  en fonction du champ appliqué. Notez que même pour des champs jusqu'à  $2T$ , une évolution peut être encore observée qui suggère que l'aimantation n'est pas totalement alignée le long du champ magnétique appliqué.

### V.2.4.3 Champ magnétique suivant l'axe facile

Nous allons maintenant discuter le comportement des paquets de nanofils lorsque le champ est appliqué suivant l'axe magnétique facile qui correspond à la direction moyenne des fils. La Figure V-24 montre le cycle d'hystérésis suivant l'axe facile de l'échantillon Co-PS-192K. Les points rouges correspondent aux champs mesurés sur la Figure V-25. Le champ coercitif est 0.75 T. Cette valeur est importante puisqu'elle indique le point où la direction d'aimantation change.

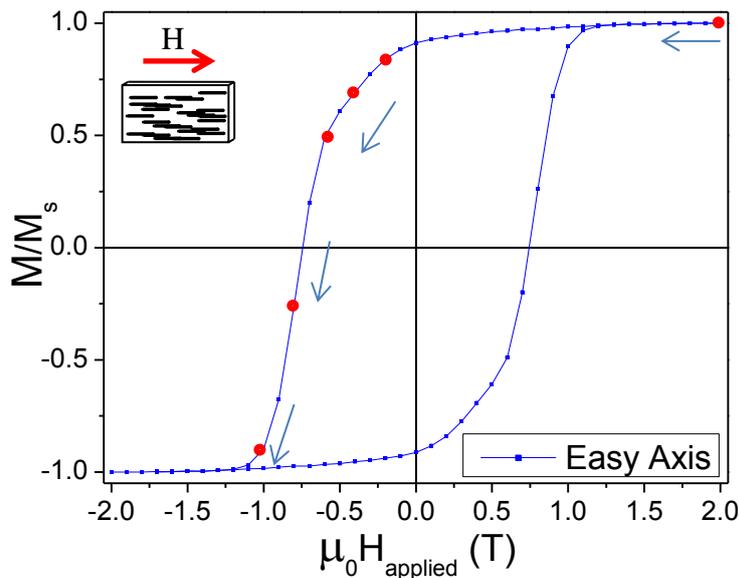


Figure V-24 : Cycle d'hystérésis sur l'axe facile de l'échantillon Co-PS-192K, 3% en volume. Les points rouges correspondent aux champs appliqués sur la Figure V-25

Les figures de diffusion sont compliquées car la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique sont superposées. Ceci est clairement illustré sur la Figure V-25 pour  $H = 2T$ . Un fort signal anisotrope est observé le long de la direction ( $O_y$ ), similaire à ce qui a été observé sur la Figure V-20. Cependant, on peut voir une forme de papillon qui est superposée sur ce signal, qui représente la diffusion magnétique. Indépendamment de cette complication, l'évolution du signal diffusé en fonction du champ est remarquable. Lorsqu'on scanne le cycle d'hystérésis (Figure V-24), une très forte diffusion apparaît. La Figure V-26 présente l'évolution de l'intensité diffusée totale en fonction du champ appliqué pour les polarisations 'Up' et 'Down'. Pour les champs élevés qui saturent l'échantillon (2T ou -1T), la polarisation des neutrons est parallèle à l'aimantation moyenne de l'échantillon de telle sorte que le signal 'Up' est plus élevé que le signal 'Down'. Cependant, dans le deuxième quadrant du cycle d'hystérésis où le champ magnétique appliqué est négatif, l'aimantation moyenne de

l'échantillon est toujours positive. Ainsi, la polarisation des neutrons est antiparallèle à l'aimantation moyenne et le signal 'Down' est plus élevé que le signal 'Up' (Figure V-26 b, c, d). Dès que l'aimantation a basculé ( $H < -0.8T$ ), la polarisation est à nouveau parallèle à l'aimantation et le signal 'Up' devient à nouveau plus élevé que le signal 'Down' (Figure V-26 e-f).

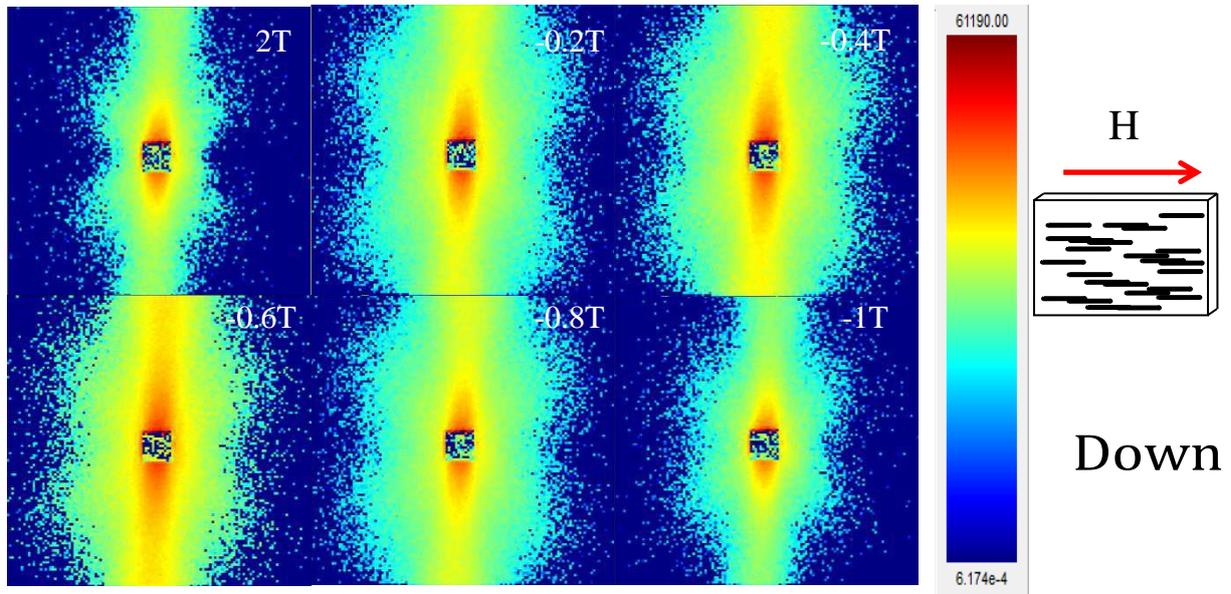


Figure V-25: Image 2D de DNPA Polarisé ( $D=16m$ ,  $\lambda=5.5\text{\AA}$ ) de l'échantillon Co-PS-192K, 3% en volume, le champ appliqué est parallèle à l'axe facile de nanofils de cobalt, polarisation Down.

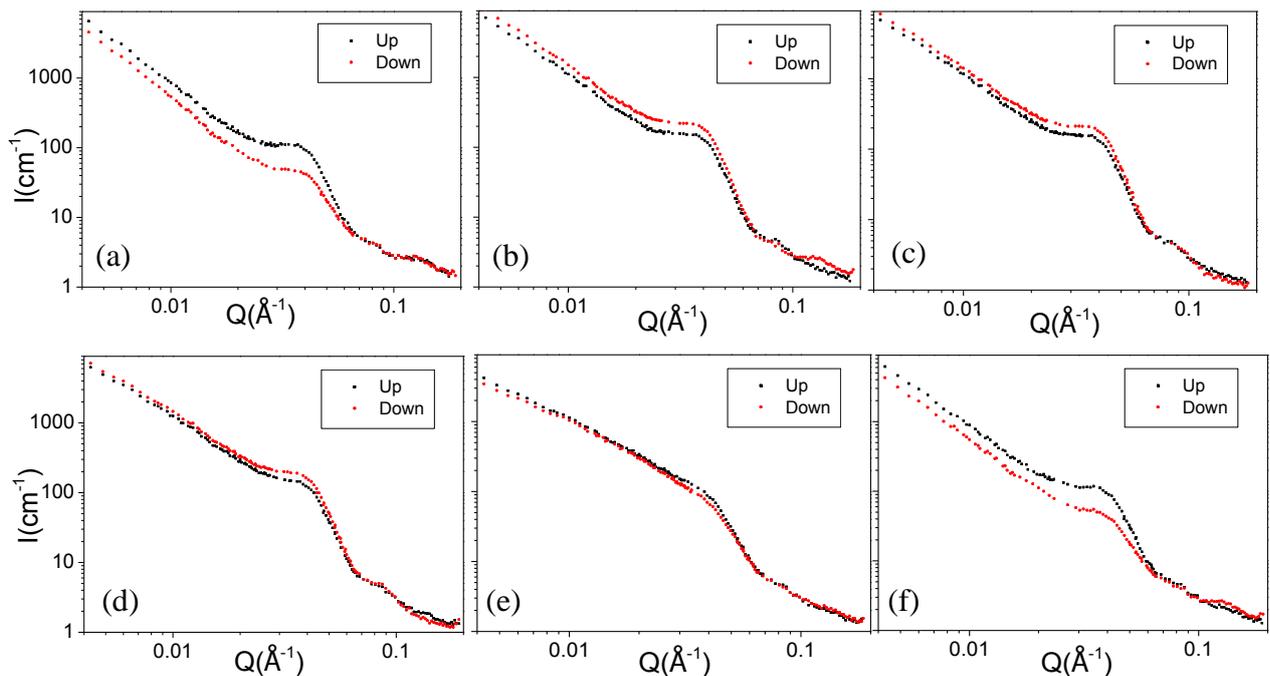


Figure V-26 : Comparaison de l'intensité absolue en fonction du  $Q$  pour les polarisations "Up" et "Down", (a)  $H = 2T$ , (b)  $H = -0.2T$ , (c)  $H = -0.4T$ , (d)  $H = -0.6T$ , (e)  $H = -0.8T$ , (f)  $H = -1T$ .

La Figure V-27 présente l'évolution de la diffusion intégrée le long de la direction ( $O_y$ ). Nous rappelons que la diffusion le long de cette direction est surtout sensible aux composantes de l'aimantation le long de ( $O_x$ ), c'est-à-dire le long de la direction du champ magnétique appliqué dans cette géométrie de diffusion. La première observation qualitativement déjà vue sur les figures de diffusion 2D est que la diffusion augmente au cours du processus de retournement. L'augmentation de la diffusion est observée pour les valeurs de  $Q$  inférieures à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi > 16\text{nm}$ ). Cette dimension caractéristique correspond à la distance fil-fil qui montre à nouveau que la plupart de la diffusion découle des corrélations inter-fils et pas du désordre magnétique dans un fil. La différence entre les mesures à  $2T$  et à  $-1T$  sont petites et seulement une petite différence peut être observée autour de la valeur  $Q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur le cycle d'hystérésis, on peut en effet observer que  $-1T$  n'est pas suffisant pour atteindre la pleine de saturation. Cette mesure suggère que la dernière partie de l'échantillon qui se retourne est composée entièrement de fils uniques et isolées.

Pour les valeurs des champs intermédiaires, de  $-0.2T$  jusqu'à  $-0.6T$ , l'augmentation de la diffusion est observée pour l'ensemble de la gamme  $Q$  inférieurs à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  qui suggère que des groupes de fils de toutes tailles sont renversés (au moins jusqu'à  $Q \sim 0.004 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\xi \sim 160 \text{ nm}$ ) qui correspondrait à une distance de 10 fils. Lorsque les champs approchent du champ coercitif, on peut noter que la diffusion diminue dans la gamme de  $Q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  qui suggère que les larges paquets de fils flippent d'abord. Cela a déjà été suggéré par les mesures avec le champ appliqué perpendiculairement à l'axe facile de nanofils. La valeur du champ  $-0.8T$  est juste au-delà du champ coercitif. Tous les gros paquets de fils ( $Q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ) sont renversés ce qui est démontré par le fait que les courbes se joignent aux courbes mesurées à l'état saturé. D'autre part, un grand pic est observé autour de la valeur de  $Q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  où la courbe à  $-0.8T$  se superpose avec les mesures aux champs faibles. Ainsi, nous pouvons proposer le scénario suivant. Pour des champs inférieurs au champ coercitif, seuls les larges paquets de plus de 2 fils se renversent d'abord. Une fois que le champ coercitif a été atteint, seuls des groupes de deux fils restent qui vont se renverser entre le champ coercitif et le champ de saturation.

Comme on pouvait s'y attendre, afin de maximiser le champ coercitif et rendre les cycles carrés, ce sont des phénomènes coopératifs qui impliquent de gros paquets de fils qui

doivent être évités. Les interactions locales entre les 2 fils ne contribuent pas à la réduction de la coercivité.

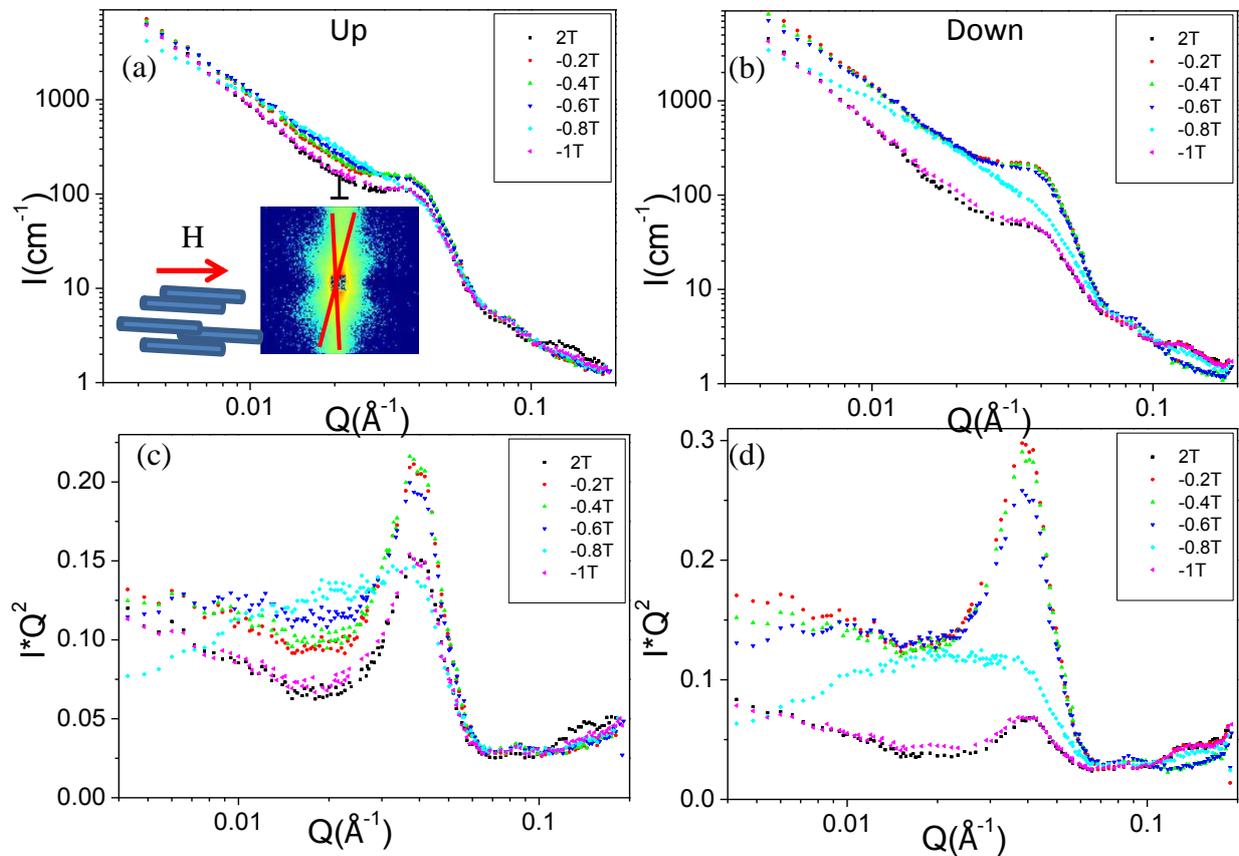


Figure V-27 : Co-PS-192K, 3%, séchage sous champ 0.6T. Champ appliqué parallèle aux sens des nanofils de Cobalt. Intégration 1D dans le sens de ' $\perp$ ' comme figure (a), l'intensité absolue en fonction du  $Q$  : (a) Polarisation Up, (b) Polarisation Down, l'intensité multiplié  $Q$  carré en fonction du  $Q$  : (c) Polarisation Up, (d) Polarisation Down.

La FigureV-28 montre l'évolution des signaux de la diffusion en fonction du champ appliqué dans la direction ( $O_x$ ). Une caractéristique particulière a été observée dans la mesure sous champ élevé ( $\mu_0 H = 2\text{T}$ ), et pour  $Q < 0.01 \text{\AA}^{-1}$ , une remontée significative de l'intensité de diffusion peut être observée qui croise toutes les autres courbes. L'origine de ce comportement est pour le moment inconnue.

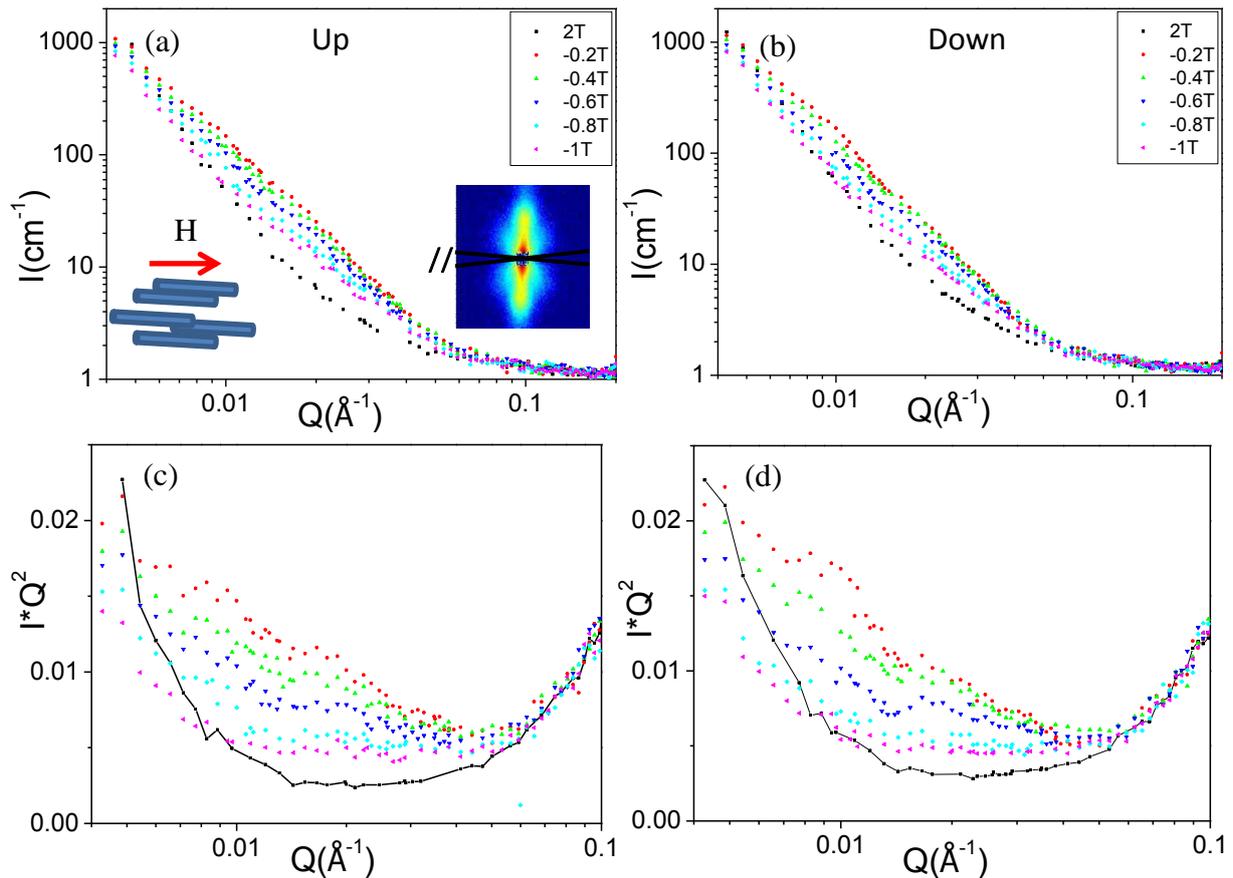


Figure V-28 : Co-PS-192K, 3%, séchage sous champ 0.6T. Champ appliqué parallèle aux sens des nanofils de Cobalt. Intégration 1D dans le sens de '//' comme figure (a), l'intensité absolue en fonction du Q : (a) Polarisation Up, (b) Polarisation Down, l'intensité  $I*Q^2$  en fonction du Q : (c) Polarisation Up, (d) Polarisation Down.

Trois configurations utilisées pour DNPA polarisée : l'axe facile de l'échantillon peut être parallèle (a) ou perpendiculaire (c) au champ appliqué dans le plan de l'échantillon ; (b) l'axe facile de l'échantillon est parallèle au faisceau de neutrons et perpendiculaire au plan de l'échantillon.

## V.2.5 Conclusion

Dans cette section, le renversement de l'aimantation sous champ magnétique a été étudié par DNPA polarisée pour trois configurations (Figure V-15).

- L'axe facile perpendiculaire au champ appliqué dans le plan de l'échantillon

En champ saturant (2T), l'anisotropie de l'intensité observée est uniquement due à la diffusion nucléaire. Lorsque le champ est diminué (à 0, -0.1, -0.25 et -0.5T), une diffusion magnétique apparaît dans toutes les directions  $\vec{Q}$  qui dépend à peine des champs magnétiques appliqués.

Aucune différence n'est observée entre la polarisation 'Up' et 'Down'. Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusion magnétique cohérente est noyée par la diffusion magnétique diffuse qui n'est pas polarisée. La diffusion la plus élevée est observée pour  $\mu_0 H = -0.25T$  qui correspond au champ coercitif. C'est en effet le point où le système le plus désordonné est attendu. Dans ces champs relativement élevés, des petites structures magnétiques ayant une taille caractéristique beaucoup plus petite que le diamètre des nanofils apparaissent. Ceci est cohérent avec l'observation que les fils sont très difficiles à saturer dans la direction perpendiculaire.

- *L'axe facile parallèle au faisceau de neutrons et perpendiculaire au plan de l'échantillon*

Une croissance du signal est observée pour  $Q$  inférieur à  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal de diffusion maximal peut être observé autour du champ coercitif de 0.5T. Notez que même pour des champs jusqu'à 2T, le signal évolue toujours ce qui suggère que l'aimantation n'est pas alignée le long du champ magnétique appliqué même à 2T.

- L'axe facile parallèle au champ appliqué dans le plan de l'échantillon

A part de la diffusion nucléaire, l'évolution du signal diffusé en fonction du champ (De 2T à -1) est remarquable. La diffusion augmente au cours du processus de retournement pour l'ensemble de la gamme  $Q$ . L'augmentation de la diffusion est observée pour  $Q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\xi > 16\text{nm}$ ). Cette dimension montre que la plupart de la diffusion découle des corrélations inter-fils et pas du désordre magnétique dans un fil.

Pour les valeurs des champs intermédiaires, de -0.2T jusqu'à -0.6T, l'augmentation de la diffusion est observée pour l'ensemble de la gamme  $Q$  inférieurs à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  qui suggère que des groupes de fils de toutes tailles sont renversés. Lorsque les champs approchent du champ coercitif, des larges paquets de fils flippent d'abord. Une fois que le champ coercitif a été passé, seuls des groupes de deux fils restent qui vont se renverser entre le champ coercitif et le champ de saturation.



## Conclusions

Lors de ce travail, j'ai élaboré des nanocomposites anisotropes à base de nanofils de cobalt/polymères pour la fabrication d'aimants permanents qui ne contiennent pas de terres rares. Le travail a porté sur 2 aspects : la dispersion et l'alignement, et les propriétés magnétiques. La compréhension du processus d'alignement de nanofils et du retournement de l'aimantation dans ces matériaux a permis d'optimiser les propriétés des matériaux composites.

La préparation de nanofils de cobalt a été réalisée par voie thermique conventionnelle et par voie micro-onde. Des rapports d'aspect plus grands peuvent être obtenus sous irradiation micro-ondes. Le chloroforme a été choisi en tant que le solvant pour la redispersion des nanofils de cobalt. Les temps de décantation varient d'un jour à quelques semaines en fonction de la qualité des nanofils. Le polymère poly(vinyl pyrrolidone) peut aider la stabilisation des nanofils de cobalt en suspension. Nous avons réussi à élaborer des nanocomposites Co/polymères isotropes et alignés par une méthode de mélange. Par ailleurs, une méthode de polymérisation radicalaire a aussi été utilisée pour la fabrication de nanocomposites isotropes.

L'alignement et l'agrégation des nanofils de cobalt à l'échelle nanométrique ont été étudiés par DXPA et DNPA ainsi que MET. Dans les cas isotropes (en solutions et en films de composites), il y a un bon accord entre le modèle et les mesures entre  $Q=0.03$  et  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  car seul le facteur de forme des nanofils est sondé dans cette gamme de  $Q$ . Pour les  $Q$  inférieurs à  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $I(Q)$  est généralement proportionnel à  $Q^{-D_f}$  qui peut s'interpréter par une dimension fractale  $D_f$ . Les fils dans le chloroforme sont mieux dispersés par rapport aux deux autres solvants (butanediol et toluène) et forment des agrégats moins gros. Pour les films de composites, l'agrégation des nanofils est relativement plus dense dans le PS que dans le PVP. Pour Co-PS-192k, la distance entre les objets caractérisée par MET est de 25nm à 35nm qui correspond au résultat de DXPA (un petit pic vers  $Q=0.022 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les diamètres sont entre 12-20 nm qui sont parfaitement en accord avec les modélisations ( $16.6 \pm 3.8 \text{ nm}$ ).

Pour les échantillons alignés en solutions, des champs magnétiques assez grands ( $H > 0.3T$ ) doivent être appliqués afin d'observer une augmentation significative de l'anisotropie. Les fils dans les solutions de Butanediol et de Toluène-PS sont fortement enchevêtrés sous la forme d'agrégats plus ou moins compacts. Ils se réorientent au champ élevé ( $H=0.45T$ ) mais

le rapport d'anisotropie ( $A = I_{\perp}(q) / I_{\parallel}(q)$ ) est toujours très faible (3 à 4). Des variations significatives des intensités sont observées seulement en champ faible, ( $\sim 0.45T$ ). Le rapport d'anisotropie ne varie pas pour les temps longs ( $t > 1s$ ). Par contre, le rapport d'anisotropie augmente progressivement pour les temps courts ( $t < 0.1s$ ). On ne constate pratiquement pas de relaxation dans la solution de butanediol tandis qu'une certaine relaxation se produit dans le toluène mais le rapport d'anisotropie est seulement réduit par un facteur de 2 par rapport à l'état sous champ magnétique appliqué.

De très petits champs de l'ordre de quelques mT (0.4 mT) auraient dû suffire à produire un alignement des fils. Le rapport d'anisotropie augmente presque linéairement avec le champ appliqué. Même dans la solution la mieux dispersée (Co-Chloroforme), l'anisotropie ne cesse d'augmenter lorsque les champs plus élevés sont appliqués.

Deux échantillons alignés, Co-PS-192k et Co-PVP-360k, ont été étudiés par DXPA. Les nanofils de cobalt sont mieux alignés dans le PVP que dans le PS. Dans le sens vertical, pour  $Q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $I(Q)$  pour les deux échantillons présente le même comportement global que les échantillons isotropes. Pour  $Q < 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ , une remontée est observée avec une pente différente pour les deux échantillons tandis que les courbes de modélisation sont plates. Le désaccord vient d'une dispersion angulaire et des fils en forme d'étoile ainsi que de l'agrégation des nanofils qui conduisent à cette pente. Le Co-PS-192K présente une dépendance de  $Q^{-2.7}$  qui est beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon Co-PVP-360K ( $Q^{-1.1}$ ). Cela suggère que des nanofils sont plus agrégés dans le PS que dans le PVP.

Les études des propriétés magnétiques et des performances ont permis d'élaborer des nanocomposites magnétique Co/polymères avec de bonnes qualités. Afin d'optimiser les propriétés magnétiques, le champ magnétique le plus grand possible doit être appliqué pendant le séchage. Les gradients de champ, cependant, doivent être minimisés pour obtenir un matériau homogène. Des polymères à chaînes courtes permettent d'obtenir de meilleures propriétés magnétiques macroscopiques en conduisant à une meilleure séparation des nanofils (moins d'agrégations, une meilleure dispersion). Cela minimise les interactions dipolaires magnétiques locales entre les différents fils et conduit à de meilleures propriétés magnétiques. Dans le cas des matériaux anisotropes, les nanocomposites les mieux alignés ne conduisent pas aux propriétés magnétiques optimales notamment en termes de champ coercitif. Cela peut aussi être interprété par l'augmentation des interactions dipolaires magnétiques entre les fils qui sont en contact étroit lorsqu'ils sont parfaitement

alignés. Il faut donc trouver un optimum entre la qualité de la dispersion, le degré d'alignement et les propriétés magnétiques dans les composites.

Nos observations expérimentales ont été modélisées à l'aide de simulations micro-magnétiques afin de comprendre la relation exacte entre l'alignement des fils et les propriétés magnétiques. La meilleure coercivité atteinte est de 0.75 T, avec une rémanence  $M_r/M_s$  de 0.92. En supposant une fraction volumique de Co p de 70 %, le  $(BH)_{\max}$  est 160  $\text{kJ/m}^3$  qui est dans la gamme des aimants SmCo ( $BH_{\max} \sim 120\text{-}200 \text{ kJ/m}^3$ ). Ce n'est pas toutefois encore compétitif avec les meilleurs aimants NdFeB ( $BH_{\max} \sim 440 \text{ kJ/m}^3$ ). Toutefois, les nanofils de cobalt pourraient présenter un intérêt pour les applications à haute température (au-dessus de 250 °C) comme par exemple dans les applications automobiles alors que les aimants NdFeB ne peuvent être utilisés qu'en y ajoutant du Dy (très cher).

Les interactions magnétiques dans les agrégats de nanofils ont été étudiées par les courbes de Henkel ( $\Delta M$  plots) à l'aide de calculs micro-magnétiques. Les  $\Delta M$  plots sont caractérisés par des valeurs de  $\Delta M$  négatives attendues pour des interactions magnétostatiques avec un pic proche du champ coercitif rémanent. Cela montre que les nanofils restent isolés physiquement de sorte que les interactions d'échanges entre particules n'existent pas. L'alignement et la dispersion dans les matrices polymères conduisent à une réduction des interactions vers  $\Delta M = -0.05$  (le long de la direction d'alignement), cette valeur très faible est particulièrement intéressante pour les applications.

Les cas des nanofils est significativement différents des nanoparticules sphériques dans lesquelles des interactions fortes sont généralement observées. En effet, dans le cas de nanofils, les champs parasites locaux sont restreints au bout des fils et les volumes d'interaction sont très faibles par rapport aux volumes magnétiques. Cette situation rend les matériaux filiformes très intéressants en tant que candidats pour leur stabilité magnétique et leur utilisation dans les aimants permanents sans terres rares.

Enfin, l'étude du renversement de l'aimantation sous champ magnétique a été réalisée par DNPA polarisée.

Dans le cas où l'axe facile perpendiculaire au champ appliqué dans le plan de l'échantillon, en champ saturant (2T), l'anisotropie de l'intensité observée est uniquement due à la diffusion nucléaire. Lorsque le champ est diminué, une diffusion magnétique apparaît dans toutes les directions  $\vec{Q}$ . Aucune différence n'est observée entre la polarisation 'Up' et 'Down'.

Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusion magnétique cohérente est noyée par la diffusion magnétique diffuse qui n'est pas polarisée. La diffusion la plus élevée est observée pour  $\mu_0 H = -0.25T$  qui correspond au champ coercitif. C'est en effet le point où le système le plus désordonné est attendu.

Dans le cas de l'échantillon isotrope, une croissance du signal est observée pour  $Q$  inférieur à  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal de diffusion maximal peut être observé autour du champ coercitif de  $0.5T$ . Notez que même pour des champs jusqu'à  $2T$ , le signal évolue toujours ce qui suggère que l'aimantation n'est pas alignée le long du champ magnétique appliqué même à  $2T$ .

Dans le cas où l'axe facile est parallèle au champ appliqué dans le plan de l'échantillon, la diffusion augmente au cours du processus de retournement pour l'ensemble de la gamme  $Q$ . Pour les valeurs des champs intermédiaires, de  $-0.2T$  jusqu'à  $-0.6T$ , l'augmentation de la diffusion est observée pour l'ensemble de la gamme  $Q$  inférieurs à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  qui suggère que des groupes de fils de toutes tailles sont renversés. Lorsque les champs approchent du champ coercitif ( $-0.8T$ ), des larges paquets de fils flippent d'abord. Une fois que le champ coercitif a été passé, seuls des groupes de deux fils restent qui vont se renverser entre le champ coercitif et le champ de saturation.

## Perspectives

On peut envisager plusieurs voies de poursuite de ce travail : 1) De meilleures dispersions de nanofils dans une matrice polymère, 2) Amélioration des propriétés magnétiques en particulier le  $(BH)_{max}$ , 3) Etude des effets de viscosité sur la stabilisation des nanofils en suspension, 4) Traitements des données anisotropes de DNPA ou DXPA.

### 1) Améliorer les dispersions de nanofils dans les matrices polymères

Les dispersions de nanofils magnétiques ne sont pas simples pour plusieurs raisons : leurs fortes interactions magnétiques et leurs dimensions relativement larges. Même si les agrégats de nanofils peuvent être dispersés par sonication, ils se réagrègent très rapidement en raison de leur instabilité en suspension. Le point clé de la dispersion est d'empêcher des contacts mutuels et de stabiliser les nanofils en suspension autant que possible. Deux nouvelles pistes intéressantes peuvent être envisagées.

La première voie est d'effectuer une polymérisation à partir de nanofils de cobalt greffés de chaînes organiques. Récemment, Jean-Yves Piquemal et al. ont réussi à greffer une chaîne de polymère sur la surface de nanofils de cobalt. A l'aide du sel de diazonium qui est un agent de couplage, le chlorure de 4-(diméthylamino) benzenediazonium a été d'abord greffé à la surface de nanofils de cobalt suivant deux modes d'activation, ultrasonique et photochimique. Puis une polymérisation du PMMA à la surface des nanofils de cobalt pré-fonctionnalisés par le chlorure de 4-(diméthylamino) benzenediazonium a été effectuée. Par ailleurs, une autre méthode simple a été développée par Guy Deniau (CEA, SPECI) L'électro-greffage de polymères vinyliques sur des surfaces conductrices a été réalisé par un transfert direct d'électrons d'une cathode vers des monomères électro-actifs dans la solution. Ainsi, grâce à la présence des chaînes polymères longues autour des nanofils, ils pourraient être mieux séparés (Figure 1(a)).

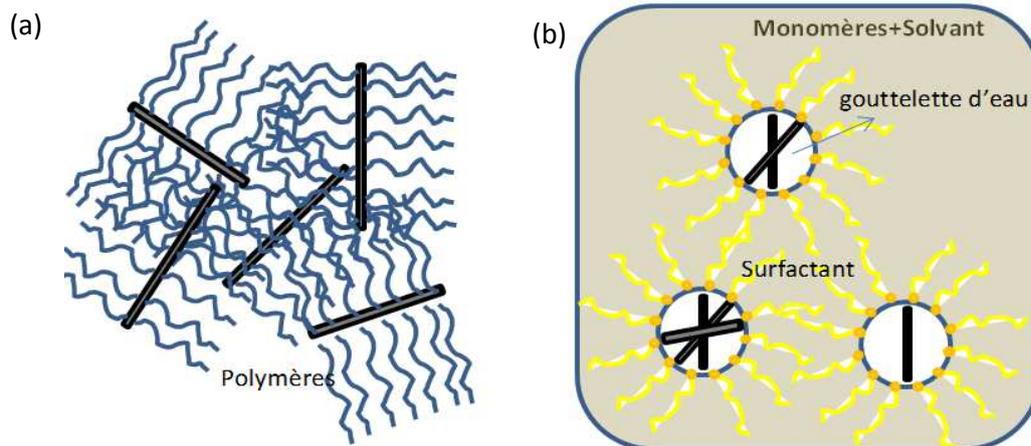


Figure 1 : (a) Les nanofils avec de greffages des chaînes polymères, (b) Système d'émulsion pour polymérisation.

La deuxième voie est d'utiliser la polymérisation en émulsion (water in oil) (Figure 1b). Dans le chapitre II.4.3, un résultat sur un système d'émulsion a été présenté. Les nanofils de cobalt peuvent être stabilisés en suspension pendant quelques jours grâce l'ajout des gouttes d'eau. Si on prépare une émulsion de ce type et qu'on effectue une polymérisation, les nanofils seraient mieux dispersés dans les polymères synthétisés.

## 2) Amélioration des propriétés magnétiques/maximisation du $(BH)_{\max}$

J'ai déjà élaboré des nanocomposites possédant de bonnes coercivités et rémanences, qui sont proches des simulations micro-magnétiques. Néanmoins, en raison d'un arrondissement dans le quadrant démagnétisant de nos films de nanocomposites, le  $(BH)_{\max}$  est limité à  $160 \text{ kJ/m}^3$  ce qui n'est pas aussi élevé que celui attendu par simulation ( $300 \text{ kJ/m}^3$ ). En d'autres termes, il y a un potentiel pour augmenter le  $(BH)_{\max}$ , par exemple, soit en améliorant l'alignement pendant le séchage, soit en se débarrassant des nanofils en forme d'étoile.

## 3) Etude de l'effet de la viscosité sur la stabilisation des nanofils en suspension

La stabilisation de nanofils en suspension est un point clé pour le séchage. Dans le chapitre II.2, j'ai présenté le choix du solvant et l'effet du polymère. Cependant, l'effet de viscosité des suspensions nanofils/polymères n'a pas été étudié systématiquement. Une suspension visqueuse pourrait ralentir la décantation des nanofils. Ainsi, une compréhension de cet effet de viscosité sur le temps de décantation et sur le niveau d'alignement permettant d'élaborer des nanocomposites plus homogènes et avec des qualités meilleures.

#### 4) Modélisations des données de DNPA et DXPA

L'utilisation de la technique de diffusion de neutrons ou rayons-X aux petits angles (DNPA ou DXPA) est une voie efficace pour la caractérisation de dispersions et de systèmes anisotropes. Mais la modélisation des données en particulier des données anisotropes est limitée par le logiciel SASFIT même c'est un logiciel puissant et facile à mettre en œuvre. L'inconvénient est qu'un seul paramètre peut être ajusté avec une fonction de distribution. Dans le cas de modélisations anisotropes, jusqu'à cinq paramètres doivent pouvoir être ajustés (3 directions d'angle voir Figure III-10, le rayon et la longueur). De plus, les modélisations des facteurs de structure pour des paquets ou des amas de cylindres sont très compliquées. C'est pourquoi des modélisations avancées n'ont pas pu être réalisées. Avec un logiciel plus puissant, des modélisations plus fines pourraient être effectuées.



## Références

[Ait-Atmane 2013] K. Ait-Atmane, F. Zighem, Y. Soumare, M. Ibrahim, R. Boubekri, T. Maurer, J. Margueritat, J-Y. Piquemal, F. Ott, G. Chaboussant, F. Schoenstein, N. Jouini and G. Viau, High temperature structural and magnetic properties of cobalt nanorods, *Journal of Solid State Chemistry*, (2013), **197**, 297–303.

[Ait-Atmane 2012] K. Ait-Atmane, Elaboration de nanoparticules ferromagnétiques par la voie polyol. De la formation en solution vers la préparation d'aimants liés. Thèse soutenue en 2012 à Paris VII.

[Arnold Magnetic Technologies] Arnold Magnetic Technologies,  
<http://www.arnoldmagnetics.com/>.

[Aymonier 2001] C. Aymonier, Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux (2001) Thèse Bordeaux I.

[Benecki 2008] Walter T. Benecki, A Producer's and Buyer' Perspective: The Permanent Magnet Outlook, Magnetics 2008 Conference, Denver,CO, 2008.

[Berkowitz 1999] A.E. Berkowitz and K. Takano, Exchange anisotropy-a review, *J. Magn. Mater.*, (1999), **200**, 552–570.

[Bockstaller 2001] M. Bockstaller, R. Kolb and E. L. Thomas, Block Copolymer Nanocomposite: Perspectives For Tailored Functional Materials, *Adv. Mater.*, (2001), **13**, 1783.

[Bockstaller 2003] M.R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel and E. L. Thomas, Size-Selective Organization of Enthalpic Compatibilized Nanocrystals in Ternary Block Copolymer/Particle Mixtures, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), **125**, 5276.

[Bourzac 2011] K. Bourzac: MIT Technology Review, May/June 2011,  
<http://www.technologyreview.com/energy/37344/>.

[Bissell 2003] Philip R. Bissell, Mihai Cerchez, Laurentiu Stoleriu, Roy W. Chantrell, Alexandru Stancu, The use of generalized  $\Delta M$  plots in the magnetic characterization of particulate media, *J. Magn. Mater.* (2003), **266**, 1–7

[Brückel 2002] T. Brückel and W. Schweika (Editors), Polarized Neutron Scattering, Lectures of the 1st Summer School held at the Forschungszentrum Jülich from 10 to 14 September 2002, *Materie und Material*.

- [Burzo 2009] E. Burzo, M.M. Codescu, W. Kappel, and E. Helerea, Magnetic materials for technical applications, *Advanced Materials*, **11**, no. 3, (2009), 229 – 237.
- [Che 1992] X-D Che and H. Neal Bertram, Phenomenology of  $\Delta M$  curves and magnetic interactions, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **116**, (1992) 121-127.
- [Chatterjee 2008] 110 T. Chatterjee, A. Jackson and R. Krishnamoorti, *J. Am. Chem. Soc.*, (2008), **130**, 6934–6935.
- [Chikazumi 1964] Chikazumi Sōshin , Stanley H. Charap in *Physics of Magnetism*
- [Chikazumi 1997] S. Chikazumi and C.D. Graham: *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, Oxford, U.K., 1997.
- [Coey 1996] J.M.D. Coey: *Rare-Earth Iron Permanent Magnets*, J.M.D. Coey,ed., Clarendon Press, Oxford, U.K., 1996.
- [Craik 1967] D.J. Craik and R. Lane, Magnetization reversal mechanisms in assemblies of elongated single-domain particles, *J. Appl. Phys.*, **18**, 1269 (1967).
- [Cummins 1974] Cummins H. Z., Pike E.R., *Photon correlation and light beating spectroscopy*, Plenum, London and New York, 1974.
- [Dubowik 1996] Dubowik J., Shape anisotropy of magnetic heterostructures, *Phys. Rev. B*, (1996), **54**, 1088–91.
- [Dumestre 2002] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, M.-C. Fromen, M.-J.Casanove, P. Renaud, P. Zurcher, *Angew. Chem.* (2002), **114**, 4462;
- [Dumestre 2003] Dumestre F, B. Chaudret, C. Amiens, M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P.Zurcher, Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2003), **42**, 5213.
- [Energy 2011] *Critical Materials Strategy Energy*, Washington, DC, [http://energy.gov/sites/prod/files/DOE\\_CMS2011\\_FINAL\\_Full.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf)
- [Etienne 2000] Groupe d'auteurs dirigé par Etienne du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme*, EDP Sciences, Grenoble, 2000.
- [Falk 1966] Falk R. B., *J. Appl. Phys.* **37**, 1108 (1966).
- [Fiévet 1989] F, Fiévet J.-P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.*, 1989, **14**, 29.

[Folger 2011] Folger T.: National Geographic Magazine, June 2011

<http://ngm.nationalgeographic.com/2011/06/rare-earth-elements/folgertext>.

[Fearon 1990] M. Fearon, R.W. Chantrell, E.P. Wohlfarth, A theoretical study of interaction effects on the remanence curve of particulate dispersion, *J. Magn. Magn. Mat.* **86**, 197-206 (1990).

[Fischbacher 2007] T. Fischbacher, M. Franchin, G. Bordignon, and H. Fangohr, A systematic approach to multiphysics extensions of finite-element based micromagnetic simulations, *IEEE Transactions on Magnetics*, **43**, 6, 2896-2898 (2007).

[Fang 2013] Weiqing Fang, Ioannis Panagiotopoulos, Frédéric Ott, François Boué, Kahina Ait-Atmane, Jean-Yves Piquemal, Florent Dalmas, Guillaume Viau, Optimization of the magnetic properties of aligned Co nanowires / polymer composites, *J.Nano. Research*, (2013)

[Franc 1995] Jean-Pierre Franc, François Avellan, Brahim Belahadji, Jean-Yves Billard, Laurence Briançon-Marjollet, Didier Fréchou, Daniel H. Fruman, Ayat Karimi, Jean-Louis Kueny et Jean-Marie Michel, *La cavitation*, Collection Grenoble Science 1995

[Fogden 2012] 109 S. Fogden, C. A. Howard, R. K. Heenan, N. T. Skipper and M. S. P. Shaffer, *ACS Nano*, (2012), **6**, 54–62.

[Gaunt 1983] P. Gaunt, Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogenities, *Phil. Mag. B*, (1983), **48** (3), 261–76.

[Glättli 2001] H. Glättli, La diffusion de neutrons aux petits angles, *J. Phys. IV France* **11**, (2001).

[Golosova 2012] 107 A. A. Golosova, J. Adelsberger, A. Sepe, M. A. Niedermeier, P. Lindner, S. S. Funari, R. Jordan and C. M. Papadakis, *J. Phys. Chem. C*, (2012), **116**, 15765–15774.

[Granite 2012] 106 M. Granite, A. Radulescu and Y. Cohen, *Langmuir*, (2012), **28**, 11025–11031.

[Gutfleisch 2000] O. Gutfleisch, Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2000), **33**, 157.

[Gutfleisch 2011] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, and J. Ping Liu, *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*, *Adv. Mater.* (2011), **23**, 821–842.

[Harris 2010] V. G. Harris, Y. Chen, A. Yang, S. Yoon, Z. Chen, A. L. Geiler, J. Gao, C. N. Chinnasamy, L. H. Lewis, C. Vittoria, E. E. Carpenter, K. J. Carroll, R. Goswami, M. A. Willard, L. Kurihara, M. Gjoka, and O. Kalogirou, "High Coercivity Cobalt Carbide Nanoparticles Processed via Polyol Reaction: a New Permanent Magnetic Material," *J. Phys. D*, **43**, 165003 (2010).

[Helfer 2005] Helfer, E., Panine, P., Carlier, M.-F. & Davidson, P. *Biophys. J.* (2005), **89**, 543 – 553.

[Henkel 1964] Henkel O., *Phys. Stat. Sol.* **7**, (1964), 919.

[Hilding 2003] Hilding J, Grulke EA, Zhang ZG, Lockwood F (2003) Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids *J Dispers Sci Technol* p.1-41

[Hoffer 1966]. G. Hoffer and K. Strnat: *IEEE Trans. Magn.*, (1966), **2**, 487 – 89.

[Dubowik 1996] Holland, Series 1991, Amsterdam; New York

[Horechyy 2010] A. Horechyy, E. Nikolaos Zafeiropoulos, B. Nandan, P. Formanek, F. Simon, A. Kiriya and M. Stamm, Highly ordered arrays of magnetic nanoparticles prepared via block copolymer assembly, *J. Mater. Chem.*, (2010), **20**, 7734–7741

[Hough 1993] Hough, L. A.; Islam, M. F.; Hammouda, B.; Yodh, A. G.; Heiney, P. A. Structure of Semidilute Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions and Gels. *Nano Lett.* (2006), **6**, 313–317.

[Hozelitz 1952] Hozelitz K.: *Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, U.K, 1952.

[Dubowik 1996] Jia ZJ, Wang ZY, Xu CL, Liang J, Wei BQ, Wu DH, Zhu SW *Mater Sci Eng A* (1999) ,**271**, 395.

[Jiles 1986] Jiles D.C., Atherton D.L., *Theory of ferromagnetic hysteresis*, *J. Magn Magn. Mater.* (1986), **61**, 48–60.

[Jiménez-Villacorta 2008] F. Jiménez-Villacorta and C. Prieto: J. Magnetic properties and interaction mechanisms of iron-based core–shell structures prepared by sputtering at low substrate temperatures *Phys. Condens. Matter*, (2008), **20**, 085216.

[Judy 1993] Judy, J. H., *Experimental Studies of Noise in Isotropic Longitudinal CoCrTa/Cr ThinFilm Media*, *IEEE Trans. Magn.*, Vol. MAG-29, **1**, 209-214, January 1993.

- [Kelly 1989] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell, Switching mechanisms in cobalt phosphorus thin films, *IEEE Trans Mag.* **25** (1989) 3881.
- [Legrand 2001] J. Legrand, Pileni M. P., C. Petit, Domain Shapes and Superlattices Made of 8 nm Cobalt Nanocrystals: Fabrication and Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. B*, (2001), **105**, 5643.
- [Lewis 2006] L.H. Lewis, C.L. Harland, R.W. McCallum, M.J. Kramer, and K.W. Dennis Phase-separated alloys for bulk exchange-biased permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, (2006),p. 08E908. **99**
- [Lewis 2013] Lewis Laura H. and FELIX JIME NEZ-VILLACORTA, Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS*, **44A**, JANUARY 2013
- [Li 2008] Q. F. Li, J. B. He, E. Glogowski, X. F. Li, J. Wang, T. Emrick and T. P. Russell, Responsive Assemblies: Gold Nanoparticles with Mixed Ligands in Microphase Separated Block Copolymers *Adv. Mater.*, (2008), **20**, 1462.
- [Lin 2003] K.-W. Lin, R.J. Gambino, and L.H. Lewis, Structural and magnetic characterization of ion-beam deposited NiFe/NixFe1-xO composite films, *J. Appl. Phys*, (2003), **93**, 6590 – 92.
- [Lin 1990] M. Y. Lin, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, and P. Meakin. Universal reaction-limited colloid aggregation. *Physical Review A*, **41(4)**, 2005–2020, (1990).
- [Lindner 1991] Lindner, P., Zemb, T., *Neutron, X-Ray and Light Scattering: Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymetric Systems: Proceedings of the European Workshop* (1991)
- [Livingston 1996] Livingston J.D.: *Driving Force, the Natural Magic of Magnets*, Harvard University Press, Cambridge, MA, 1996.
- [Luborsky 1961] F. E. Luborsky *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 171S.
- [Luo 2008] Luo Yang, *Proc. 20th Int. Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*, (Ed: D. Niarchos), 2008, 27.
- [Maurer 2011] Maurer T, Zighem F, Fang W, Ott F, Chaboussant G, Soumare Y, Ait Atmane K., Piquemal J.-Y, Viau G, Dipolar interactions in magnetic nanowire aggregates (2011), *J. Appl. Phys.*, **110**, 123924.

- [Maurer 2009] Maurer T., F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, C. Gatel, Coercivity drop in exchange biased Co nanowires induced by AFM fluctuations, *Phys. Rev. B*, (2009), **80**, 064427.
- [Maurer 2009] Maurer T., Magnetism of anisotropic nano-objects : Magnetic and neutron studies of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$  nanowires, Thèse de l'Université Paris 11, Orsay, 2009.
- [McMichael 1994] R. D. McMichael, Ferenc Vajda, and Edward Della Torre, Demagnetized-state dependence of Henkel plots. II. Domain wall motion, *J. Appl. Phys.* **75**, 5692 (1994).
- [Mehta 2012] Jaytry Mehta, Elsa Rouah-Martin, Bieke Van Dorst, Bert Maes, Wouter Herrebout, Marie-Louise Scippo, Freddy Dardenne, Ronny Blust, and Johan Robbens, Selection and Characterization of PCB-Binding DNA Aptamers, 2012 ANALYTICAL CHEMISTRY
- [Meiklejohn 1956] W.H. Meiklejohn and C.P. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.*, (1956), **102**, 1413 – 14.
- [Mendelsohn 1955] L. I. Mendelsohn, F. E. Luborsky, and T. O. Paine, Permanent-magnet properties of elongated single-domain iron particles, *J. Appl. Phys.* **26**, 1274 (1955)
- [Murray 2001] C. B Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *J. Res. & Dev.*, (2001), **45**, 47.
- [Neppiras 1984] Neppiras EA, Acoustic cavitation: An introduction (1984) *Ultrasonics* **22**, 25-28
- [O'Handley 2000] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials, Principles and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2000.
- [Ott 2009] F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field, *J. Appl. Phys.* **105**, 013915 (2009).
- [Ott 2007] L. Starkey Ott, R. G. Finke, Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers, *Chem. Rev.* (2007), **251**, 1075.
- [Panchanathan 1995] V. Panchanathan, Magnequench Magnets Status Overview, *J. Mater. Eng. Perf.*, (1995), **4 (4)**, 423 – 29.
- [Panagiotopoulos 1996] Panagiotopoulos I., L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis, Exchange spring behavior in nanocomposite hard magnetic material, *J. Magn. Magn. Mat.* **152**, 353 (1996).

- [Panagiotopoulos 2013] Ioannis Panagiotopoulos, Weiqing Fang, François Boué, Kahina Ait-Atmane, Jean-Yves Piquemal, Guillaume Viau, Florent Dalmas, Frédéric Ott, Low dipolar interactions in dense aggregates of aligned magnetic nanowires. JAP 2013
- [Panagiotopoulos 2013b] Ioannis Panagiotopoulos, Weiqing Fang, Frédéric Ott and François Boué, Kahina Ait-Atmane, Jean-Yves Piquemal, Guillaume Viau, Packing fraction dependence of the coercivity and the energy product in nanowire based permanent magnets. JAP 2013
- [Tetsukawa 2005] Hiroki Tetsukawa, Hirofumi Kondo, Activation volume and interaction of metal particulate media, J. Magn. Magn. Mat. **295** 191–196 (2005).
- [Park 2007] Park J-M, Kim S-J, Yoon D-J, Hansen D, DeVries L, Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites using electro-micromechanical technique Composites Science and Technology, **67**, 2121–2134, (2007)
- [Park 2006] Park M. J. and K. Char, Effect of the Casting Solvent on the Morphology of Poly(styrene-*b*-isoprene) Diblock Copolymer/Magnetic Nanoparticle Mixtures, Langmuir, (2006), **22**, 1375.
- [Poulin 2002] Philippe Poulin, Brigitte Vigolo, Pascale Launois, Films and fibers of oriented single wall nanotubes, Carbon, **40**, Issue 10, (2002), 1741 – 1749
- [Puntes 2002] V. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, Synthesis of hcp-Co Nanodisks, J. Am. Chem. Soc., (2002), **124**, 12874.
- [Ravy 2006] Sylvain Ravy, Cours “Structure de la Matière Condensée” du master M2 de Physique de la Matière Condensée de l’Ecole Doctorale de physique de la région parisienne (2006). <http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/ravy/>.
- [Respaud 1998] M Respaud, JM Broto, H Rakoto, A. R. Fert, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, L. Thomas and B. Barbara, Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles, PHYSICAL REVIEW B 57 Issue:5 (1998) 2925-2935
- [Robbes 2011] Robbes A-S, Cousin F, Meneau F, Dalmas F, Boué F, Jestin J, Nanocomposite Materials with Controlled Anisotropic Reinforcement Triggered by Magnetic Self-Assembly Macromolecules, **44**, Issue: 22 p. 8858-8865
- [Roucoux 2002] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Chem. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? Rev. (2002), **102**, 3757.

[Schmitz 1990] Schmitz, K. S., An introduction to dynamic light scattering by macromolecules Academic Press, Series 1990, San Diego

[Shi 2013] L. Shi, Structures de complexes électrostatiques entre un polyélectrolyte de rigidité variable et des nanoparticules de taille contrôlée, Thèse soutenue 2013, Paris VII

[Schaefer 2003] 111 D. W. Schaefer, J. Zhao, J. M. Brown, D. P. Anderson and D. W. Tomlin, Chem. Phys. Lett., (2003), **375**, 369–375.

[Skomski 2000] R. Skomski ,Permanent Magnetism 1st edition (2000).

[Skomski 2000b] R. Skomski, H. Zeng, M. Zheng and D.J. Sellmyer, Phys. Rev. B, **62**, N°6 (2000).

[Skumryer 2003] Vassil Skumryev, Stoyan Stoyanov, Yong Zhang, George Hadjipanayis, Dominique Givord, Josep Nogués, Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, Nature 423 (2003) 850-853

[Soumare 2008] Y. Soumare, Synthèse et organisation de nanoparticules magnétiques anisotropes par Chimie Douce : nouveaux précurseurs pour aimants permanents, thèse soutenue en 2008 à Paris VII

[Spaldin 2003] Spaldin N., Magnetic Materials, Fundamental and Devices Applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.

[Spratt 1988] G.W.D. Spratt, P.R. Bissell, R.W. Chantrell, E.P. Wohlfarth, Static and dynamic experimental studies of particulate recording media J. Magn. Magn. Mater. **75** (1988) 309.

[Strnat 1972] Strnat K.J., The hard-magnetic properties of rare earth-transition metal alloys, IEEE Trans. Magn., (1972), **8**, 511 – 16.

[Stefan 1998] Thamm Stefan, Jurgen Hesse , The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process, J. Magn. Magn. Mat. **184**, 245-255 (1998).

[Strnat 1967] Strnat. K., G. Hoffer, J. Olson, W. Ostertag, and J.J. Becker, A Family of New Cobalt-Base Permanent Magnet Materials, J. Appl. Phys., (1967), **38**, 1001 – 02.

[Sun 2000] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, Science, (2000), **287**, 1989.

[Takahashi 1993] H. Takahashi, K. Mitsuoka, M. Komuro, and Y. Sugita, Synthesis of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> films by using reactive plasma, J. Appl.Phys., (1993), **73**, 6060 – 62.

- [Tauc 1974] J. Tauc: Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. J. Tauc ,Plenum Press, Series 1974, New York and London
- [Tohoku 2011] Tohoku 2011: Conference on Critical Materials for a Clean Energy Future, October 4 – 5, 2011
- [Ung 2007] Ung D, Soumare Y, Chakroune N, Viau G, Vaulay M.-J, Richard V, Fiévet F, Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol, Chem. Mater., (2007), **19 (8)**, 2084–2094
- [Van de Veerdonk 1989] Van de Veerdonk René J. M., Xiaowei Wu, and Dieter Weller, Switching field distributions and [DELTA]M measurements for perpendicular media, IEEE Trans Mag. **38**, 2450 (1989).
- [Wang 1996] Wang, Y.; Liu, H.; Huang, Y. Immobilization of polymer-protected metal colloid catalysts by the formation of polymer hydrogen bond complexes, Polym. Adv. Technol. (1996), **7**, 634.
- [Wang 1997] Wang, Q.; Liu, H.; Wang, H. Immobilization of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids and Their Catalytic Properties for Hydrogenation of Olefins, J. Colloid Interface Sci. (1997), **190**,380.
- [Wang 2004] Wang, H.; Zhou, W.; Ho, D. L.; Winey, K. I.; Fischer, J. E.;Glinka, C. J.; Hobbie, E. K. Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study. Nano Lett. (2004), **4**, 1789–1793.
- [Wang 2008] Zhongzhu Wang, Hong Bi, Jian Liu, Tao Sun, Xianliang Wu, , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **320**, Issue 16, (2008), 2132 – 2139
- [Wiedenmann 2002] Wiedenmann A, Hoell A, Kammel M, Small-angle scattering investigations of cobalt-ferrofluids using polarised neutrons, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **252** (2002) 83 – 85
- [Wohlfarth 1958] Wohlfarth E.P., Correlation of Thermal Etch Pits with Dislocations in Silver, J. Appl. Phys. **29** (1958) 595.
- [Xu 2008] C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral and R. J. Composto, Polymer, (2008), **49**,3568.
- [Yurekli 2004] Yurekli, K.; Mitchell, C. A.; Krishnamoorti, R. Small-Angle Neutron Scattering from Surfactant-Assisted Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc. (2004), **126**, 9902–9903.

[Zeng 2002] Zeng H, Sun SH, Vedantam TS, Liu JP, Dai ZR, Wang ZL, Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly, *Appl. Phys. Lett.*, (2002), **80**, 2583

[Zhao 2005] Zhao CG, Hu GJ, Justice R, Schaefer DW, Zhang SM, Yang MS, Hana CC, Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization, *Polymer* (2005), **46**,5125.

[Zhou 2004] Zhou, W.; Islam, M. F.; Wang, H.; Ho, D. L.; Yodh, A. G.; Winey, K. I.; Fischer, J. E. Small Angle Neutron Scattering from Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions: Evidence for Isolated Rigid Rods and Rod Networks. *Chem. Phys. Lett.* (2004), **384**, 185–189.

