



HAL
open science

Nanocomposites magnétiques à conductivité macroscopique nulle pour applications en RF

Hélène Takacs

► **To cite this version:**

Hélène Takacs. Nanocomposites magnétiques à conductivité macroscopique nulle pour applications en RF. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT080 . tel-01233283

HAL Id: tel-01233283

<https://theses.hal.science/tel-01233283v1>

Submitted on 24 Nov 2015

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Hélène TAKACS

Thèse dirigée par **Bernard VIALA**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information (LETI)**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Nanocomposites magnétiques à conductivité macroscopique nulle pour applications en RF

Thèse soutenue publiquement le **6 octobre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Ala SHARAIHA

Professeur, Université Rennes 1, Rennes, Examineur, Président du jury

M. Jean-François BOBO

Directeur de Recherche, CNRS CEMES/ONERA, Toulouse, Rapporteur

M. Christian BROSSEAU

Professeur, Université de Bretagne, Brest, Rapporteur

M. Jacques JESTIN

Chargé de Recherche, CNRS LLB, Saclay, Examineur

M. Francisco J. TERÁN

Chercheur, iMdea Nanociencia, Madrid, Examineur

M. Bernard VIALA

Ingénieur de Recherche HDR, CEA LETI, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Cécile GOURGON

Directrice de Recherche, CNRS LTM, Grenoble, Co-Directrice de thèse

M. Jean-Hervé TORTAI

Chargé de Recherche, CNRS LTM, Grenoble, Co-Encadrant

M. Patrick POVEDA

Ingénieur, STMicroelectronics, Tours, Invité



Je tiens dans un premier temps à remercier Nicolas Bertolami puis Philippe Robert, et Christophe Billard de m'avoir accueillie au sein du laboratoire des composants radio-fréquence (LCRF) dans le service des composants micro-systèmes (SCMS) au CEA Leti à Grenoble.

Je souhaite dans un deuxième temps remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail de thèse : les rapporteurs Jean-François Bobo et Christian Brosseau, et les examinateurs Jacques Jestin, Ala Sharaiha et Francisco Terán. Merci aussi à Patrick Poveda.

Je ne peux aller plus loin sans remercier chaleureusement mon directeur de thèse Bernard Viala (Leti). Merci pour ces trois ans sous ta direction, tes conseils avisés, ton optimisme, ta confiance. Merci aussi pour ta disponibilité en toutes circonstances, tes encouragements et enfin, pour tous les bons moments partagés. Je souhaite de plus remercier Cécile Gourgon (LTM) qui a co-dirigé ces travaux. Merci pour ta gentillesse, tes remarques et tes conseils.

Je remercie également mon encadrant de thèse Jean-Hervé Tortai (LTM), pour toutes les discussions scientifiques, les remarques judicieuses, et les analyses constructives qui ont permis de faire avancer ces travaux et parfois de sortir d'impasses, le tout dans la bonne humeur.

Je veux ensuite remercier Florence Duclairoir (Inac) qui a participé de près à l'encadrement de cette thèse, pour sa présence bienveillante, sa disponibilité, et sa rigueur.

A tous les quatre – Bernard, Cécile, JH et Florence – je dis un grand MERCI. Merci d'avoir partagé votre expertise avec moi, de m'avoir transmis au moins une partie de vos connaissances, et d'avoir corrigé mon manuscrit super efficacement, bref, d'avoir été des encadrants idéaux !

Je voudrais remercier Juvenal Alarcon Ramos qui m'a été d'une aide précieuse pour toutes les caractérisations RF. Sans toi, toute cette partie aurait été laborieuse. Merci pour ta patience, ton optimisme, ta persévérance, ta pédagogie, et ta bonne humeur. Ce fut un réel plaisir de partager toutes ces heures de travail avec toi.

J'aimerais remercier Vanessa Hermán, qui a rejoint le projet en tant que post-doc au milieu de ma thèse. Ce fut un régal de travailler avec toi. Merci pour ton aide, notamment sur la chimie des polymères. Merci pour ta bonne humeur et ton soutien, sur lequel je pouvais compter à tout moment. Enfin, merci de m'avoir permis de continuer à pratiquer mon espagnol !

Plusieurs personnes m'ont aussi aidé ponctuellement ou régulièrement tout au long de ces trois ans et méritent amplement des remerciements : Hervé Achard pour la métallisation de plaques 100 mm, François Aussenac et Hanako Okuno pour les observations microscopiques, Kévin Benedetto pour les caractérisations électriques, Julien Cordeiro pour les mesures optiques en solution, Elena Gusarova pour la fabrication des véhicules de tests électriques ainsi que leur caractérisation, Pierre-

Henri Jouneau pour la nanotomographie et Gwénolé Tallec pour le traitement des images obtenues, Denis Rouchon pour la spectroscopie Raman, et de manière générale, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ces travaux.

Je remercie bien sûr tout le service SCMS, et plus particulièrement le 40.17 dont Henri, Hervé, Jean, Sylvain, Marjolaine, Julie, Gwen, Veronika, Christel, Bruno, Bertrand, Marie-Claire, Marie, Catherine, Mathilde, Cécile, Célia, Warda, Elisa, Maxime, Yves, Valentin, Toshi... Merci à tous pour votre accueil et pour tous les bons moments passés à la cantine, au café, aux pots (de départ, d'arrivée, de vacances, de rentrée etc...)

Enfin, je remercie Adrien, ma sœur Alice et mes parents Bernadette et Olivier, qui m'ont soutenue et encouragée depuis le début.

Introduction	1
Chapitre 1. Bibliographie	7
1. Synthèse de nanoparticules	9
1.1. Synthèses par voie physique (dite « sèche »)	9
1.1.1. Pyrolyse spray	9
1.1.2. Pyrolyse laser	9
1.2. Synthèses par voie chimique (dite « humide »).....	10
1.2.1. Coprécipitation	10
1.2.2. Décomposition thermique	10
1.2.3. Microémulsion.....	10
1.3. Comparaison des différentes méthodes de synthèse.....	11
1.4. Nanoparticules magnétiques.....	12
1.4.1. Nanoparticules d'oxydes magnétiques	12
1.4.2. Nanoparticules métalliques magnétiques	12
1.5. Protection des nanoparticules métalliques magnétiques	15
1.5.1. Protection par revêtements classiques	15
1.5.2. Protection par le graphène	16
1.6. Conclusion sur la synthèse de nanoparticules magnétiques	18
2. Synthèse de nanocomposites.....	18
2.1. Etat de l'art général	18
2.2. Nanocomposites magnétiques oxyde/polymère	19
2.2.1. Introduction	19
2.2.2. Fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques.....	20
2.2.3. Elaboration de films de nanocomposites magnétiques.....	21
2.3. Nanocomposites magnétiques métal/polymère	22
Chapitre 2. Techniques de caractérisation	27
1. Caractérisation en solution.....	29
1.1. Préparation des échantillons	29

1.2.	Etudes de temps de sédimentation.....	29
1.3.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	30
1.4.	Microscopie électronique à transmission (MET)	31
2.	Caractérisation en poudre	31
2.1.	Préparation des échantillons	31
2.2.	Caractérisation thermique.....	32
2.2.1.	Calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC).....	32
2.2.2.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	33
2.3.	Mesure d'aimantation à saturation (VSM)	34
3.	Caractérisation en film	34
3.1.	Préparation des échantillons	34
3.2.	Caractérisation morphologique	35
3.2.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
3.2.2.	Nano-tomographie (FIB-3D).....	35
3.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	36
3.4.	Spectroscopie Raman	36
3.5.	Caractérisation électrique de films	36
3.6.	Caractérisation magnétique de films (VSM).....	37
	Chapitre 3. Elaboration de nanocomposites en solution	39
1.	Matériaux de départ.....	41
1.1.	Nanoparticules magnétiques.....	41
1.1.1.	Critères de sélection	41
1.1.2.	Nanoparticules disponibles commercialement	42
1.1.3.	Matériaux retenus et leur caractérisation.....	42
1.2.	Polymères	47
1.2.1.	Critères de sélection	47
1.2.2.	Polymères pour la fonctionnalisation du graphène.....	47
1.2.3.	Matériaux retenus et leur caractérisation.....	49
1.3.	Solvants	51

1.3.1.	Critères de sélection	51
1.3.2.	Matériaux retenus	52
2.	Procédés de formulation	53
2.1.	Principe général du protocole expérimental	53
2.2.	Désagglomération et dispersion des nanoparticules	54
2.3.	Fonctionnalisation des nanoparticules par le polymère P ₁	55
2.4.	Encapsulation par le polymère P ₂	57
3.	Résultats expérimentaux.....	58
3.1.	Effet de la sonication sur les nanoparticules	58
3.2.	Greffage du polymère P ₁	61
3.3.	Stabilité des nanocomposites en solution	63
4.	Conclusion.....	65
Chapitre 4. Procédé de fabrication et films de nanocomposites.....		67
1.	Techniques de dépôt.....	69
1.1.	Introduction	69
1.2.	Dépôt par goutte (drop-casting).....	69
1.3.	Dépôt par retrait vertical (dip-coating).....	70
1.4.	Dépôt par centrifugation (spin-coating)	71
2.	Procédés retenus	73
2.1.	Principe général du protocole expérimental	73
2.2.	Dépôt par centrifugation (spin-coating)	73
2.3.	Recuit thermique d'évaporation du solvant.....	76
3.	Procédés innovants.....	77
3.1.	Planarisation des films déposés	77
3.2.	Transfert des films sur membrane plastique souple	80
4.	Résultats expérimentaux.....	82
4.1.	Propriétés structurales des films	82
4.1.1.	Observation macroscopique	82
4.1.2.	Observation microscopique	83

4.2.	Propriétés thermiques et détermination du taux de charge	85
4.2.1.	Transition vitreuse et interactions polymère/nanoparticules	85
4.2.2.	Comportement thermique et fraction massique.....	87
4.3.	Considération volumique.....	91
4.3.1.	Détermination de la fraction volumique maximale $x_{v,max}$	91
4.3.2.	Nanotomographie et visualisation 3D	93
4.4.	Propriétés magnétiques statiques DC des films.....	94
4.4.1.	Cycles hystérésis	94
4.4.2.	Effet du procédé de planarisation/transfert.....	97
4.4.3.	Caractéristiques magnétiques DC.....	97
4.4.4.	Résistivité et relation avec l'aimantation.....	100
4.4.5.	Diagrammes de phases	101
5.	Conclusion.....	103
Chapitre 5. Véhicules de tests et caractérisation fonctionnelle		105
1.	Motivations	107
2.	La conductivité	109
2.1.	Une problématique différente en fonction des applications	109
2.2.	Percolation électrique dans les nanocomposites.....	110
2.2.1.	Conductivité plane par la méthode « 4 pointes ».....	110
2.2.2.	Caractéristiques I-V par la méthode « 4 pointes ».....	112
2.2.3.	Caractéristiques I-V par la méthode « plaque »	113
2.3.	Conclusions sur les propriétés électriques.....	118
3.	La perméabilité.....	119
3.1.	Un changement de paradigme	119
3.2.	Propriétés radioélectriques des nanocomposites	120
3.2.1.	Rappels propres à la mesure RF	121
3.2.2.	Perméabilité par la méthode « large bande » - Mesures <i>ex-situ</i>	122
3.2.3.	Grandeurs effectives par la méthode « résonante » - Mesures <i>in-situ</i>	131
3.3.	Conclusions sur les propriétés magnétiques.....	149

4.	Conclusion.....	149
	Conclusion générale	151
	Références	159
	Production scientifique	169
1.	Conférences internationales	171
2.	Articles avec comité de lecture	171
3.	Brevets.....	172

Introduction

Les nanocomposites à base de polymères sont des matériaux consistant en une matrice organique dans laquelle sont dispersées des charges nanométriques inorganiques, les propriétés du composite pouvant être ajustées à façon suivant la nature de ces charges principalement. Dans le domaine de l'électronique, ils font l'objet d'intenses recherches car on devine leur potentiel à faire le lien entre la matière condensée et la matière molle – c'est à dire entre matériaux *solides* historiques et matériaux organiques, moléculaires ou d'inspiration biologique, plus récents. Les charges nanométriques sont essentiellement des oxydes du fait de leur compatibilité chimique étendue avec les polymères. Les nanocomposites à base de nanotubes de carbone/polymère et de métal/polymère sont bien plus récents et font souvent appel à des structures cœur-coquille. Les nanoparticules cœur-coquille comprennent un cœur d'un matériau et une coquille d'un autre matériau. La combinaison des deux matériaux donne lieu en général à des propriétés améliorées. Nous renvoyons ici le lecteur vers les articles généralistes suivants [1, 2].

Dans le domaine particulier de l'électromagnétisme, la structure cœur-coquille métal-polymère pourrait permettre la levée du principal verrou lié aux matériaux ferromagnétiques : la conductivité. Les matériaux magnétiques doux ont longtemps été divisés en deux catégories : 1) les métaux de transition 3d (Fe, Ni, Co) et leurs alliages métalliques, à forte aimantation mais conducteurs et 2) leurs oxydes (tels que les ferrites), par définition isolants mais avec un moment magnétique très fortement altéré. Préfigurant les nanocomposites, des matériaux possédant une nanostructure hétérogène ont commencé à être étudiés, et ont conduit plus tard à la production de matériaux magnétiques nanocristallins. Ces derniers sont constitués d'une phase magnétique nanostructurée finement dispersée au sein d'une matrice peu ou pas magnétique. Dans les années 90 a suivi une classe intermédiaire de matériaux magnétiques nanogranulaires, nettement plus résistifs, consistant en des nanocristallites magnétiques encapsulées dans une matrice inorganique amorphe. A partir de là, la communauté radiofréquence (RF) a commencé à s'intéresser aux films à forte aimantation et forte résistivité pour les MMICs (Monolithic Microwave Integrated Circuit). Faisant la connexion avec les nanocomposites, une classification très complète des nanocomposites et matériaux magnétiques nanostructurés est présentée dans l'article de Leslie-Pelecky [3].

Dans cette thèse, les nanocomposites métal/polymères sont présentés comme une alternative pour obtenir des matériaux artificiels à aimantation intermédiaire mais dont la conductivité macroscopique serait inhibée avec l'utilisation d'un polymère (non conducteur). De plus, des propriétés magnétiques douces sont à portée de main si l'on choisit les nanoparticules avec attention. Avec des nanoparticules magnétiques métalliques à fort moment, et une structure idéalement compacte, alors les composites seront dominés par les forces dipolaires de manière uniforme. La stratégie que nous visons réside donc dans le contrôle des propriétés magnétiques collectives de nanoparticules densément assemblées et couplées par interactions magnétostatiques. Néanmoins, leur utilisation implique de surmonter d'abord le problème de leur oxydation spontanée, inévitable pour des matériaux

métalliques à ces dimensions. Ce défi a été relevé à la fin des années 90 lorsqu'il a été montré qu'une protection durable contre l'oxydation des nanoparticules métalliques existait : il s'agit de quelques couches de graphène. Depuis, des nanoparticules magnétiques métalliques protégées par du graphène (M/C) ont commencé à arriver sur le marché, sous forme de nanopoudres, principalement pour des applications biologiques (Turbobeads®). Un nouveau challenge apparaît dès lors : celui de convertir ces nanopoudres en un matériau dense et solide. Sans une tenue mécanique renforcée (qui n'existe pas naturellement), il est quasi-impossible d'envisager d'autres applications que celles en solutions. C'est un défi d'importance qui peut être relevé si l'on utilise un polymère (P) pour rendre le matériau final cohésif. L'intérêt d'une telle structure générique (M/C//P) est détaillé dans [4]. (L'appellation // qui signifie « greffé » nous est propre.) Il rejoint un large panel d'applications et de méthodes de fabrication proches de la plasturgie, de l'emballage ou encore de la sérigraphie qui sont à bas coût de production et compatibles avec des températures de procédés modérées.

L'idée d'un matériau magnétique avec des nanoparticules métalliques encapsulées dans un polymère a été publiée pour la première fois en 1989 par IBM [5] qui a tenté de fabriquer le premier médium artificiel pour l'enregistrement magnétique avec une structure cobalt/polystyrène. Son élaboration a reposé sur la technique de pulvérisation cathodique pour la phase métallique couplée à une polymérisation plasma pour le polymère. Au final, la tenue mécanique s'est avérée insuffisante pour poursuivre dans cette voie. En anticipant sur nos résultats, nous avons confirmé que mélanger directement des nanoparticules métalliques dans une matrice polymère n'est pas une solution viable, les premiers films obtenus par cette méthode montrant un manque rédhibitoire de cohésion et de résistance mécanique. Ainsi, il apparaît indispensable que les nanoparticules soient physiquement et efficacement liées au polymère matrice, ce qui a été montré récemment par Fuhrer *et al.* [6] avec la mise au point d'un élastomère magnétique renforcé par greffage chimique. Ceci va constituer un de nos objectifs phares.

Les objectifs de ces travaux de thèse se déclinent donc à plusieurs niveaux. Il s'agit d'abord de développer et d'optimiser un procédé nouveau, et que l'on veut simple et industriellement transférable, pour la fabrication de films magnétiques artificiels (c'est-à-dire non conducteurs). De plus, ces films de nanocomposites doivent être intégrables en technologie MMICs et visent plus particulièrement les dispositifs antennaires RF à terme.

Pour cela, la stratégie adoptée est l'élaboration de films nanocomposites M/C//P à base de *polystyrène* utilisant comme phase magnétique des nanoparticules métalliques de *cobalt* ou de *nickel* protégées de l'oxydation par une coquille existante de *graphène* (Co/C) – ou de carbone dans le cas particulier du nickel (Ni/C) pour être exact. En raison des quantités nécessaires, nous utiliserons ici des nanopoudres commerciales, de chez Sigma Aldrich – Turbobeads pour Co/C et Skyspring Nanomaterials pour Ni/C. Ensuite toute la formulation tournera autour de l'idée de greffer le

polymère de la manière la plus intime qui soit avec ces nanoparticules, d'abord pour assurer une solidité suffisante au futur nanocomposite et également pour homogénéiser la phase métallique au sein de la matrice. On vise une dispersion statistique des nanoparticules dans le polymère et les écarts au cas idéal conditionneront grandement les comportements magnétiques et électriques réels qui vont décider à terme de l'applicabilité ou non de ces matériaux.

Pour y arriver, nous devons tour à tour résoudre la problématique de la **désagglomération** de ces poudres qui sont fortement interactives, leur **stabilité** en solvant et enfin générer des fonctions de **greffage** appropriées. A l'issue de cette première phase de formulation, nous devons mettre au point le procédé de dépôt par spin-coating qui n'est pas connu ici. Cette étape cruciale est conditionnée par l'obtention d'un temps de stabilité des suspensions élevé (par exemple une heure). Pour satisfaire à ce premier critère, nous choisissons une structure cœur-coquille métal-polymère qui est sensée augmenter la stabilité des suspensions métalliques en solvant. Pour des raisons technologiques, il sera ensuite indispensable d'ajouter un second polymère hôte afin d'assurer un maintien mécanique global des films sur leur substrat, et de garantir une surface la plus plane possible.

Nous devons faire face ensuite à l'objectif décisif de fonctionnalité de ces films, qui passe par l'évaluation de leurs propriétés radioélectriques *in fine*. Pour cela le polymère greffé aux nanoparticules doit en premier lieu assurer une isolation électrique optimale entre particules. Comme il s'agit d'un système métal/diélectrique, des propriétés électriques percolatives sont attendues et devront être regardées. Ce polymère doit par ailleurs permettre une répartition spatiale équidistante des nanoparticules et avec l'épaisseur la plus faible possible pour maximiser l'ordre ferromagnétique du milieu et donc sa perméabilité effective. L'ambition de cette tâche est de réaliser une seconde coquille de PS de seulement quelques nanomètres d'épaisseur et qui doit encapsuler parfaitement la coquille de protection existante. Au final la permittivité effective du milieu sera également évaluée.

Nous ferons par la suite référence à ces nanocomposites par $M/C//P_1/P_2$, où $M = \text{Co}$ ou Ni est le cœur métallique, C est la première coquille de graphène (ou carbone), P_1 est la deuxième coquille de polystyrène greffée aux particules M/C et P_2 est le polystyrène matrice – le symbole $//$ symbolisant le greffage. Deux sortes de polystyrène seront choisies en fonction. L'ensemble de la préparation des suspensions sera faite par sono-chimie. Enfin, deux types de greffage seront étudiés : non-covalent (voie prioritaire) et covalent (voie exploratoire). L'idée maitresse est de s'appuyer sur la connaissance des chimies de fonctionnalisation du graphène (et du carbone), ce qui rend les procédés que l'on va établir indépendants de la nature du cœur métallique et donc exploitables ailleurs. Cet aspect du travail motivera la collaboration avec le laboratoire RICC du CEA DSM/INAC/SCIB. Une connaissance en sciences des polymères n'en est pas moins indispensable, d'où l'équipe interdisciplinaire entre le CEA LETI et le laboratoire LTM du CNRS au sein duquel a été effectuée cette thèse. Enfin, la demande d'un procédé robuste et à visée industrielle s'inscrivait dans le cadre

du projet d'Avenir TOURS 2015 dont le CEA LETI est le partenaire principal. Le projet applicatif dont la réalisation de primo véhicules de tests intégrés avec films de nanocomposites et la volonté de protéger les inventions potentielles par le dépôt de brevets sera porté par le laboratoire LCRF du CEA DRT/DCOS/SCMS. Il s'agit donc d'un environnement de travail fortement multidisciplinaire qui permet d'envisager de réaliser tous les objectifs énoncés ici.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres se voulant un reflet fidèle de la chronologie, du contenu et des différents contextes dans lesquels seront réalisés ces travaux. Les Chapitres 1 et 2 contiennent des revues bibliographiques. Les Chapitres 3, 4 et 5 correspondent aux trois grandes tâches expérimentales, qui sont : 1) la formulation par sono-chimie, 2) le dépôt par spin-coating et 3) la fabrication de véhicules de tests. Nous résumons brièvement chaque contenu.

Le Chapitre 1 présente un état de l'art de la fabrication des nanocomposites magnétiques. Il détaille entre autres les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules, avec un focus sur les nanoparticules magnétiques et sur les divers moyens de stabilisation en solution.

Le Chapitre 2 fait état du large panel de techniques expérimentales utilisées pour couvrir la complexité, notamment structurale, des nanocomposites M/C//P qui mettent en jeu les métaux, le graphène ou le carbone, et les polymères. Les caractérisations seront effectuées soit en solution, soit sous forme de poudres, soit enfin à l'état de films.

Le Chapitre 3 décrit l'intégralité du procédé de formulation (désagglomération, greffage de P_1 , ajout de P_2). Une première section explique le choix des matériaux de départ (nanoparticules, polymères, solvants). Les propriétés spécifiques des produits de formulation de chaque étape sont ensuite détaillées, notamment en fonction de la masse initiale de nanoparticules utilisée (m_i). Les fractions massiques (x_m) correspondantes seront systématiquement mesurées.

Le Chapitre 4 est consacré au dépôt par spin-coating. Pour une analyse plus physique, les grandeurs magnétiques et électriques sont corrélées à la fraction volumique (x_v) puisqu'elles sont la conséquence directe de l'occupation spatiale des nanoparticules dans le volume des films. Les résultats seront présentés et discutés avec un souci constant de confrontation à ceux de la littérature ou du domaine technique (diagrammes de phases comparatifs).

Le Chapitre 5 démarre avec un rappel des motivations pour les antennes [7] – à ce stade la réalisation d'antennes miniatures imprimées avec films de nanocomposites a été jugée prématurée. Le recours à des moyens de tests, *ex-situ* et *in-situ*, est privilégié. La conductivité des films – au sens de la percolation – les perméabilité et permittivité effectives et pertes associées seront présentées. La fabrication des véhicules de tests intégrés y sera grandement explicitée.

Chapitre 1. Bibliographie

1. Synthèse de nanoparticules

Les nanoparticules au sens large peuvent être synthétisées de diverses manières. On distingue les synthèses physiques qui conduisent à l'obtention de nanoparticules sous forme de poudre, et les synthèses dites chimiques par lesquelles les nanoparticules sont obtenues en phase liquide. Dans les deux cas, la gamme de taille accessible et la dispersion en taille des particules sont des notions fondamentales qui sont conditionnées par le type de synthèse. Nous nous focaliserons sur les nanoparticules magnétiques et les principales méthodes de synthèse associées.

1.1. Synthèses par voie physique (dite « sèche »)

1.1.1. Pyrolyse spray

Les particules obtenues par cette technique – qui consiste à vaporiser une solution dans une série de réacteurs – se présentent sous forme de poudre. Cette solution est constituée d'un mélange de solvant et de précurseurs et est introduite par une buse d'injection. Un premier réacteur, maintenu à une température constante intermédiaire (250°C), permet l'évaporation du solvant à l'intérieur des gouttes générées par le spray, tandis que le soluté se condense. Un deuxième réacteur maintenu à très haute température décompose ensuite l'aérosol solide formé afin de générer les particules. Celles-ci sont séchées puis récupérées au moyen d'un filtre électrostatique [8]. La pyrolyse spray permet de synthétiser des particules généralement sphériques, dont le diamètre est prédéterminé par la taille initiale des gouttes. A partir de précurseurs de fer par exemple, on obtient essentiellement les phases magnétite Fe_3O_4 ou maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (par oxydation ultérieure de la magnétite). Ce procédé de synthèse conduit exclusivement à la formation d'oxydes.

1.1.2. Pyrolyse laser

Ce procédé de synthèse a été imaginé et développé au début des années 1980 par Cannon *et al.* [9] et a depuis été amélioré pour l'adapter à l'échelle industrielle. Cette méthode consiste à focaliser un laser de forte puissance (100 W par exemple) sur un mélange gazeux de précurseurs préalablement chauffés, ce qui provoque sa décomposition et initie ainsi la nucléation de nanoparticules. Ces dernières sont finalement transportées vers un filtre par l'intermédiaire d'un gaz vecteur inerte. La synthèse par pyrolyse laser présente l'avantage de produire des particules de petite taille (5-20 nm), peu dispersées et non agrégées. Depuis les travaux de Cannon, un large panel de particules a été synthétisé : Si, SiC et Si_3N_4 , des ferrites [10] et plus récemment des nanoparticules de fer métalliques [11].

1.2. Synthèses par voie chimique (dite « humide »)

1.2.1. Coprécipitation

Cette voie de synthèse est connue depuis 1852 [12] et a été largement étudiée et améliorée depuis, notamment par Massart [13]. La coprécipitation est le moyen le plus simple à mettre en œuvre et le moins coûteux pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes de fer. Cette synthèse consiste à ajouter une base à une solution aqueuse saline de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sous atmosphère inerte à température ambiante ou élevée. La taille (de quelques nm jusqu'à ~ 200 nm), la forme (sphérique, cubique ou hexagonale) et la composition des nanoparticules obtenues dépendent beaucoup des conditions expérimentales (type de sels, ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, température, pH etc.). Une fois les conditions fixées, ce type de synthèse est très reproductible et permet de préparer de façon contrôlée des nanoparticules de différentes tailles et peu disperses. C'est l'une des voies de synthèse largement privilégiée de nos jours pour produire la plupart des nanoparticules d'oxydes de fer disponibles chez les principaux fournisseurs.

1.2.2. Décomposition thermique

Cette méthode de synthèse est inspirée de la préparation de nanocristaux de semi-conducteurs (CdTe, CdSe etc.) et a été développée par Murray *et al.* en 1993 [14]. Elle consiste en la décomposition thermique de composés organométalliques en solvant organique à haute température, en présence de surfactants. Les précurseurs organométalliques peuvent être des composés de type $[\text{M}(\text{acac})_n]$ (par exemple $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$) où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$, ou de type $[\text{M}^x\text{Cup}_x]$ où $\text{M} =$ ion métallique, $\text{acac} =$ acétylacétone et $\text{Cup} =$ N-nitrosophenylhydroxylamine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$ ou carbonyles. Les surfactants généralement utilisés sont des acides gras, l'acide oléique ou encore l'hexadécylamine. Si M est de valence nulle, la décomposition conduit à la formation de nanoparticules métalliques tandis qu'un précurseur avec un centre métallique cationique donnera plutôt lieu à des nanoparticules d'oxydes. La quantité relative des réactifs de départ (organométallique, surfactant et solvant) est le paramètre clé régissant la taille et la morphologie des nanoparticules obtenues. Il est également possible de jouer sur la température et la durée de la réaction pour contrôler précisément la taille des particules (de quelques nm à une cinquantaine de nm). Il s'agit d'une méthode particulièrement adaptée pour synthétiser des nanoparticules d'oxydes stabilisées en solution par fonctionnalisation *in-situ*.

1.2.3. Microémulsion

La synthèse de nanoparticules par microémulsion (ou micelles) consiste à stabiliser dans un solvant non-polaire des microgouttes de solution saline métallique aqueuse en utilisant un surfactant. Les

microgouttes vont s'entrechoquer, coalescer et se désagréger en continu, avant qu'un précipité se forme à l'intérieur des micelles. La taille des microgouttes – fixant celle des nanoparticules – est déterminée par le ratio molaire eau/surfactant. Des nanoparticules de MFe_2O_4 où $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg,$ ou Cd ou encore des nanoparticules de Co métallique ou alliage Co/Pt peuvent être produites. S'il est possible de bien contrôler la forme des particules obtenues (sphéroïdes, tubes etc.), cette méthode ne permet néanmoins pas un contrôle précis de la taille des particules synthétisées. Jusqu'à il y a une dizaine d'années, cette méthode permettait surtout de synthétiser des nanoparticules d'oxydes, mais des études approfondies sur les microémulsions « water-in-oil » permettent aujourd'hui d'obtenir de manière contrôlée des nanoparticules métalliques (Ag, Cu, Cd, Co, Ni etc.) [15].

1.3. Comparaison des différentes méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse décrites dans cette partie présentent des avantages et des inconvénients qui sont appréciés au cas par cas selon l'étude. Le Tableau 1.1 récapitule les caractéristiques de ces différents procédés. Les méthodes sont choisies en fonction des critères requis par les applications.

Tableau 1.1 Comparatif des méthodes de synthèse décrites, d'après [16]

Procédé	Synthèse	Température (°C)	Durée	Solvant	Dispersion en taille	Contrôle de la taille	Oxydes/Métaux
Pyrolyse spray	complexe	haute	sec.	aqueux	large	mauvais	Oui/Non
Pyrolyse laser	simple, atm. inerte	haute	milli-sec.	gazeux	étroite	très bon	Oui/Oui
Coprécipitation	très simple, cond. ambiantes	20-90	min	aqueux	relativement étroite	mauvais	Oui/Non
Décomposition thermique	complexe, atm. inerte	100-320	heures -jours	organique	très étroite	très bon	Oui/Non
Microémulsion	complexe, cond. ambiantes	20-50	heures	organique	relativement étroite	bon	Oui/Oui

La synthèse de nanoparticules d'oxydes est à ce jour bien maîtrisée et conduit à des matériaux dont les propriétés structurales sont bien contrôlées mais dont les propriétés magnétiques (essentiellement ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques) souffrent d'un moment magnétique fortement diminué voire nul. Un bref état de l'art des nanoparticules magnétiques à base d'oxydes est présenté dans le paragraphe 1.4.1. Peu de synthèses parmi celles décrites ici permettent d'obtenir des nanoparticules métalliques stables. Les procédés sont néanmoins en constante amélioration et de plus en plus de laboratoires s'intéressent aux nanoparticules métalliques (cf. paragraphe 1.4.2).

1.4. Nanoparticules magnétiques

La synthèse de nanoparticules magnétiques intéresse de plus en plus de chercheurs dans des domaines variés allant de la biologie médicale à la spintronique, en passant par les composants télécoms. L'aimantation à saturation et l'énergie d'anisotropie magnétocristalline sont le plus souvent les deux grandeurs cruciales pour répondre aux critères imposés par les applications visées.

1.4.1. Nanoparticules d'oxydes magnétiques

Depuis le début des années 90, c'est la synthèse de nanoparticules d'oxydes magnétiques de fer (ferrites) qui domine largement. Il y a plusieurs raisons simples à ce phénomène. La principale est que les métaux, tels que le fer, le cobalt ou encore le nickel sont très réactifs dans des conditions de température et de pression ambiantes, à petite dimension. Il est connu que le fer par exemple a une réactivité extrême à l'air, qui est accentuée à l'échelle nanométrique à laquelle il présente une pyrophoricité importante. Ces métaux ont tendance à s'oxyder spontanément au moins en surface pour former une couche de passivation qui les stabilise ensuite à l'air. Dans le cas de nanoparticules de petite taille, cette oxydation se poursuit irrémédiablement à cœur. Ce double phénomène de pyrophoricité et d'oxydation spontanée conduit au danger de travailler avec des nanoparticules métalliques instables et à la difficulté d'obtenir des propriétés magnétiques satisfaisantes. On peut également souligner que les chimies utilisées pour la synthèse des particules sont « agressives » et conduisent inévitablement à des nanoparticules totalement oxydées.

Le Tableau 1.2 présente un état de l'art non exhaustif de la synthèse de nanoparticules d'oxydes magnétiques et leurs applications. Cet état de l'art confirme la présence dominante dans les études, et ce, quelle que soit l'application visée, des nanoparticules d'oxydes de fer et de ses dérivés.

Tableau 1.2 Etat de l'art des synthèses de nanoparticules d'oxydes magnétiques et leurs applications

Particules	Synthèse	Applications	Réf.
Fe ₃ O ₄	Coprécipitation	Diagnostic médical	[17, 18]
α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ et Fe ₃ O ₄	Pyrolyse spray	Stockage et enregistrement de données	[19]
γ-Fe ₂ O ₃	Pyrolyse laser	Traitement médical	[20]
α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , FeF ₂ et FeF ₃	Pyrolyse laser	Pigments, catalyseurs, stockage données, capteurs, etc.	[21]
Co ₃ O ₄	Traitement thermique	Semi-conducteurs	[22]

1.4.2. Nanoparticules métalliques magnétiques

Depuis moins d'une dizaine d'années, plusieurs laboratoires se sont lancés dans l'étude de différentes synthèses de nanoparticules métalliques magnétiques. La voie de synthèse privilégiée est la décomposition en solution de précurseurs, les divers ligands utilisés ayant pour but à la fois de stabiliser les particules et de prévenir leur oxydation. Elles sont généralement constituées d'un métal pur et plus rarement d'un alliage métallique.

Une équipe de l'INAC (CEA Grenoble) a publié plusieurs travaux sur la synthèse de nanoparticules de FePt (cubiques ou sphériques) de taille variant de quelques nm à la dizaine de nm environ. Une étude approfondie de l'influence des ligands sur la composition finale des nanoparticules est détaillée. Notamment, une des méthodes de synthèse des nanoparticules repose sur la combinaison de la réduction du précurseur de Pt et de la décomposition du précurseur de Fe en présence de deux ligands, l'un le pentadécane nitrile – stabilisant du Pt – et l'autre l'acide oléique – stabilisant du Fe. Cette synthèse permet d'obtenir une composition quasi-équimolaire [23-25] et les nanoparticules ainsi obtenues présentent des propriétés magnétiques « dures », en raison d'une énergie magnétocristalline colossale, intéressantes pour des applications de stockage magnétique de l'information (disques durs). Elles ont par exemple des champs coercitifs particulièrement élevés, pouvant aller jusqu'à 15 kOe. De telles particules présentent également une saturation élevée (jusqu'à 1,2 T) à fort champ (> 10 kOe). Une autre étude compare différentes méthodes de synthèse et leur impact sur les propriétés des nanoparticules obtenues [26]. Les paramètres étudiés sont le précurseur de Fe, le solvant et l'agent réducteur. On obtient des particules de type cœur-coquille FePt-surfactants (cf. Figure 1.1) qui présentent des aimantations plus diluées en comparaison avec les études précédemment citées (< 0.8 T) (cf. Figure 1.2).

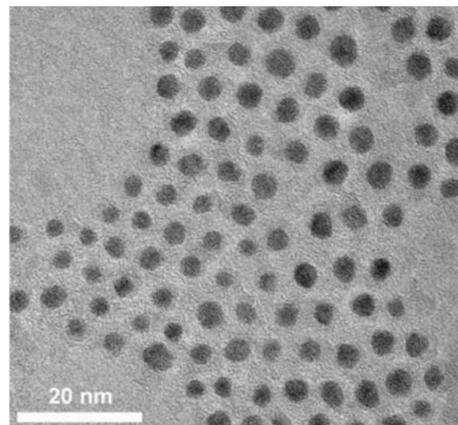


Figure 1.1 Image MET de nanoparticules de FePt [26]

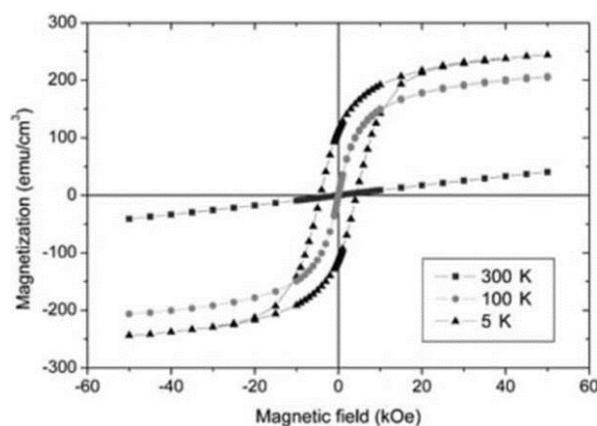


Figure 1.2 Caractérisation magnétique SQUID de nanoparticules de FePt [26]

Ce type de nanoparticules à propriétés magnétiques « dures » n'est pas adapté aux applications RF. Mais dans l'ensemble, ces travaux témoignent d'une possibilité plus large et de l'engouement croissant pour la synthèse à l'échelle de laboratoire de nanomatériaux magnétiques métalliques.

Dans un autre domaine, le laboratoire toulousain LPCNO (INSA, Toulouse) étudie depuis plusieurs années les nanoparticules de Fe métalliques en vue d'applications biomédicales telles que l'hyperthermie magnétique ou l'imagerie médicale [27, 28]. La voie de synthèse développée par l'équipe de B. Chaudret consiste en la décomposition d'un précurseur dimère de Fe. La réaction se fait sous atmosphère inerte afin de préserver le caractère métallique des particules. Des nanoparticules de forme cubique peuvent être obtenues, de taille pouvant aller jusqu'à 16 nm (cf. Figure 1.3) et présentant une aimantation proche de celle du Fe massif (200 emu/g) comme présenté dans la Figure 1.4. De plus, les propriétés d'hyperthermie magnétique détaillées dans ces études (1690 ± 160 W/g à 300 kHz et 66 mT) sont largement supérieures à celles de l'état de l'art.

En revanche, la forme cubique est contraignante. Des formes sphériques sont préférées car elles garantissent une isotropie des propriétés et un empilement dense (seuil de percolation plus élevé).

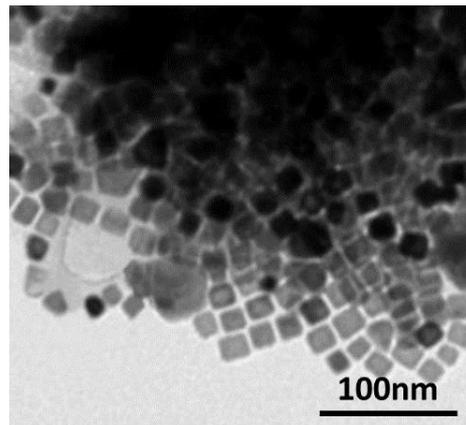


Figure 1.3 Image MET de nanocubes de Fe [28]

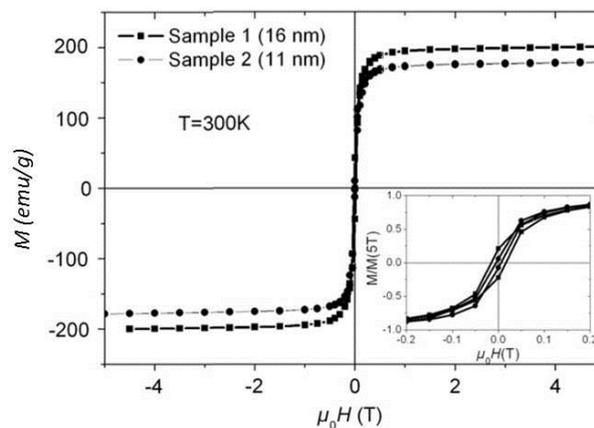


Figure 1.4 Caractérisation magnétique SQUID de nanocubes de Fe

Dans le même temps, cette équipe s'intéresse également aux nanoparticules d'alliage à forte aimantation FeCo, pouvant être intéressantes pour des applications similaires (hyperthermie magnétique) mais également en microélectronique (pour des applications en radiofréquence). Par co-déposition de précurseurs organométalliques sous atmosphère réductrice, Desvaux *et al.* ont synthétisé des nanoparticules de FeCo de composition variable, de forme sphérique et d'une dizaine de nanomètres de diamètre [29]. Après recuit, Desvaux *et al.* ont remarqué par observation au microscope électronique à transmission la formation d'une couche de carbone autour de chaque particule de 2 nm environ. Ce carbone, qui peut être assimilé à du graphène en raison de l'observation de son arrangement en feuillets, semble protéger les particules métalliques de l'oxydation car elles ne présentent pas de changement notable de leurs propriétés magnétiques après deux semaines de stockage à l'air ambiant. Cette observation est cohérente avec les travaux précurseurs de Hayashi *et al.* présentés ci-dessous [30].

1.5. Protection des nanoparticules métalliques magnétiques

Comme cela a été vu précédemment, la réactivité à l'air rend l'étude de nanoparticules métalliques compliquée et leur utilisation peu adaptée en l'état à un certain nombre d'applications. Pourtant ces matériaux, à l'état de nanoparticules ont un fort potentiel d'applications à offrir, notamment en termes de propriétés magnétiques. L'idée pour contrer cette tendance à l'oxydation serait donc de recouvrir ces nanoparticules métalliques d'une couche protectrice empêchant l'oxydation sans en altérer les propriétés, ce qui nous mène aux structures cœur-coquille.

1.5.1. Protection par revêtements classiques

Plusieurs types de matériaux sont couramment utilisés pour recouvrir le cœur des nanoparticules magnétiques. Il s'agit de polymères naturels ou synthétiques, de silice, ou encore d'or. Ils sont très bien décrits dans la revue de McBain *et al.* [31].

Grace à leur biocompatibilité, les polymères naturels tels que des carbohydrates (dextran) ou des protéines (RGD – Arg-Gly-Asp) sont souvent utilisés comme revêtements de nanoparticules magnétiques pour des applications biomédicales [20]. Ils sont d'ailleurs disponibles commercialement chez les principaux fournisseurs. Malheureusement, ils manquent de tenue mécanique et présentent parfois une porosité très importante.

Les polymères synthétiques peuvent être une solution à ce problème de tenue mécanique. Le polyéthylène glycol (PEG) [32] ou l'alcool polyvinylique (PVA) [33] par exemple peuvent être utilisés pour recouvrir des particules d'oxydes ou métalliques d'une couche qui les stabilise et leur

confère les propriétés de surface requises pour des fonctionnalisations ultérieures et/ou des applications spécifiques. Bien que les polymères de synthèse aient de meilleures propriétés mécaniques que les polymères naturels, certains présentent quand même une porosité à l'échelle moléculaire qui laisse l'oxydation du cœur magnétique toujours latente.

A l'inverse, la silice est un matériau amorphe exhibant de très bonnes propriétés mécaniques (dont une grande dureté). Des nanoparticules de fer et d'oxyde de fer recouvertes de silice ont été synthétisées *in-situ* par pyrolyse laser [34] ou par sol-gel [35]. La couche de silice évite favorablement la formation d'agrégats. En revanche, l'aimantation globale reste considérablement diluée en volume par rapport à celle du matériau nu, à cause de l'épaisseur de la couche de silice, souvent non négligeable au regard de la taille des nanoparticules et/ou de l'oxydation superficielle du cœur des nanoparticules, qui est presque impossible à éviter lors de la formation de coquilles minérales.

Enfin, l'or est l'un des matériaux les plus utilisés pour recouvrir des nanoparticules magnétiques dans le domaine de la biologie. L'or n'est pas très stable mais est facilement fonctionnalisable par des groupements thiolés. Lin *et al.* ont rapporté en 2001 une étude portant sur la synthèse de nanoparticules de fer par microémulsion suivi par la fonctionnalisation d'un enrobage d'Or qui montrent de très bonnes propriétés magnétiques [36].

Ces différents moyens de protection sont largement utilisés en biologie médicale où les particules sont utilisées en suspension diluée, mais ils sont mécaniquement insuffisants ou magnétiquement trop limitants au regard des critères que nous nous sommes imposés.

1.5.2. Protection par le graphène

C'est en 1996 que l'idée d'une protection d'une épaisseur extraordinairement réduite à la fois efficace face à l'oxydation spontanée et ne dégradant pas les propriétés magnétiques des nanoparticules métalliques s'est concrétisée avec les travaux de Hayashi *et al.* Cette équipe a montré que de simples feuillets de graphène recouvrant des nanoparticules de cobalt les empêchaient de s'oxyder, et ce durablement [37]. Dans ces travaux, le cobalt et le carbone ont été co-déposés par pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) à partir de cibles de Co et C pures avant d'être recuits à différentes températures pouvant varier de 250 à 350°C. L'orientation du faisceau d'ions par rapport aux cibles permet de contrôler le ratio Co/C. Le film obtenu contient des particules de cobalt, dont le diamètre varie de 3 à 10 nm selon les conditions de dépôt, enrobées de feuillets de graphène de 2 à 3 nm d'épaisseur, visibles sur la Figure 1.5. Il est même possible de compter distinctement chaque feuillet.

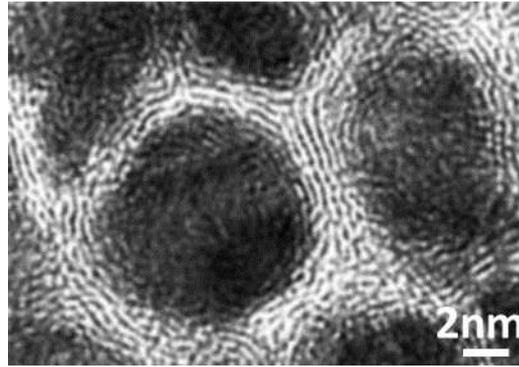


Figure 1.5 Image MET d'un film de Cobalt-graphène déposé par IBS [30]

Ces travaux précurseurs ont marqué un tournant dans l'utilisation de nanoparticules magnétiques métalliques. Ils ont permis de commencer à imaginer synthétiser et utiliser des nanoparticules métalliques stables, sans se soucier de leur oxydation latente, et même d'envisager des chimies de fonctionnalisation plus agressives, ce qui sera décrit dans la section suivante.

Ces travaux se sont prolongés à l'ETH (Zürich) dans le domaine des biotechnologies avec l'arrivée marquante des « Turbobeads » métalliques avec une aimantation à saturation record de 150 emu/g. Leur utilisation va supplanter toutes les solutions classiques recourant aux nanoparticules d'oxyde magnétique, en décuplant les capacités de trainage d'espèces biologiques (ADN, protéines etc.). Grass *et al.* présentent entre autres la synthèse de nanoparticules de cobalt recouvertes de graphène par une méthode dérivée de la pyrolyse spray [38]. Le dépôt de la couche de carbone à la surface des particules se fait par ajout d'acétylène pendant le procédé de formation des nanoparticules. Il est également montré que les particules ainsi formées peuvent être ensuite facilement fonctionnalisées par des groupements chimiques tels que chloro-, nitro- et amines par réaction de diazotation. Plus tard, ces particules – recouvertes de graphène – ont été utilisées comme vecteurs médicamenteux ou dépolluants d'eau, donnant lieu à deux brevets internationaux [39, 40] et ont conduit à la création de la start-up Turbobeads® dont la distribution sera ensuite relayée par Sigma-Aldrich® (cf. Chapitre 3 paragraphe 1.1.2).

Après les travaux de Hayashi et de Grass, quelques groupes se sont penchés sur la synthèse de nanoparticules magnétiques métalliques, avec toujours pour objectif leur utilisation pour des applications biomédicales. C'est le cas de l'IFW à Dresde (Allemagne) qui a développé une méthode de production adaptée aux métaux de transition 3d (Fe, Ni, Co) par dépôt chimique en phase vapeur à haute pression (HP-CVD) à partir de précurseurs de métalloènes [41]. Leurs nanoparticules sont de très bonne qualité physique. Elles ont des diamètres de 22, 20 et 27 nm et sont recouvertes d'une couche de carbone partiellement cristallin (carbone graphitique). Les particules de Fe/C, Ni/C et Co/C présentent respectivement des aimantations à saturation de 79, 32 et 158 emu/g. Seules celles de Co/C confirment une valeur élevée justifiée par la fine couche de carbone (3% en masse) les

recouvrant. A l'inverse, les nanoparticules de Ni/C ont le ratio carbone:métal le plus défavorable. Le résultat est intermédiaire avec les nanoparticules de Fe/C mais ici les atomes de carbone ont en plus tendance à se diluer aisément dans la maille du fer formant une solution solide interstitielle qui contribue à diminuer le moment intrinsèque des particules.

1.6. Conclusion sur la synthèse de nanoparticules magnétiques

L'état de l'art était et reste dominé massivement par la synthèse d'oxydes magnétiques. Ce n'est que plus récemment que la communauté scientifique s'est orientée vers la synthèse de nanoparticules métalliques magnétiques et s'est concentrée sur les problèmes liés à leur instabilité et oxydation dans l'air. Ces travaux ont donné des résultats en rupture avec l'existant et initié une production à plus grande échelle, notamment des nanoparticules de Co/C et de Ni/C aujourd'hui commercialisées.

C'est donc vers ces deux sortes de nanoparticules que notre choix va s'orienter avec pour objectif leur transformation en un matériau composite solide et fonctionnel.

2. Synthèse de nanocomposites

2.1. Etat de l'art général

Un nanocomposite est un assemblage d'au moins deux matériaux, généralement un mélange d'une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins une des phases est de dimension nanométrique. Les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, optiques, électrochimiques ou catalytiques du nanocomposite sont différentes de celles des matériaux le constituant. Les nanocomposites diffèrent des matériaux composites conventionnels en ce que la surface développée de la phase nanométrique est extraordinairement élevée, ce qui leur confère des propriétés « augmentées ». La phase nanométrique peut être sous la forme de feuillets (par exemple des empilements d'argile exfolié), de fibres, fils ou tubes (par exemple des nanotubes de carbone) ou de particules (principalement minérales). Il existe trois types de nanocomposites, déterminés par la nature de la matrice :

- Matrice céramique : dans la majorité des cas, le matériau de renforcement est métallique. Les nanocomposites céramiques/métal sont très souvent préparés dans le but d'obtenir des propriétés électriques, optiques et magnétiques exacerbées. Il est important de veiller à ce que la phase métallique nanométrique ne réagisse pas avec la matrice céramique pour éviter de perdre le caractère métallique.

- Matrice métallique : ces composites sont souvent appelés nanocomposites à matrice métallique renforcée. Les meilleurs exemples de cette catégorie de nanocomposites sont les composites métalliques renforcés par des nanotubes de carbone qui présentent de fortes résistances à la traction ou des propriétés de conductivité électrique augmentées.
- Matrice polymère : il s'agit le plus souvent de nanocomposites contenant des nanoparticules minérales dispersées dans une matrice organique. La bonne dispersion des particules au sein de la matrice polymère est la garantie de l'obtention d'un matériau homogène avec des propriétés effectives nouvelles ou augmentées. Plus récemment avec l'émergence du graphène et de ses dérivés, des nanocomposites polymères à base de nanostructures unidimensionnelles de carbone (nanotube de carbone, feuillets de graphène etc.) ont été réalisés avec succès [42].

Dans tous les cas, une limitation est la fraction volumique de la phase nanométrique dans la matrice qui reste souvent faible ($< 10\%$) due au seuil de percolation bas, surtout pour les phases non sphériques telles que les feuillets ou des nanotubes qui ont un grand facteur de forme. On rappelle que le seuil de percolation est défini dans ce cas par la concentration critique à partir de laquelle les éléments nanométriques entrent en contact les uns avec les autres au travers d'une propriété physique, le plus souvent optique ou électrique. La situation la plus souvent rencontrée est la percolation électrique avec transition d'un état isolant vers un état conducteur (ou semi-conducteur) dans les systèmes diélectrique/métal. L'augmentation des seuils de percolation est le point critique sur lequel les chercheurs se penchent pour améliorer la qualité de dispersion de la phase nanométrique au sein de la matrice et augmenter sa fraction massique ou volumique. L'enjeu applicatif pour les nanocomposites magnétiques de cette étude repose sur un objectif de fraction volumique ambitieux ($\geq 20\%$), proche des limites physiques, qui reste un verrou.

2.2. Nanocomposites magnétiques oxyde/polymère

2.2.1. Introduction

L'état de l'art des nanocomposites magnétiques est intimement lié à la synthèse de nanoparticules magnétiques qui dans la très grande majorité se réduit aux oxydes magnétiques comme évoqué. Il porte principalement sur l'hybridation matériaux organiques / particules inorganiques. S'ajoute la difficulté à disperser de façon homogène de grandes concentrations de nanoparticules dans la matrice polymère, ce que de nombreuses études traitent dans différents contextes avec plus ou moins de succès. Nous allons ici présenter les exemples les plus représentatifs d'élaboration de nanocomposites polymères/ferrites. Une grande majorité de ces études est réalisée avec des objectifs d'applications dans le domaine biomédical [43] et quelques fois dans la RF.

2.2.2. Fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques

Une première voie de fonctionnalisation connue consiste à greffer sur les nanoparticules des copolymères à blocs, leur auto-organisation permettant d'espacer les particules les unes par rapport aux autres. Par exemple, la dispersion homogène de nanoparticules d'oxydes de fer à l'aide de copolymères à blocs a été étudiée, mais pour de faibles concentrations [44, 45]. Ces composites magnétiques présentent des nanostructures cœur-coquille à base de ferrites dont le cœur ferrite est préalablement synthétisé par coprécipitation de sels en milieu basique en présence de surfactants leur permettant de présenter une charge électrostatique surfacique non nulle. La coquille est un copolymère – un polyélectrolyte – constitué d'un bloc de charge opposée et d'un bloc neutre. L'interaction entre les particules et la partie chargée du polymère provoque une agrégation des nanoparticules qui est contrôlée par le bloc neutre, servant d'espaceur par son encombrement stérique. Des polymères de nature et de tailles différentes sont étudiés et montrent une relativement bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice organique (Figure 1.6).

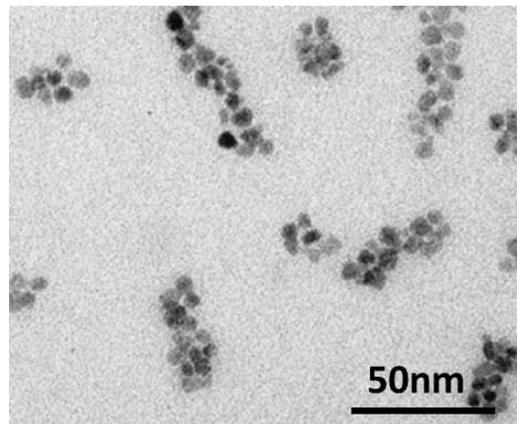


Figure 1.6 Image MET d'une dispersion de nanoparticules fonctionnalisées $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-PTEA}^{5K}\text{-b-PAM}^{30K}$ [45]

Une autre stratégie est la synthèse *in-situ* de nanoparticules d'oxydes métalliques dans des films minces de polymère ou copolymère à blocs [46]. Des particules stables de Fe_2O_3 -oléate sont synthétisées en deux étapes. Une première décomposition thermique d'un précurseur de pentacarbonyle de fer dans de l'acide oléique et de l'éther octyle conduit à la formation de nanoparticules de Fe_2O_3 -oléate. Ensuite, après un échange de ligand avec un initiateur, un monomère (styrène) est ajouté à la suspension colloïdale et une réaction de polymérisation ATRP (Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome) est initiée. Au final, des particules de type cœur-coquille à base de ferrite et de polystyrène sont obtenues.

2.2.3. Elaboration de films de nanocomposites magnétiques

L'intérêt de l'élaboration de films de nanocomposites à partir de solutions de nanoparticules fonctionnalisées peut aisément se comprendre à deux points de vue. D'abord, les caractérisations sont plus faciles à réaliser lorsque le nanocomposite est sous forme de film plutôt qu'en solution. D'un point de vue applicatif, et en particulier en microélectronique, les films sont déposés sur des substrats. Cette nécessité ne s'applique par exemple pas au domaine du biomédical. Il y a pour cela diverses méthodes de dépôts disponibles dont les plus utilisées sont le dip-coating pour des revêtements plus ou moins épais et le spin-coating pour réaliser plus spécifiquement des films. Depuis une bonne dizaine d'années, de nombreux types de films de nanocomposites sont ainsi étudiés, mais presque tous sont élaborés à partir de nanoparticules d'oxydes magnétiques. Il est important de les présenter ici, dans un souci de comparaison des méthodes d'élaboration et des propriétés obtenues même s'ils ne constituent pas l'objectif de ce travail.

Un premier travail intéressant rapporté par Tang *et al.* [47] est à l'exact opposé de cette thèse : la matrice est choisie comme étant conductrice (polyaniline) et la phase nanométrique est constituée d'oxydes magnétiques, par défaut. L'enjeu est de réaliser ici des films de nanocomposites de ferrites « conducteurs ». Dans cette étude, après avoir synthétisé des nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ par coprécipitation, les particules sont fonctionnalisées par des surfactants anioniques. Dans le même temps, des solutions de polymère conducteur (polyaniline) dopé avec les mêmes surfactants sont préparées. Enfin, les nanoparticules fonctionnalisées sont mélangées aux solutions de polymères pour former une solution nanocomposite qui est ensuite déposée sous forme de film sur un substrat de verre. Ces films présentent des conductivités allant de 240 à 70 S/cm pour des fractions massiques en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ croissantes (de 0 à 50%). Cette association de propriétés électrique et magnétique fait de ces matériaux de bons candidats pour être utilisés pour la protection de dispositifs contre les interférences électromagnétiques à basses fréquences (absorbants métalliques), pour réaliser des dispositifs électrochromiques ou encore des capteurs.

Par une méthode de « static-casting », Sohn et Cohen ont préparé quant à eux des films de copolymères à blocs contenant des nanoparticules magnétiques d'oxydes de fer à l'intérieur de micro-domaines [48]. L'épaisseur des films de nanocomposites obtenus (100-800 μm) est facilement contrôlable dans le but de fabriquer un film optiquement transparent, à l'intérieur duquel les particules monodisperses sont uniformément réparties. Par conséquent, ils sont très peu chargés en particules (fraction massique de $\sim 2\%$ seulement). Les films de polymères transparents ayant des propriétés magnétiques peuvent trouver des applications dans plusieurs domaines, comme par exemple la sécurité (marquage magnétique du papier), l'anti-contrefaçon ou les codes-barres magnétiques transparents.

2.3. Nanocomposites magnétiques métal/polymère

La fabrication de films de nanocomposites magnétiques élaborés à partir de nanoparticules magnétiques métalliques est très récente. Plus précisément, elle date de la fin des années 2000, ce qui fait de ce travail de thèse une étude encore en rupture. On présentera ici trois études de référence utilisant précisément les nanoparticules de Co/C et de Ni/C dont on vient d'expliciter l'historique. Elles seront notre point de comparaison permanent, que ce soit au niveau de la méthode de synthèse ou au niveau des méthodes de caractérisation et des propriétés obtenues.

La première étude date de 2008 et porte sur des aimants permanents artificiels faiblement conducteurs pour des applications électrotechniques [49]. Elle a été conduite par une autre équipe de chercheurs suisses. La matrice des composites est constituée ici de polymères thermoplastiques de polyméthylmétacrylate (PMMA) et polyéthylèneoxyde (PEO). Les nanoparticules utilisées sont celles de Co/C provenant de chez Turbobeads® et c'est à notre connaissance la première tentative de réaliser des matériaux solides à partir de ces nanopoudres. Les nanocomposites obtenus sont des matériaux massifs d'épaisseur millimétrique fortement chargés en nanoparticules. Ici les particules sont pré-fonctionnalisées. La pré-fonctionnalisation du graphène a pour but de surmonter le problème de dispersion des particules qui s'agrègent facilement en améliorant l'affinité entre le polymère et les particules. Deux méthodes de préparation sont présentées : par dispersion à l'aide d'une sonde à ultra-sons des nanoparticules dans une solution de polymère puis évaporation du solvant et séchage, ou par contact direct des poudres de polymères et particules dans un mélangeur mécanique de poudres. Dans les deux cas, le solide formé sous forme de poudre est pressé à haute température afin d'obtenir des pastilles de 3 à 5 mm d'épaisseur. Des cycles successifs de pressage à haute température permettent de réduire l'épaisseur du film (d'un facteur 20 après chaque cycle) et d'améliorer la répartition volumique des particules au sein du film (cf. Figure 1.7). Des nanocomposites avec des taux de charge élevés allant jusqu'à 90% en masse (~ 55% en volume) sont obtenus, présentant une aimantation rémanente effective proche de celles d'aimants permanents céramiques ou moulés mais avec une conductivité électrique très fortement diminuée grâce à l'encapsulation par le polymère. La bonne dispersion des particules dans la matrice polymère a pour effet la non-percolation électrique des particules, et par conséquent la très faible conductivité du composite massif final. Cette idée sera reprise dans le cadre de notre étude.

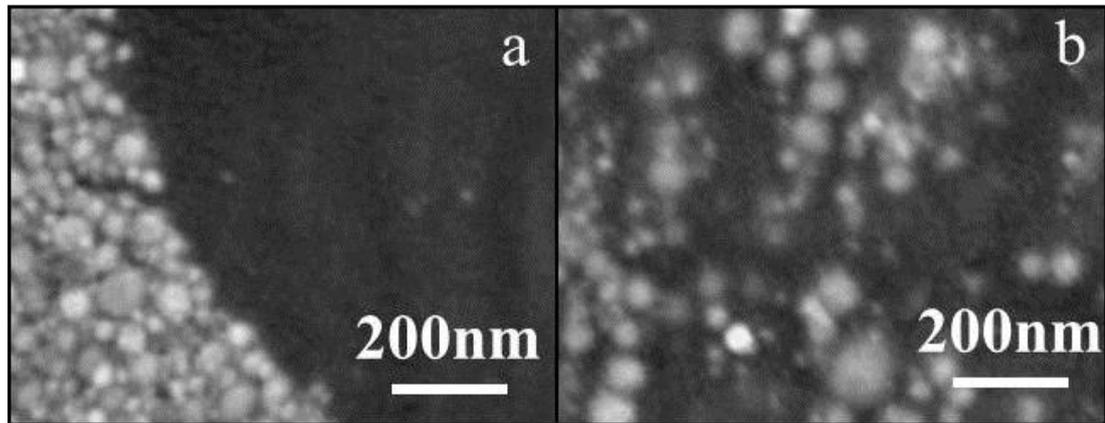


Figure 1.7 Images MEB d'un nanocomposite PEO-Co avant (a) et après (b) 4 cycles de déformation

La deuxième étude a été publiée en 2009 et concerne la fabrication d'élastomères magnétiques nanocomposites à partir des mêmes nanoparticules de Co/C [6]. Fuhrer *et al.* ont utilisé ces particules qu'ils ont tout d'abord fonctionnalisées à l'aide de groupements vinyles biphényles avant de les incorporer dans un hydrogel composé de copolymère de polystyrène. Les fonctionnalisations ont été réalisées à partir de chimies de diazotation bien maîtrisées. Elles conduisent au greffage par liaisons covalentes des nanoparticules à la matrice hydrogel. Il est démontré par comparaison au travers de caractérisations thermique, mécanique et structurale qu'un simple mélange des nanoparticules dans l'hydrogel – sans passer par l'étape intermédiaire de fonctionnalisation – conduit à la formation d'un matériau avec une très faible tenue mécanique et une forte hétérogénéité de la dispersion des nanoparticules dans le volume final (cf. Figure 1.8). Avec greffage, ces élastomères artificiels atteignent des propriétés de magnétoélasticité exceptionnelles (taux d'allongement sous excitation magnétique).

Du point de vue strictement mécanique, il s'agit d'un résultat majeur qui va motiver notre approche pour la fabrication de films de nanocomposites greffés *via* la structure cœur-coquille M/C.

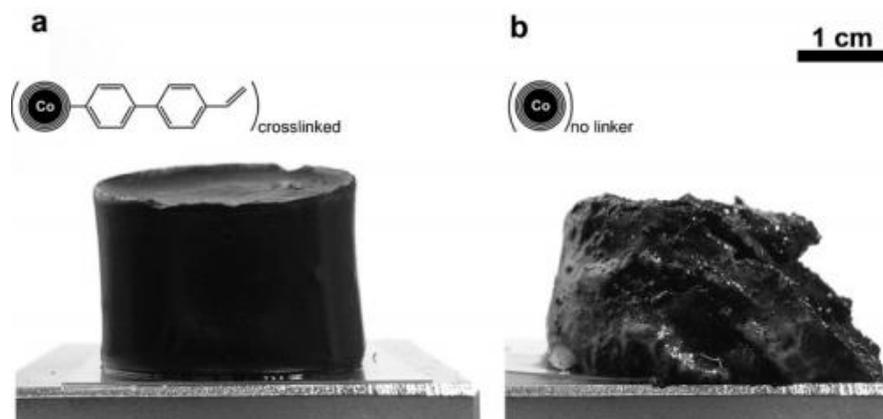


Figure 1.8 Photos d'un hydrogel préparé avec fonctionnalisation préalable des nanoparticules de Co/C (a) et d'un hydrogel préparé par simple mélange des nanoparticules de Co/C et de la matrice (b) [6]

La troisième étude datant de 2013 est plus connexe à notre domaine d'application puisqu'il s'agit d'un matériau diélectrique flexible pour l'électronique imprimée à permittivité augmentée [50]. Il appartient à la classe des systèmes métal/diélectrique qui présentent des propriétés singulières au voisinage du seuil de percolation. Le diélectrique est ici constitué de copolymères de P(VDF-TrFE) ou P(VDF-CTFE). Les nanoparticules utilisées sont celles de Ni/C (mais pas pour leurs propriétés magnétiques). Des fractions volumiques élevées sont obtenues jusqu'à 50%. Les films sont préparés en deux étapes : la première consiste à disperser à l'aide d'ultra-sons les nanoparticules dans une solution de copolymère puis de faire un dépôt sur un substrat de quartz. La deuxième étape consiste à libérer le film (d'une épaisseur de 50 μm) du substrat avant de procéder à un pressage à chaud d'un empilement de quatre films dans le but d'obtenir finalement un film d'une épaisseur pouvant varier de 110 à 150 μm dont l'uniformité volumique est considérablement améliorée. Le choix des nanoparticules de nickel n'est pas lié à leurs propriétés magnétiques mais bien à leur caractère métallique. Ces films présentent des propriétés diélectriques originales liées au caractère percolatif du système, comme observé dans les Figure 1.9 et Figure 1.10. On constate que la composition influence grandement la conductivité (σ) du composite, qui varie de $\sim 10^{-9}$ à $\sim 10^{-5}$ S/m à 1 kHz dans le cas du Ni-P(VDF-TrFE). Cette dépendance est corrélée à celle de la constante diélectrique (ϵ) du film. En deçà du seuil de percolation, ϵ est dominé par la matrice polymère, tandis qu'en son voisinage immédiat ϵ augmente très fortement. Au-delà, le matériau a les caractéristiques d'un mauvais conducteur. Là aussi, un certain nombre d'analogies seront à relever avec notre travail.

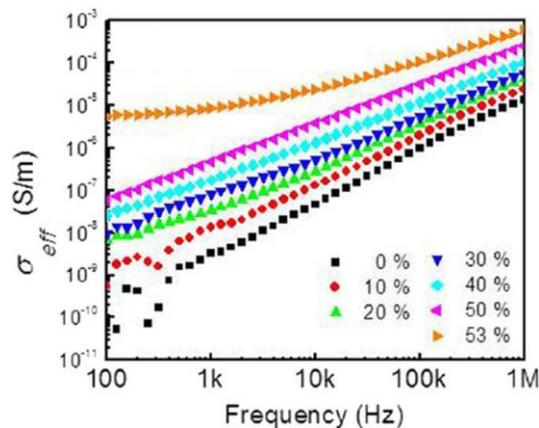


Figure 1.9 Conductivité en fonction de la fréquence du composite Ni-P(VDF-TrFE) [50]

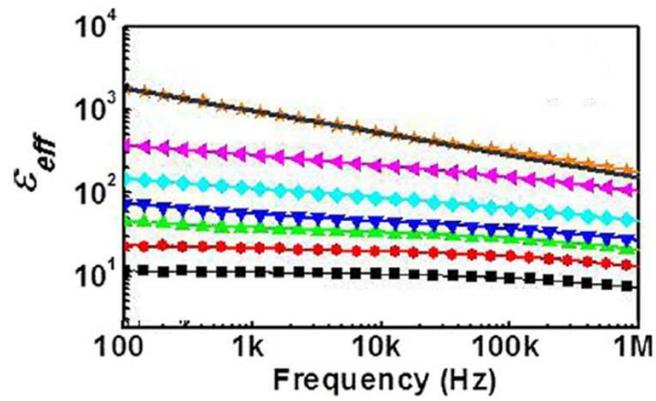


Figure 1.10 Permittivité effective du composite Ni-P-VDF-TrFE) [50]

Au terme de ce tour d'horizon des états de l'art connexes à ce travail de thèse, nous voyons que la fabrication d'un film magnétique artificiel de type métal/polymère à partir de nanoparticules métalliques est un véritable challenge. Les pièces du puzzle existent mais de façon disparates avec des échelles de réalisation très éloignées ou des applications très différentes. Cette revue précise, notamment celle de la littérature qui a émergé des travaux décisifs de Hayashi, établit néanmoins les lignes directrices de notre travail.

Chapitre 2. Techniques de caractérisation

1. Caractérisation en solution

1.1. Préparation des échantillons

Une formulation de solution de nanocomposite consiste en des nanoparticules, ici métalliques, fonctionnalisées par un premier polymère et dispersées ensuite dans le second polymère matrice, le tout en suspension dans un solvant. L'objectif est d'étudier en premier la stabilité des formulations (*via* des études de temps de sédimentation), ainsi que le diamètre moyen des objets en suspension (particules et agrégats de particules) grâce à des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Parallèlement à ces études, des observations au microscope électronique en transmission (MET) ont été menées pour observer la distribution en taille des nanoparticules ainsi que l'épaisseur des couches de graphène et de polymère. Par contrainte expérimentale, elles ne peuvent être réalisées directement à partir des formulations initiales du fait des fortes concentrations en nanoparticules visées. Une étape préliminaire de dilution est indispensable pour les trois caractérisations détaillées dans les paragraphes ci-dessous. Généralement, une dilution au dixième est nécessaire et suffisante, conduisant à des concentrations de 5 mg/mL pour les plus élevées.

Dans le cas de l'étude de temps de sédimentation et de mesures de diamètre hydrodynamique, la solution est homogénéisée en simple bain à ultra-sons. Dans le cas de l'observation MET, la solution est ensuite homogénéisée *via* la sonde à ultra-sons décrite plus tard par souci de réalisme afin de tenir compte de ses effets éventuels sur la structure des particules M/C.

1.2. Etudes de temps de sédimentation

Les particules de taille nanométrique sont soumises en solution à un mouvement brownien, qui est un mouvement aléatoire et irrégulier donnant lieu à des collisions inter-particulaires. La stabilité d'une suspension est donc dépendante des interactions entre les particules, attractives ou répulsives. La stabilité des solutions de nanoparticules et de nanocomposites est souvent déterminée par des mesures de temps de sédimentation. Ici la difficulté est décuplée par le caractère hautement magnétique des nanoparticules utilisées qui augmente considérablement leur attractivité.

Pour cela, la méthode employée a été la suivante. Les solutions ont d'abord été soumises à 30 min de sonication à 20% d'amplitude à l'aide d'un VCX500 Ultrasonic processor de puissance nominale 500 W (Sonics). L'absorbance de ces solutions a ensuite été mesurée à intervalles réguliers tout au long de la sédimentation sur une plage de 5 h, dans des cuves en quartz, compatibles avec les solvants organiques. Le spectromètre utilisé est un USB QE65000, Ocean Optics. La méthodologie consiste à mesurer l'intensité lumineuse transmise en fonction de la longueur d'onde au travers d'une cuve

en quartz initialement remplie du solvant seul (qui sert ensuite de référence). Ce spectre est alors retranché aux mesures effectuées avec les solutions colloïdales diluées. Les courbes d'absorbance obtenues sont alors mesurées au cours du temps, sachant qu'au fur à mesure de la sédimentation des nanoparticules ou agrégats, la solution s'éclaircit et le dépôt au fond devient plus foncé. Par la suite, les spectres d'absorption seront normalisés avec le spectre mesuré au temps t_0 . Finalement, ces spectres normalisés seront intégrés sur la plage de longueur d'onde de mesure (300-1100 nm) et ces aires seront tracées en fonction du temps (cf. Figure 2.11).

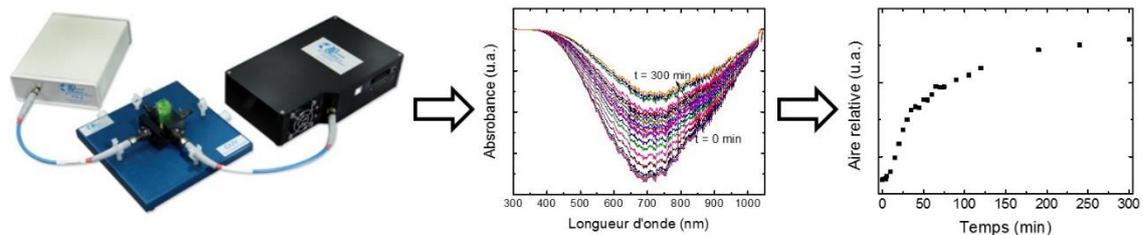


Figure 2.11 Principe de mesures d'absorbance pour les études de temps de sédimentation

Plus la solution s'éclaircit plus l'aire augmente car le signal se rapproche de celui du solvant, ce qui permettra de déterminer un temps où la solution est stable.

1.3. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La DLS est une technique d'analyse spectroscopique non destructive permettant d'accéder au diamètre hydrodynamique des particules en suspension dans un liquide. Le diamètre hydrodynamique d'une particule correspond à son diamètre effectif détecté à partir de son mouvement brownien et de ses interactions avec un faisceau de lumière. La DLS permet également d'avoir accès au potentiel zêta des particules, qui représente la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et la surface de la particule, qui apparaît lorsque les ions de la solution entourent les particules. La détermination du potentiel zêta peut par exemple être intéressante pour quantifier la stabilité d'une solution en fonction de l'intensité des répulsions électrostatiques entre les particules.

Le diamètre hydrodynamique des nanoparticules commerciales ainsi que des nanoparticules après fonctionnalisation (cœur-double coquille) a été mesuré à l'aide d'un équipement Zetasizer Nano ZS de Malvern. Des cuves en quartz ont été utilisées, résistantes aux solvants organiques (chloroforme, toluène).

1.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique établie. Elle est utilisée ici afin d'observer à la fois les nanoparticules mais également les nanocomposites complets en solution. La préparation des échantillons est toujours une étape critique. Avant observation, il est indispensable que les échantillons soient dispersés dans une solution aqueuse avant d'être déposés sur des grilles carbonées de type Cu 300 mesh. Les observations seront réalisées sur un microscope électronique à transmission haute résolution (HR-TEM) de marque FEI Titan, fonctionnant à 200 kV.

2. Caractérisation en poudre

2.1. Préparation des échantillons

La caractérisation en poudre concerne les matériaux de départ (nanoparticules et polymères commerciaux) et les principaux produits « secs » de synthèse des nanocomposites à chaque étape.

Concernant les matériaux de départ, les poudres sont utilisées tels que reçues du fournisseur, sans traitement préalable.

Les poudres de nanocomposites sont obtenues soit à partir des différentes solutions qui sont « séchées » au préalable, soit à partir de films « pelés » de leur substrat en fin de la fabrication. Cette dernière opération est indispensable pour la détermination systématique des fractions massiques (et volumiques) des films de nanocomposites afin d'établir une corrélation avec les mesures physiques. Elle permet aussi éventuellement d'explorer un comportement magnétique intermédiaire du nanocomposite, sous une forme plus pulvérulente, et désolidarisée du substrat. Ce comportement peut être représentatif d'un état d'équilibre magnétostatique « libre » différent de celui des poudres brutes et de celui d'un film sur substrat.

A cet effet, une moitié de wafer de silicium oxydé est utilisée pour gratter la surface du film de nanocomposite (Figure 2.12). Les caractérisations thermiques étant destructives, elles seront effectuées en dernier.

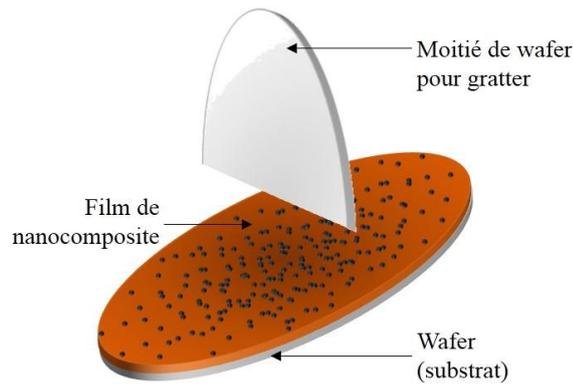


Figure 2.12 Schéma du principe d'obtention de poudre de nanocomposite à partir d'un film, par grattage

Dans tous les cas, les « poudres » sont ensuite pesées avec une balance de précision (0,1 mg) après avoir été encapsulées dans un creuset en aluminium préalablement taré et fermé hermétiquement à l'aide d'une presse. La quantité représentative de poudre correspond en général à une masse de quelques mg, dépendant du taux de charge du nanocomposite en nanoparticules, ce qui est facilement caractérisable et avec une grande précision.

2.2. Caractérisation thermique

2.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC)

Les propriétés thermiques des films de nanocomposites ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). Il s'agit d'une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer les différences d'échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser (généralement un polymère) et une référence. Elle permet notamment de déterminer un certain nombre de paramètres, tels que la température de transition vitreuse T_g , les températures de fusion et cristallisation, mais également les enthalpies de réaction.

Dans notre cas, l'objectif de cette analyse a été de déterminer le comportement thermique des nanocomposites et de le comparer à celui du polymère constituant la matrice pour évaluer l'effet de la présence des nanoparticules métalliques dans le polymère sur ses propriétés thermiques. De plus, il a été démontré qu'une différence significative entre la T_g du polymère et la T_g nanocomposite (c'est-à-dire $\Delta T_g \geq 5^\circ\text{C}$) était une indication de la présence d'interactions entre le polymère (matrice) et les nanoparticules (nanomatériau) par l'intermédiaire du graphène [51]. Or l'un des jalons de ces travaux pour atteindre les objectifs fixés est le greffage d'une couche intermédiaire de polymère sur les nanoparticules *via* une réelle interaction. La DSC apparait donc comme la technique de caractérisation adaptée pour vérifier ce point.

Les analyses DSC ont été réalisées sur un appareil Q200, de TA. La référence est un creuset en aluminium vide, identique à ceux utilisés pour encapsuler les poudres. Les échantillons ont d'abord été chauffés jusqu'à 150°C pour effacer l'historique thermique du matériau puis refroidis jusqu'à -60°C avant d'être chauffés à nouveau jusqu'à 150°C. C'est lors de cette seconde rampe que la température de transition vitreuse a été déterminée. Pour plus de précision dans l'évaluation de la T_g , une montée en température lente a été choisie, 2°C/min.

2.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une autre technique d'analyse thermique utilisée dans le cadre de ces travaux est l'analyse thermogravimétrique (ATG). Dans cette technique, la variation de masse de l'échantillon à analyser est mesurée en fonction du temps, pour un profil de température donné. Une telle analyse suppose une précision dans les trois mesures suivantes : masse, température et variation de température.

En général, l'ATG est employée pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, afin d'estimer leur cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer des températures de dégradation (caractéristiques intrinsèques des polymères), l'humidité éventuellement absorbée par le matériau etc.

Dans notre cas, en plus d'une information qualitative (caractéristiques du polymère telles que la température de début de dégradation, de fin de dégradation et de dégradation maximale, dans le cas d'une analyse de la matrice seule), c'est une information quantitative que fournissent les thermogrammes obtenus par ATG. En effet, sachant que le polymère matrice (ici polystyrène) est quasiment entièrement dégradé dans la plage de température sélectionnée (vérifié expérimentalement), et que les nanoparticules métalliques (ici cobalt et nickel) se dégradent à des températures bien plus élevées que la température maximale choisie (600°C), on peut légitimement supposer qu'à la fin d'une mesure ATG sur un nanocomposite, la quasi-totalité du polymère est éliminée, ne laissant que la phase inorganique (c'est-à-dire les nanoparticules) que contenait l'échantillon de nanocomposite (plus la masse résiduelle de carbone correspondant au polymère). Ainsi il est possible d'avoir une information précise sur la fraction massique en nanoparticules des nanocomposites.

Les analyses ATG ont été réalisées sur un système Q500, de la marque TA. Les échantillons ont été chauffés jusqu'à 600°C, avec une rampe de montée en température de 10°C/min, sous atmosphère inerte d'azote (N_2). La masse résiduelle est mesurée avec une précision de 0,00001 g, soit 0,01 mg, tandis que la température et la variation de température sont mesurées toutes deux avec une précision de 0,00001°C.

2.3. Mesure d'aimantation à saturation (VSM)

Avec les poudres, la caractérisation de base se limite à la mesure de l'aimantation à saturation M_s à température ambiante. Les mesures sont effectuées sur un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) de marque Microsense.

On peut également avoir accès aux cycles d'hystérésis complets des différents produits en « poudre » mais cette mesure est principalement utilisée pour la caractérisation des films de nanocomposites (paragraphe 2.3). Mais dans ces conditions, il faut être très prudent. En effet, les poudres de nanoparticules ou de nanocomposite encapsulées dans le creuset en aluminium restent mobiles à l'intérieur de celui-ci, et le mouvement des nanoparticules à l'intérieur du creuset lors de la mesure peut perturber la mesure ou aboutir à des formes très exceptionnelles de cycle d'aimantation comme nous le verrons au Chapitre 4.

Afin de déterminer M_s , l'échantillon est saturé à 10 kOe et la valeur du moment magnétique (en emu) est lue au bout de 10 s. Le champ magnétique est ensuite ramené à zéro. Cette opération est réalisée quatre fois, afin d'avoir une information sur la stabilité et l'erreur de la mesure. La valeur de l'aimantation (à saturation) (en emu/g) est obtenue en divisant la valeur du moment magnétique par la masse de poudre analysée en g.

En connaissant la fraction massique en nanoparticules – déterminée par ATG – et sous l'hypothèse d'une contribution magnétique nulle de la part de la matrice polymère, il est possible de remonter à l'aimantation à saturation des nanoparticules au sein des nanocomposites après le procédé de formulation.

3. Caractérisation en film

3.1. Préparation des échantillons

La caractérisation des échantillons sous forme de film concerne uniquement les nanocomposites. Elle ne requiert pas de préparation additionnelle spécifique. En effet, les films obtenus après préparation des nanocomposites sont clivés soit manuellement, soit à l'aide d'une micro-cliveuse pour plus de précision (ce qui vaut pour les observations MEB, MET, FIB 3D, DRX, VSM).

La première contrainte est l'obtention d'échantillons de forme régulière (de type carrée ou rectangulaire) dont les dimensions doivent être facilement mesurables à l'aide d'un pied à coulisse. La deuxième contrainte est la présence d'au moins un côté de l'échantillon parfaitement clivé pour l'observation microscopique en coupe transversale.

3.2. Caractérisation morphologique

3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est également une technique largement usitée. Par contre, elle revêt une difficulté toute particulière avec les polymères et l'observation MEB des nanocomposites étudiés dans le cadre de cette thèse n'est pas aussi évidente qu'elle peut l'être par exemple pour des échantillons entièrement minéraux. Les films de nanocomposites sont partiellement composés de polymère isolant. L'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface du matériau. Dans le cas d'un échantillon conducteur, ces charges sont évacuées vers la masse. Mais dans le cas d'un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective ce qui rend la focalisation et la netteté des images beaucoup plus difficiles à obtenir. De plus, l'échauffement local sous le faisceau d'électrons a tendance à faire fondre le polymère qui se peut se déformer très significativement. Afin de contrer ces phénomènes, on privilégie de travailler à faible tension d'accélération des électrons et/ou de déposer une fine couche métallique à la surface du matériau (par exemple 10 nm de Pt).

Nous avons réalisé les observations MEB à l'aide d'un microscope Zeiss Ultra-Plus, en choisissant le détecteur des électrons secondaires (SE) et en travaillant avec une tension d'accélération des électrons de 5 kV pour une distance détecteur – échantillon faible (~ 5-10 mm). Les échantillons ont été observés soit en vue du dessus, soit en coupe transversale.

3.2.2. Nano-tomographie (FIB-3D)

La nano-tomographie électronique (elle existe aussi en rayons X mais avec une résolution inadaptée ici) est une technique d'imagerie très récente qui permet de reconstruire le volume d'un film à partir d'une série d'observations sur tranches. La reconstitution des images 3D est obtenue par post-traitement sur un logiciel spécialisé. Les tranches de l'échantillon sont obtenues par sectionnage du film *via* une sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam, FIB) utilisant ici un faisceau d'ion Ga. Après chaque gravure, la surface de chaque tranche ou section est imagée à l'aide d'un MEB Zeiss NVision 40 FIB/SEM double faisceau, à faible tension d'accélération (1,8 kV). Les images des électrons secondaires et rétrodiffusés sont acquises simultanément. Pour chaque échantillon de films de nanocomposites, 400 tranches de 3,5 nm d'épaisseur ont été analysées, avec une taille de pixel de 3,5 nm. Les images finales seront ensuite traitées (débruitage et squelettisation) avec le logiciel Avizo®.

3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction par rayons X est une technique d'analyse physico-chimique permettant d'avoir accès à la structure cristallographique d'un matériau cristallin. Dans notre cas, elle a permis de déterminer qualitativement les différentes phases cristallines présentes au sein des nanoparticules commerciales utilisées. Pour des raisons pratiques et de sécurité, il a été préféré de réaliser les analyses sur les films de nanocomposites plutôt que sur des nanopoudres qui risquent d'être pulvérulentes.

Les diffractogrammes RX de films de nanocomposites ont été obtenus sur un mode θ - 2θ entre 20° et 70° sur un diffractomètre Bruker D5000 deux cercles équipé d'une anode tubulaire en cuivre (longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha$: $1,5406 \text{ \AA}$). Le montage utilisé ici est dit « Bragg-Brentano ».

3.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est déjà une technique plus spécialisée qui est une méthode non-destructive d'observation et de caractérisation de la composition chimique fine et de la structure d'un matériau exploitant l'interaction lumière/matière, phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence d'une onde lumineuse le traversant. Dans le cadre de ces travaux, les analyses Raman ont été réalisées dans le but de vérifier et quantifier la présence de graphène et/ou de carbone autour des nanoparticules, telles qu'elles ou à l'intérieur des nanocomposites, ainsi que l'intégrité du caractère métallique du cœur des nanoparticules (absence d'oxydes de surface). Les mesures ont été faites dans la plage de longueur d'onde 400 et 3000 cm^{-1} sur un équipement Renishaw utilisant un faisceau laser à 785 nm ($\sim 1 \text{ mW}$) et une ouverture de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$.

3.5. Caractérisation électrique de films

Les mesures de résistance carrée (ou sheet resistance) R^{\square} sont des mesures conventionnelles permettant d'estimer la résistance surfacique d'un film (en Ohm par unité de surface). Elles permettent d'apprécier directement l'uniformité d'un film en termes d'épaisseur du dépôt et indirectement l'homogénéité structurale ou chimique, c'est-à-dire ici de la répartition volumique des nanoparticules sur toute la surface du wafer. Connaissant l'épaisseur (locale ou moyenne), on en tire aisément la résistivité caractéristique (en $\Omega\cdot\text{m}$) et inversement la conductivité (en S/m).

Afin d'analyser l'uniformité et l'homogénéité du film, des cartographies en R^{\square} ont été réalisées sur wafer entier à l'aide d'un testeur sous pointes programmable TC1000 de Karl Suss. Concrètement, 25 points de mesure ont été choisis (espacés de 1 cm chacun) dans une matrice de 5×5 points de

mesures. Puis des mesures courant – tension (I-V) ont été réalisées par la méthode des quatre pointes. Dans cette technique, les quatre pointes (en bronze au phosphore) sont coplanaires et équidistantes. Leur écartement est de 1,5 mm, soit très grand devant l'épaisseur des films ($\sim 1 \mu\text{m}$). Une tension (0,1, 0,5, 1, 3, 10, 30V) est appliquée aux bornes des pointes externes à l'aide d'un générateur Keithley 2420, qui mesure également le courant correspondant. La tension aux bornes des deux pointes internes est mesurée à l'aide d'un multimètre Keithley 2000. Un facteur multiplicatif de correction est automatiquement appliqué (4,532). En raison de la particularité de nos films, des pointes spéciales au profil arrondi et amorties par ressort seront utilisées afin de ne pas endommager la matrice en polymère et d'obtenir des mesures parfaitement reproductibles.

On prendra soin d'extraire les valeurs de R^{\square} dans la partie linéaire des courbes I-V (comportement ohmique), ces dernières pouvant afficher un caractère non linéaire à tension élevée avec les nanocomposites métal/polymère qui ont une propension à la percolation électrique.

3.6. Caractérisation magnétique de films (VSM)

La caractérisation magnétique quasi-statique sous forme de cycle d'hystérésis permet d'appréhender finement les propriétés collectives de l'assemblage des nanoparticules au sein des films composites. L'analyse magnétique d'un film de nanocomposite passe par l'évaluation de la forme du cycle d'aimantation et les mesures des grandeurs caractéristiques qui sont : le champ coercitif H_c , l'aimantation rémanente M_r et le champ d'anisotropie H_k (Figure 2.13).

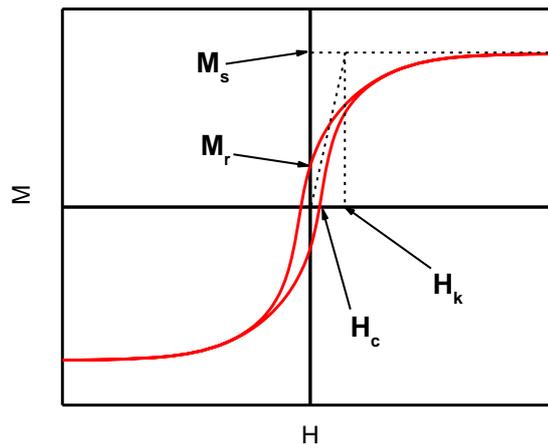


Figure 2.13 Grandeurs magnétiques caractéristiques déterminées à partir du cycle hystérésis d'un échantillon

Les paramètres de mesure au VSM, déterminés spécialement pour les nanocomposites synthétisés dans le cadre de cette thèse sont résumés dans le Tableau 2.3. La réalisation d'un cycle large rapide et/ou d'un cycle resserré lent a été adaptée selon les besoins. Dans tous les cas, les cycles réalisés sont symétriques (aller-retour).

Tableau 2.3 Paramètres de mesures pour l'obtention des cycles d'aimantation au VSM

<i>Cycle large rapide</i>		<i>Cycle resserré lent</i>	
Intervalle de champ	Pas (Oe)	Intervalle de champ	Pas (Oe)
10 kOe – 3 kOe	500	500 Oe – 50 Oe	50
3 kOe – 100 Oe	100	50 Oe – 20 Oe	5
100 Oe – -100 Oe	10	20 Oe – -20 Oe	2
-100 Oe – -3 kOe	100	-20 Oe – -50 Oe	5
-3 kOe – - 10 kOe	500	-50 Oe – -500 Oe	50

Les cycles ainsi obtenus (moment en emu en fonction du champ appliqué H en Oe) sont ensuite normalisés pour finalement tracer M/M_s vs. H .

Chapitre 3. Elaboration de nanocomposites en solution

1. Matériaux de départ

1.1. Nanoparticules magnétiques

1.1.1. Critères de sélection

L'objectif est, rappelons-le, de fabriquer un matériau nanocomposite ayant une forte aimantation et une grande perméabilité effective significative à très haute fréquence. Il doit être ferromagnétique et idéalement isotrope. Enfin, le matériau doit avoir une conductivité macroscopique nulle ou négligeable en régime à haute fréquence.

Pour cela, il est nécessaire de viser une occupation volumique maximale et une distribution statistique des nanoparticules magnétiques. Les propriétés magnétiques recherchées seront obtenues très au-delà des seuils de percolation électriques habituels. Ces objectifs justifient la stratégie de fonctionnalisation que nous allons décrire plus loin dans ce chapitre (paragraphe 2.3).

Pour correspondre au cahier des charges, les nanoparticules doivent remplir les critères suivants :

- Moment magnétique élevé (> 50 emu/g)
- Grande stabilité (non oxydable)
- Dispersion statistique
- Fraction volumique grande ($\geq 20\%$)
- Diamètre des particules (cœur) :
 1. $> \sim 5$ nm (*limite superparamagnétique*)
 2. $\leq \sim 100$ nm (*limite courants induits*)
- Distance interparticulaire faible (≤ 10 nm)

Ces six critères sont indispensables mais l'objectif de ce projet étant de développer *in fine* un procédé transposable à une échelle industrielle, un septième critère est à prendre en compte : la quantité de nanoparticules requise. Pour la production d'un lot classique de 25 wafers 8 pouces, les quantités de nanoparticules et de polymères s'élèvent à quelques grammes. A l'échelle de production industrielle, cette quantité peut facilement atteindre des dizaines voire des centaines de grammes. C'est la raison pour laquelle nous choisissons de travailler exclusivement avec des nanoparticules commerciales, ce qui a deux conséquences : un risque de plus grande polydispersité et aucune flexibilité sur les caractéristiques du cœur et de la coquille de protection. Ce sont théoriquement les avantages des nanoparticules synthétisées en laboratoire.

Au-delà de ce qui a été présenté au Chapitre 1 (état de l'art des nanoparticules M/C), nous verrons dans le prochain paragraphe que plusieurs fournisseurs commercialisent depuis quelques années des nanoparticules magnétiques métalliques (non protégées). Nous essaierons d'en présenter une liste non exhaustive.

1.1.2. Nanoparticules disponibles commercialement

Autant de nombreux fournisseurs proposent des nanoparticules d'oxydes magnétiques, autant ils sont peu nombreux à commercialiser des particules métalliques magnétiques. En effet la mise sur le marché de ces nanoparticules est très récente, et est intimement liée aux récents développements physico-chimiques permettant de contourner leur grande réactivité et leur oxydation spontanée. De fait, à ce jour, nous n'avons recensé que très peu de sociétés proposant des nanoparticules de fer, cobalt ou nickel ou leurs alliages (en poudres ou en solutions), avec un traitement apte à garantir une bonne stabilité dans le temps. Il s'agit de :

Reinste Nano Ventures (New Dehli, Inde) qui propose par exemple des nanoparticules de fer fonctionnalisées par des groupements très oxydants (carboxy et alcool), dont le diamètre moyen est 30-60 nm mais dont la dispersion s'étale jusqu'à 200 nm.

EPRUI Nanoparticles and Microspheres Co. Ltd (Nanjing, Chine) qui commercialise plusieurs types de nanoparticules métalliques magnétiques telles que nickel, cobalt et fer. Ces particules, en l'état, sont connues pour être très réactives, pyrophoriques et facilement oxydables à l'air ce qui impose des règles drastiques de manipulation et de conditionnement.

Ces nanoparticules commerciales seraient toutes potentiellement intéressantes. Cependant, leurs conditions de manipulation et de stockage les rendent trop difficiles à utiliser.

Quelques sociétés se sont spécialisées pour le marché des bio-applications dont le leader historique *Turbobeads* (Zürich, Suisse) rejoint aujourd'hui par l'outsider chinois *GiGNano Biointerface* (Pékin, Chine). Ces compagnies proposent surtout une grande variété de préfonctionnalisation et/ou fonctionnalisation à la demande par des groupements chimiques permettant des chimies biocompatibles (amines, carboxy, époxy, azide, polymères, peptides etc.). La pyrophoricité de ces matériaux est évitée en les conditionnant sous forme de suspensions colloïdales, le plus souvent dans un solvant organique. *Skyspring Nanomaterials, Inc* (Houston, Etats-Unis) se démarque également en produisant de nombreuses nano- et micropoudres, dont des nanoparticules de Ni, et plus récemment de Co, recouvertes de carbone. Par contre, quel que soit le fournisseur, le choix de la nature des nanoparticules se limite à Co/C et Ni/C. Pour être complet, il existe aussi *mkNANO* (Mississauga, Canada) et *NANOSHEL* (Haryana, Inde), qui commercialisent maintenant des nanoparticules similaires.

1.1.3. Matériaux retenus et leur caractérisation

On constate que l'offre dans le domaine des nanoparticules est de plus en plus riche et variée mais que celle des nanoparticules métalliques magnétiques « passivées » est encore très restreinte. Notre

choix s'est porté sur la base des caractéristiques magnétiques indiquées, du conditionnement et du coût sur les poudres de Co/C de Turbobeads® aujourd'hui distribuées par *SIGMA-ALDRICH* et celles de Ni/C de chez *SKYSPRING NANOMATERIALS*. A réception des particules, nous procédons systématiquement à leur caractérisation complète (structurale, magnétique, thermique) afin de vérifier que le matériau livré présente les propriétés annoncées. Nous chercherons à minimiser le risque de dispersion intempestive des résultats ou de dérive de nos procédés. De plus, les propriétés magnétiques en dehors de l'aimantation à saturation ne sont pas connues.

1.1.3.1. Poudres de Co/C (Sigma-Aldrich)

Ces poudres sont produites par « flamme réductrice », méthode dérivée de synthèse aérosol. Le pourcentage en carbone est indiqué inférieur à 8% en masse. L'aimantation à saturation est donnée pour 150 emu/g. Les particules ont un diamètre moyen de 50 nm et sont recouvertes de graphène en surface. Nous allons vérifier ces caractéristiques.

La structure des nanoparticules de Co/C est d'abord observée au microscope électronique à transmission (MET), voir Figure 3.14. Les nanoparticules sont en majorité de forme sphérique, et assez disperses en taille, leur diamètre pouvant varier de 10 à 50 nm environ. Certaines présentent une forme hexagonale voire cubique pour les plus petites. Des particules présentent des contrastes caractéristiques, comme ceux correspondant à de nombreuses macles au sein du matériau, comme on peut l'observer sur la Figure 3.14a. Dans l'image de la Figure 3.14b, les feuillets de graphène sont clairement visibles, d'une épaisseur d'environ 3 nm. On compte à 5 à 10 feuillets de graphène selon les particules. On peut légitimement supposer que ce nombre est suffisant pour protéger efficacement les particules contre l'oxydation, même après des chimies de fonctionnalisation.

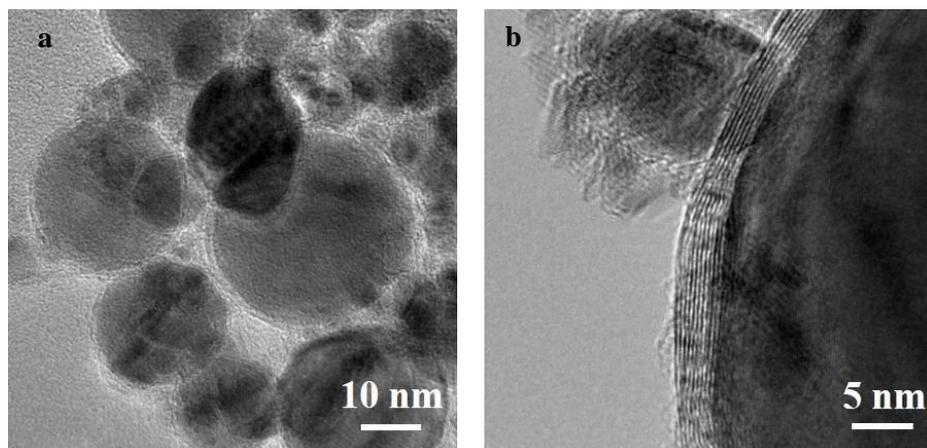


Figure 3.14 Images MET de nanoparticules de Co/C

A cette caractérisation microscopique, nous avons associé une caractérisation par spectroscopie Raman (Figure 3.15). Le spectre Raman des nanoparticules de Co/C présente la bande 2D typique

associée au graphène à 2567 cm^{-1} . La présence d'hybridation sp^3 dans les feuillets de graphène est révélée par les bandes D et D' à 1295 et 1881 cm^{-1} respectivement [52, 53]. La bande 2D est moins intense que les bandes G et D, ce qui est une probable indication de désordre dans le graphène, confirmant ainsi la présence de défauts dans les feuillets. On observe également un signal assez faible à 692 cm^{-1} , associé à l'oxyde de cobalt Co_3O_4 [54].

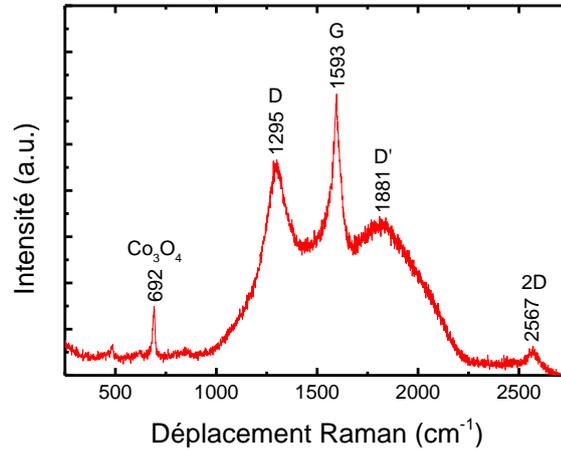


Figure 3.15 Spectre Raman des particules de Co/C

Par vérification au VSM, les particules brutes possèdent une aimantation à saturation élevée, de l'ordre de $150 \pm 5\text{ emu/g}$ en accord avec les données fournisseurs. Elles présentent un cycle d'hystérésis très particulier – sans champ coercitif – qui sera explicité dans le Chapitre 4. Des mesures régulières, espacées d'environ 2 ou 3 mois chacune, ont également été réalisées et montrent que l'aimantation à saturation ainsi que les principales caractéristiques magnétiques sont stables dans le temps puisqu'elles présentent peu ou pas de variation significative ($< 10\%$) jusqu'à un an après ouverture d'un flacon. Ceci confirme la préservation du caractère métallique des nanoparticules et donc de l'intégrité du graphène.

La Figure 3.16 présente l'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur le même échantillon de nanoparticules sous atmosphère d'azote, à une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C et 500°C . On observe une perte de masse négligeable de $0,6\%$ à partir de $T = 300^\circ\text{C}$. Elle est attribuable à une dégradation partielle du graphène. Par ailleurs, on constate qu'après ATG jusqu'à 500°C (et même 1000°C), aucune diminution significative d'aimantation n'est observée. Ces deux analyses prouvent que la protection en graphène est stable dans le temps et au-delà de 500°C , et que la faible dégradation du graphène est négligeable.

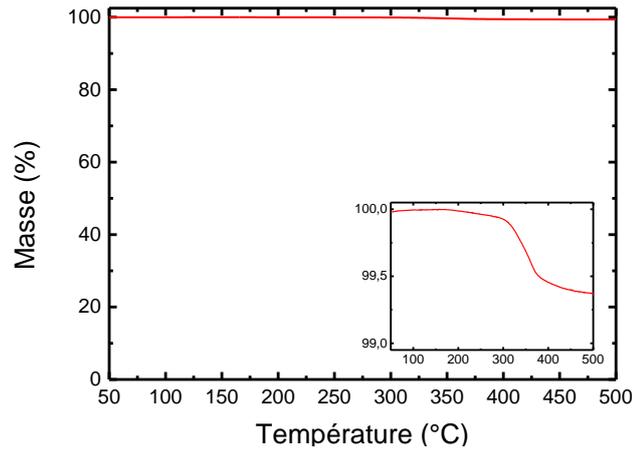


Figure 3.16 Analyse thermogravimétrique des nanoparticules commerciales Co/C

1.1.3.2. Poudres de Ni/C (Skyspring Nanomaterials)

La fiche technique des poudres de Ni/C fait mention de carbone en couche de protection mais n'annonce pas de valeur d'aimantation à saturation. Ces poudres sont synthétisées par évaporation laser. Leur diamètre est plus petit que les particules de Co/C, soit environ 20 nm. Nous procédons également à leur caractérisation (structurale, magnétique, thermique).

La Figure 3.17 est une image MET des nanoparticules de Ni/C, réalisée par le fournisseur. Les particules sont de forme sphérique avec une distribution en taille plus étroite que celles de Co/C.

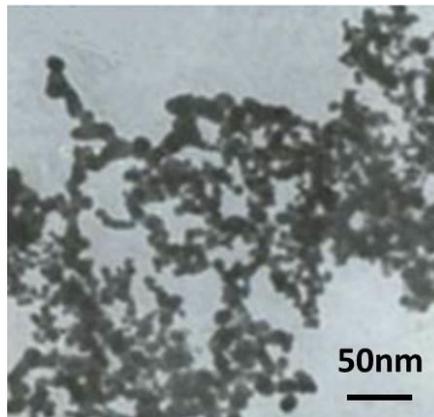


Figure 3.17 Image MET de nanoparticules commerciales Ni/C [55]

De la même manière que pour le cobalt, les nanoparticules de Ni/C ont été analysées par spectroscopie Raman (Figure 3.18). La réponse du nickel est relativement différente de celle du cobalt. En effet, les nanoparticules de Ni/C présentent seulement deux bandes : une bande D à 1295 cm^{-1} et une bande G à 1603 cm^{-1} qui indiquent précisément la présence de défauts sp^3 . Le signal propre au graphène n'apparaît pas, confirmant que la couche de carbone s'apparente plus à une structure carbonée désordonnée. On n'observe aucun signal indiquant la présence d'oxyde.

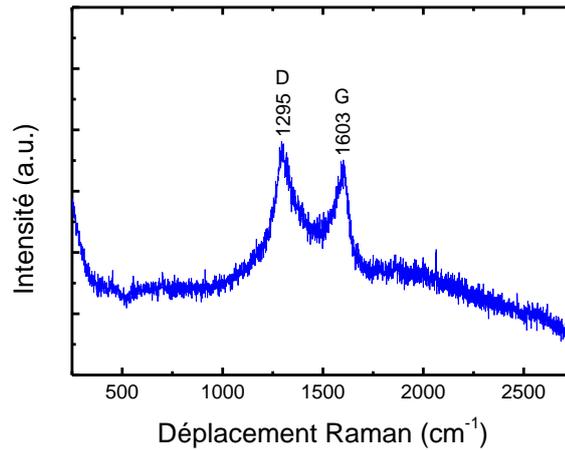


Figure 3.18 Spectre Raman des particules de Ni/C

Les poudres de nickel ont été caractérisées au VSM. Elles présentent une aimantation à saturation inférieure à celles de cobalt, comme attendu, avec 33 ± 3 emu/g, ce qui est cohérent avec les valeurs généralement rapportées dans la littérature. Par opposition au cobalt, les nanoparticules de nickel présentent un caractère ferromagnétique classique, avec un champ coercitif modéré (~ 50 Oe). La stabilité dans le temps des propriétés magnétiques a à aussi été confirmée.

La Figure 3.19 présente l'analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur le même échantillon de nanoparticules sous atmosphère d'azote, à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 30°C et 500°C . On observe une perte de masse de $\sim 7\%$ qui a lieu progressivement et lentement dès le début de la montée en température. La perte de masse est plus importante (d'un facteur 10) que dans le cas des nanoparticules Co/C et est à ce titre moins négligeable, ce qui peut être attribué à la couche carbonée qui est moins stable ici.

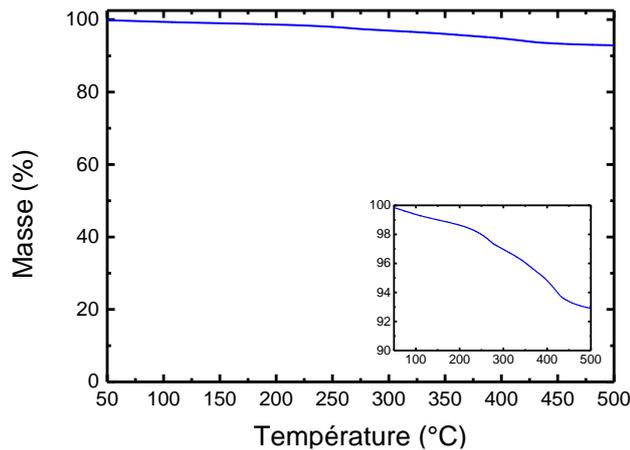


Figure 3.19 Analyse thermogravimétrique des nanoparticules commerciales Ni/C

1.2. Polymères

1.2.1. Critères de sélection

Premièrement, le polymère doit avoir de bonnes propriétés diélectriques afin d'assurer l'isolation électrique du matériau final. Ensuite, le polymère doit jouer le rôle de matrice hôte pour les particules donc avoir une bonne affinité chimique avec les particules. Le graphène enrobant les particules est choisi comme plateforme chimique de fonctionnalisation soit pour un greffage direct du polymère, soit pour greffer une fonction intermédiaire permettant la compatibilité chimique. Pour finir, sa manipulation doit être simple, avec le minimum de risques chimiques.

Dans le cadre de ce travail, nous précisons que deux matériaux polymères sont à considérer : le polymère intermédiaire qui servira à fonctionnaliser les nanoparticules, que nous appellerons P_1 , et le polymère qui servira à l'encapsulation des particules fonctionnalisées et qui constituera la matrice, P_2 . Le rôle de P_1 est double : empêcher la percolation *électrique* des nanoparticules tout en permettant un agencement ultra dense (percolation *magnétique*) puis assurer une bonne affinité des particules avec P_2 . Le rôle de P_2 est d'assurer la cohésion de l'ensemble tout en conservant les propriétés diélectriques.

Le polymère de fonctionnalisation P_1 doit se greffer directement sur les nanoparticules, et par conséquent interagir avec le graphène les enrobant. Nous entrons donc là dans le domaine de la chimie du graphène – indépendamment de la nature du matériau qu'il recouvre. Un bref état de l'art de la fonctionnalisation du graphène sera présenté dans le paragraphe suivant (1.2.2). De plus, afin d'assurer un comportement ferromagnétique aux collectifs de nanoparticules présents dans le nanocomposite, P_1 doit pouvoir être greffé avec une épaisseur faible et contrôlable puisqu'il joue également le rôle d'espaceur entre les nanoparticules. La distance interparticulaire visée est de quelques nanomètres afin d'assurer des interactions fortes entre les nanoparticules.

Le polymère d'encapsulation P_2 – la matrice – est un polymère chimiquement et mécaniquement compatible avec P_1 , avec de bonnes propriétés diélectriques et mécaniques afin d'assurer la cohésion et la tenue physique du nanocomposite sous forme de film.

1.2.2. Polymères pour la fonctionnalisation du graphène

La stratégie de fonctionnalisation métal/graphène//polymère repose sur la chimie du graphène.

Le graphène est une forme cristalline du carbone en deux dimensions où les atomes sont organisés selon un motif hexagonal régulier. Cet assemblage forme ce qu'on appelle un feuillet, qui, empilé à d'autres feuillets identiques forme le graphite. Cette structure particulière confère au matériau des

propriétés mécaniques et électroniques particulières et intéressantes pour des applications aussi variées que la microélectronique, l'optique etc. Rappelons seulement que le graphène est conducteur à température ambiante. Seul, il ne peut donc pas éviter la percolation électrique entre particules métalliques.

L'état de l'art présente surtout des travaux de fonctionnalisation de nanotubes de carbone, ce qui est transposable au graphène. Il existe deux types de fonctionnalisation du graphène : covalent et non-covalent. Les diverses possibilités de modification chimique du graphène sont très bien résumées dans la revue de Liu *et al.* [56].

Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente du graphène passe généralement par une étape préliminaire d'oxydation qui conduit à la formation de groupements favorables à la formation de nouvelles liaisons covalentes. Par des traitements acides, on peut oxyder le graphène et faire apparaître des groupements alcool puis époxy ou carboxy à la surface du feuillet qui servent ensuite de plateforme de greffage covalent de polymères tels que polyéthylène glycol (PEG) [57], polystyrène terminé par un azide (PS-N₃) [58] ou acide polyacrylique (PAA) [59].

Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation non-covalente du graphène est rendue possible grâce à sa structure particulière : un assemblage hexagonal d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons simples et doubles conjuguées (cf. Figure 3.20 à gauche). La présence de ce nombre important d'électrons délocalisés permet en particulier au graphène d'interagir avec des molécules possédant le même type de structure (cycles aromatiques) *via* des interactions π - π (aussi appelées π -stacking). Une région riche en électrons du graphène interagira avec une région plus pauvre en électrons de la molécule fonctionnalisante, et réciproquement. Dans le cas particulier de fonctionnalisation de nanoparticules enrobées dans du graphène, le phénomène de π -stacking se présente tel que schématisé dans la Figure 3.20 à droite : les noyaux benzéniques (groupes phényle) interagissent directement avec le graphène recouvrant les nanoparticules.

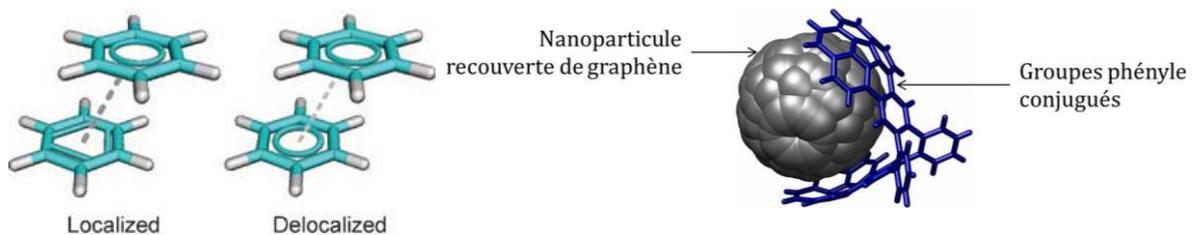


Figure 3.20 Schéma illustrant le phénomène d'interaction π - π dans le cas général (gauche), et dans le cas particulier d'une nanoparticule recouverte de graphène interagissant avec des groupes phényles (droite)

Ce type de fonctionnalisation présente l'avantage de ne pas modifier la structure du feuillet puisqu'aucune liaison n'est rompue, ce qui pour notre étude présente l'avantage de conserver la protection contre l'oxydation des nanoparticules dans le temps. Xu *et al.* ont fonctionnalisé par cette voie de l'oxyde de graphène à l'aide d'un dérivé pyrénique [60]. Le pyrène est un hydrocarbure aromatique polycyclique organisé en quatre noyaux benzéniques fusionnés. Cette configuration particulière est très intéressante pour interagir avec le graphène et fait des dérivés pyréniques un des premiers choix d'agents fonctionnalisants par π -stacking. L'équipe de Chakarova-Käck *et al.* [61] a calculé théoriquement les énergies d'interaction entre le graphène et les composés poly-aromatiques (de un à quatre noyaux aromatiques respectivement) et a montré que ces énergies augmentent avec le nombre de cycle aromatiques, passant de 11,6 à 44,4 kJ/mol respectivement. La liaison (non-covalente) formée entre le groupement pyrénique et le feuillet de graphène est donc relativement forte, de seulement un ordre de grandeur inférieur à celui d'une liaison covalente (par exemple 348 kJ/mol pour une simple liaison C–C). Nous choisissons donc ces fonctions pyrènes pour fonctionnaliser les nanoparticules de façon non-covalente.

1.2.3. Matériaux retenus et leur caractérisation

Il a été décidé de travailler avec des polymères à base de polystyrène. Ce choix est motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, la chimie du polystyrène est assez simple et relativement peu dangereuse. De plus, le polystyrène possède une permittivité diélectrique ε basse (2 à 4 à 1 kHz) et de faibles pertes (10^{-2}) à hautes fréquences, ce qui est favorable à une utilisation pour des applications en RF [62]. Par ailleurs, le polystyrène est disponible commercialement sur une large gamme de masses moléculaires, qui contrôlent notamment l'espace volumique occupé et les propriétés mécaniques résultantes. Enfin, le polystyrène est amorphe et sa température de transition vitreuse est de 95°C (il appartient à la classe des polymères thermoplastiques). Il offre également la compatibilité voulue avec les procédés de mise en œuvre choisis dans ce travail. Les deux paragraphes suivants décrivent plus en détail les deux polymères P₁ et P₂.

1.2.3.1. Polystyrène pour P₁

Il a donc été choisi dans le cadre de cette thèse de travailler principalement sur la chimie non-covalente du graphène par π -stacking. Une étude plus exploratoire des chimies covalentes a été menée parallèlement dans le cadre du post-doctorat de Vanessa Hermán. Ainsi, deux voies sont à prendre en compte : chimie non-covalente et chimie covalente. Dans le premier cas (chimie non-covalente), le polymère de fonctionnalisation P₁ retenu est un polystyrène terminé par un groupement pyrène (cf. Figure 3.21). Il s'agit d'un polystyrène de masse molaire relativement faible

($M_w = 5,6$ kg/mol). Ce polymère est disponible chez *Polymer Source Inc.* On pourra par la suite faire référence à P_1 par Pyr-PS^{5,6k}. Chaque chaîne de Pyr-PS^{5,6k} présente donc un groupement pyrène qui pourra interagir par interactions π - π avec le graphène en surface des nanoparticules et se greffer de manière non-covalente. La masse molaire a été choisie pour obtenir une fine couche de fonctionnalisation de l'ordre de 2 à 4 nm, dans le but de garantir l'isolation électrique des nanoparticules tout en permettant les interactions dipolaires magnétiques. Le nanocomposite montre ainsi des propriétés magnétiques augmentées tout en restant diélectrique au voisinage du seuil d'occupation maximale.

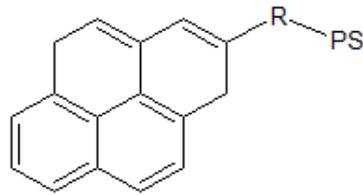


Figure 3.21 Représentation de $P_1 = \text{Pyr-PS}^{5,6k}$ dans le cas de la chimie non-covalente

Dans le deuxième cas (chimie covalente) le polymère de fonctionnalisation P_1 est du polystyrène synthétisé par polymérisation radicalaire *in-situ* de monomères de styrène, en présence des nanoparticules. Cette voie radicalaire conduit au greffage covalent d'une partie du PS synthétisé sur la couche de graphène, l'excédent de PS restant quant à lui libre dans le milieu réactionnel. Par cette voie, la masse molaire du polymère dépend des conditions de réaction et P_1 est simplement appelé PS et ne concerne que la proportion de PS greffé de façon covalente sur les nanoparticules.

1.2.3.2. Polystyrène pour P_2

Afin d'assurer la meilleure cohésion possible entre les particules fonctionnalisées et la matrice hôte, le polymère d'encapsulation (P_2) est choisi identique au polymère fonctionnalisant les nanoparticules, soit du polystyrène. Dans le cas de la chimie non-covalente, P_2 est du PS commercial disponible chez *Sigma-Aldrich* de masse molaire intermédiaire, 35 kg/mol. Dans ce cas P_2 sera référencé par PS^{35k}. Dans le cas de la chimie covalente, P_2 peut être joué par le PS libre formé lors de la polymérisation radicalaire et est nommé PS_L. Il peut également être choisi de rajouter du PS^{35k} comme matrice hôte P_2 dans le cas de la voie covalente.

Le comportement thermique des polymères commerciaux et synthétisés utilisés dans ce travail a été déterminé expérimentalement. Les courbes correspondantes sont présentées dans la Figure 3.22.

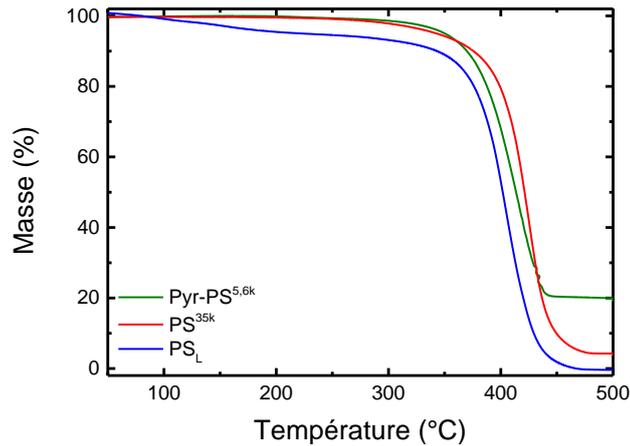


Figure 3.22 Analyses thermogravimétriques du Pyr-PS^{5,6k}, PS^{35k} et PS_L

L'analyse thermogravimétrique montre une dégradation semblable pour les deux polymères commerciaux, à partir de 350°C. Le PS^{35k} témoigne d'une quasi-totale dégradation (le pourcentage massique restant en fin de mesure étant inférieur à 5%) tandis que le Pyr-PS^{5,6k} présente une fraction massique finale non négligeable, de l'ordre de 20%, due à la contribution du groupement pyrène. Le PS_L, quant à lui, est complètement dégradé, dans une gamme de température commençant légèrement plus tôt, aux alentours de 325°C.

1.3. Solvants

1.3.1. Critères de sélection

Le solvant enfin, est un élément important du procédé de formulation des nanocomposites. Il doit répondre à plusieurs critères de choix.

Tout d'abord les polymères choisis pour la fonctionnalisation (P₁) et la matrice hôte (P₂) doivent avoir une bonne solubilité dans le solvant. L'étape de solubilisation peut se faire par homogénéisation dans un bain à ultra-sons pour augmenter la vitesse et la qualité de solubilisation.

Les ultra-sons ont tendance à réchauffer le récipient contenant le polymère à dissoudre dans le solvant. Par ailleurs, toutes les formulations se font ensuite à l'aide d'une sonde à ultra-sons de forte puissance plongée dans la solution, ce qui augmente significativement l'élévation de la température. Il est donc important que le solvant n'ait pas une température d'ébullition trop basse de manière à prévenir son évaporation pendant cette étape (typiquement, $T_b > 50^\circ\text{C}$).

Finalement, il est important que les nanoparticules utilisées dans le cadre de ce travail aient une bonne affinité chimique avec le solvant. Nous avons par exemple remarqué qu'en solvant aqueux, les nanoparticules – de Co/C notamment – n'étaient pas stables en solution à cause de leur caractère hydrophobe.

1.3.2. Matériaux retenus

Dans un premier temps, c'est le chloroforme qui a été choisi pour les chimies non-covalentes uniquement (cf. Figure 3.23a). C'est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques dont le polystyrène. De plus, il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques.

Cependant, plusieurs points limitants ont été constatés :

- Après une utilisation prolongée des ultra-sons (> 10 min), le chloroforme commence à s'évaporer ce qui pose problème d'un point de vue du contrôle de la concentration en nanoparticules et en polymère dans la solution.
- Lors de l'étape de dépôt par spin-coating, le chloroforme s'évapore trop rapidement à l'échelle de temps du procédé, ce qui peut laisser une auréole de la taille du ménisque initial formé lors de l'étalement du liquide avant mise en rotation de la plaque.
- Les films présentent souvent des défauts.

A partir de ces observations, nous avons décidé de changer de solvant de formulation, et nous nous sommes tournés vers l'anisole (méthoxybenzène) (cf. Figure 3.23.b). Il s'agit d'un solvant plus polaire, moins toxique et moins volatil que le chloroforme. Sa température d'ébullition est de 155°C, ce qui permet une large plage thermique de fonctionnement. De plus, le polystyrène est soluble dans l'anisole. Pendant toute la durée de sonication pour la dissolution du polystyrène et pour la formulation du nanocomposite, on n'observe aucun phénomène d'évaporation (pas de baisse du niveau de solution). Les films de nanocomposites obtenus après dépôt présentent moins de défauts et semblent plus homogènes.



Nous allons par la suite étudier trois séries d'échantillons :

- Série A : les nanocomposites réalisés par chimie non-covalente, dans le chloroforme,
- Série B : les nanocomposites réalisés par chimie non-covalente, dans l'anisole,
- Série C : les nanocomposites réalisés par chimie covalente, dans l'anisole

2. Procédés de formulation

2.1. Principe général du protocole expérimental

La formulation des solutions de nanocomposites magnétiques requiert trois étapes :

1. Désagglomération et dispersion des nanoparticules dans le solvant par ultra-sonication
2. Fonctionnalisation des nanoparticules par P_1 (Pyr-PS^{5,6k} ou PS greffé)
3. Ajout de la matrice ou polymère hôte P_2 (PS^{35k} ou PSL)

Le déroulement des étapes est schématisé dans la Figure 3.24 et dans les paragraphes 2.2 à 2.4. Dans tout le protocole expérimental, la sonication se fait à l'aide d'un appareil VCX500 Ultra-Sonic processor (Sonics), délivrant une puissance nominale de 500 W à une fréquence de 20 kHz.

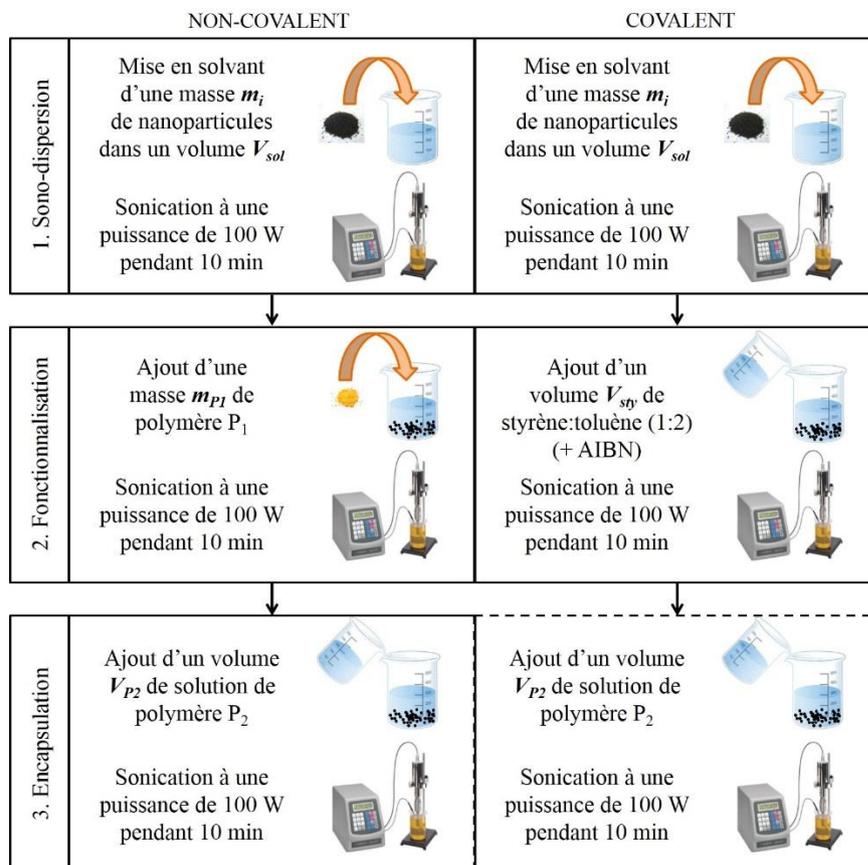


Figure 3.24 Schéma de principe de formulation des nanocomposites en solution

Les caractéristiques des échantillons étudiés présentés dans ce rapport sont résumées dans les tableaux ci-dessous. Pour chaque échantillon, le volume total de formulation nanocomposite préparé est $V_{tot} = V_{sol} + V_{P2}$, (cf. tableaux), qui permet d'obtenir environ six dépôts réalisés chacun à partir de 1,5 mL de solution.

Tableau 3.4 Caractéristiques des solutions de nanocomposites ($M = Co$ ou Ni) de la série A

Echantillon		M/C//Pyr-PS ^{5,6k} /PS ^{35k} -A2
Nom abrégé	M/C//P ₁ /P ₂ -A2	
m_i (mg)	300	
m_{P1} (mg)	5	
V_{sol} (mL)	8	
$[P_2]$ (g/mL)	0,15	
V_{P2} (mL)	2	

Tableau 3.5 Caractéristiques des solutions de nanocomposites ($M = Co$ ou Ni) de la série B

Echantillon	M/C//Pyr- PS ^{5,6k} /PS ^{35k} -B1	M/C//Pyr- PS ^{5,6k} /PS ^{35k} -B2	M/C//Pyr- PS ^{5,6k} /PS ^{35k} -B3	M/C//Pyr- PS ^{5,6k} /PS ^{35k} -B4
	M/C//P ₁ /P ₂ -B1	M/C//P ₁ /P ₂ -B2	M/C//P ₁ /P ₂ -B3	M/C//P ₁ /P ₂ -B4
m_i (mg)	100	300	500	700
m_{P1} (mg)	5	5	5	5
V_{sol} (mL)	8	8	8	8
$[P_2]$ (g/mL)	0,75	0,75	0,75	0,75
V_{P2} (mL)	2	2	2	2

Tableau 3.6 Caractéristiques des solutions de nanocomposites ($M = Co$) de la série C

Echantillon	M/C//PS/PS _L -C1a	M/C//PS/PS ^{35k} -C1b
	M/C//P ₁ /P ₂ -C1a	M/C//P ₁ /P ₂ -C1b
m_i (mg)	100	100
V_{sty} (mL)	30	30
V_{sol} (mL) (après lavage)	/	8
$[P_2]$ (g/mL)	/	0,75
V_{P2} (mL)	/	2

2.2. Désagglomération et dispersion des nanoparticules

Les nanoparticules commerciales sont fournies sous forme de poudre sèche enfermée dans un flacon hermétique. Elles sont pulvérulentes, ce qui rend leur manipulation délicate et dangereuse. L'étape de mise en solvant est donc primordiale d'un point de vue sécurité.

Par ailleurs, les nanoparticules ont tendance à s'agréger, d'une part de par leurs dimensions nanométriques et leur surface spécifique élevée, et d'autre part à cause des interactions magnéostatiques à longue portée, induites par leur caractère magnétique. Dans notre cas, les poudres commerciales de Ni/C et Co/C sont principalement constituées de grosses particules ferromagnétiques possédant une forte aimantation rémanente, ce qui contribue considérablement à augmenter la force des interactions dipolaires.

Dans le but d'optimiser la dispersion des nanoparticules en empêchant l'agglomération des nanoparticules, une quantité m_i de particules (qui varie en fonction du taux de charge que l'on cherche à obtenir) est dispersée dans un volume V_{sol} de solvant par ultra-sonication. L'amplitude de sonication est choisie à 20% (puissance équivalente à 100 W). Cette étape permet d'homogénéiser la solution en dispersant les particules et en cassant les gros agrégats ($\sim 100 \mu\text{m}$) en amas plus petits ($< 1 \mu\text{m}$). L'utilisation d'une sonde à ultra-sons plongée directement dans la solution est préférée car la puissance délivrée est supérieure à celle d'un bain à ultra-sons classique. La sonication est maintenue constante, pendant toute la durée de la formulation, c'est-à-dire 30 min.

2.3. Fonctionnalisation des nanoparticules par le polymère P₁

La deuxième étape consiste en la fonctionnalisation des nanoparticules par le polymère P₁, c'est-à-dire Pyr-PS^{5,6k} ou PS greffé.

Dans le cas de la chimie non-covalente, afin d'évaluer (en ordre de grandeur) la quantité de polymère à ajouter, un calcul estimatif du nombre théorique de molécules de Pyr-PS^{5,6k} pouvant recouvrir la surface des particules est réalisé. Lors de cette étape, les molécules de Pyr-PS^{5,6k} vont interagir avec les feuillets de graphène se trouvant en surface de chaque particule. L'interaction se fait *via* les groupements pyrène se trouvant en bout de chaque molécule par π -stacking (cf. paragraphe 1.2.2). Relier la surface occupée par un groupement pyrène à la surface disponible pour chaque particule ne peut être appliqué ici. En théorie, il est nécessaire de considérer d'une part la quantité de nanoparticules introduites pour la formulation (m_i variant de 100 à 700 mg) et d'autre part le volume occupé par le Pyr-PS^{5,6k} autour des nanoparticules $V_{P1/mi}$, sous forme sphérique (cf. Figure 3.25).

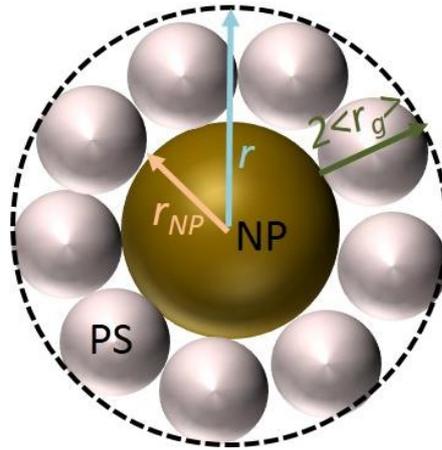


Figure 3.25 Représentation schématique du volume occupé par le polymère autour d'une nanoparticule (pas à l'échelle)

Le nombre de particules correspondant à m_i peut être calculé à partir de la masse d'une particule, obtenue en prenant pour rayon moyen 15 nm et 5,5 nm pour les nanoparticules de Co/C et Ni/C respectivement. Le nombre de particules de Co/C $N_{Co/C}$ varie donc de $\sim 8.10^{14}$ à $\sim 6.10^{15}$ pour m_i allant de 100 à 700 mg, respectivement ; et le nombre de particules de Ni/C $N_{Ni/C}$ de 2.10^{16} à 8.10^{16} pour m_i allant de 100 à 500 mg, respectivement.

Le volume occupé par le Pyr-PS^{5,6k} autour d'une particule $V_{PI/NP}$ est lié à son rayon de giration $\langle r_g \rangle$ défini par $\langle r_g \rangle \sim a \cdot \sqrt{n}$ (hypothèse du solvant θ) où n est le nombre d'unité répétitive (degré de polymérisation) et a est la longueur de l'unité répétitive, en nm, c'est-à-dire la longueur de la liaison C-C. $\langle r_g \rangle$ peut être également décrit par $\langle r_g \rangle \sim 2,79 \cdot 10^{-2} \sqrt{M}$ avec $M = n \cdot M_0$, où $M_0 = 104$ g/mol est la masse molaire de l'unité répétitive [63]. On obtient alors l'expression $\langle r_g \rangle \sim 2,85 \cdot 10^{-1} \cdot \sqrt{n}$ ce qui nous permet de déduire que $a = 2,85 \cdot 10^{-1}$ nm. D'après les données du fournisseur, la masse molaire moyenne en nombre est $M_n = 3500$ g/mol. Connaissant la structure de Pyr-PS^{5,6k}, et à partir du calcul de M_n , on peut déterminer la valeur de $n = 31$. On en déduit la valeur de $\langle r_g \rangle \sim 1,6$ nm. On peut alors déterminer la valeur de $V_{PI/NP}$, qui est de $1,11 \cdot 10^{-23}$ m³ dans le cas des nanoparticules de Co/C et de $2,06 \cdot 10^{-24}$ m³ dans le cas des nanoparticules de Ni/C. De là on peut calculer le volume occupé par le Pyr-PS^{5,6k} V_{PI/m_i} autour des particules pour des masses m_i allant de 100 à 700 mg, puis le nombre de molécules de Pyr-PS^{5,6k} équivalent, et en déduire la masse m_{PI} correspondante. La quantité théorique de Pyr-PS^{5,6k} m_{PI} à ajouter à une masse m_i de nanoparticules de Co/C varie donc de 5 mg à 36 mg pour m_i allant de 100 à 700 mg, respectivement ; et la quantité théorique de Pyr-PS^{5,6k} m_{PI} à ajouter à une masse m_i de nanoparticules de Ni/C varie donc de 22 mg à 89 mg pour m_i allant de 100 à 500 mg, respectivement.

En réalité, ces valeurs sont très surestimées et constituent une limite supérieure extrême. En effet, la forme réelle des pelotes de polymères autour de la surface des nanoparticules est loin d'être sphérique mais plutôt sous forme de galettes très aplaties, ce qui fait que la surface de graphène disponible est

en réalité beaucoup plus faible et donc le nombre de molécules de Pyr-PS^{5,6k} pouvant théoriquement se greffer également. Cependant, il est difficile de quantifier le phénomène. C'est la raison pour laquelle, après plusieurs tests d'optimisation, nous avons fixé la masse de P₁ à ajouter à $m_{P1} \sim 5$ mg, quel que soit m_i .

Dans cette optique, après 10 min de sonication, une quantité m_{P1} de Pyr-PS^{5,6k} est ajoutée à la solution de Co/C ou Ni/C en solvant.

Dans le cas de la chimie covalente, la solution de départ contient les nanoparticules (m_i) dispersées dans un mélange styrène:toluène en proportions volumiques 1:2, le milieu étant préalablement désoxygéné. A cette solution sont rajoutés 200 mg de précurseur AIBN (2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)). Toute la réaction se fait sous atmosphère inerte d'azote.

Dans les deux cas, l'utilisation des ultra-sons lors de cette étape permet de continuer à homogénéiser la solution en dispersant les particules et en cassant les gros agrégats ce qui augmente significativement le nombre de particules pouvant interagir avec les molécules de polymère.

2.4. Encapsulation par le polymère P₂

La dernière étape consiste à former la matrice du futur nanocomposite. Dans le cas de la chimie non-covalente, on fait intervenir un deuxième polymère, commercial, PS^{35k} tandis que dans le cas de la chimie covalente, soit P₂ est constitué du polymère synthétisé qui reste libre en solution (PS_L) soit on fait intervenir le polymère PS^{35k} après avoir éliminé le polymère libre issu de la synthèse.

Le PS^{35k} est disponible sous forme de granules et est dissout dans le solvant pour préparer une solution mère, le solvant étant le même que celui utilisé pour disperser les nanoparticules. Cette solution est préparée à deux concentrations, 0,15 ou 0,75 g/mL (suivant la série). Pour éliminer les poussières ou agrégats de polymères non dissous, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre PTFE 200 µm. Cette dissolution préliminaire a pour but de contrôler finement la quantité de PS^{35k} ajoutée dans la solution de nanoparticules déjà fonctionnalisées par le Pyr-PS^{5,6k} M/C//P₁. De plus, la filtration préliminaire de la solution mère permet de réduire significativement la formation de « comètes » lors du dépôt du film composite par spin-coating. Le volume V_{P2} de solution mère de PS^{35k} est versé dans la solution de nanoparticules fonctionnalisées M/C//P₁ et la solution finale est soniquée pendant 10 min de plus (30 min de sonication au total). La suspension colloïdale de nanocomposite M/C//P₁/P₂ est alors homogène en aspect et de couleur marron foncé/noir.

Pour les nanocomposites réalisés à partir de chimie covalente, une étape de purification est nécessaire pour enlever le styrène résiduel n'ayant pas réagi et l'AIBN en excès. Cette purification se fait par

précipitation successive du nanocomposite dans le méthanol après re-dissolution dans le solvant. La purification nécessite trois cycles de précipitation / re-dissolution. Finalement, le précipité est séché et est prêt à être utilisé pour les futures formulations.

Ensuite, deux cas sont à considérer :

- Si le polymère libre PS_L est destiné à être la matrice, alors le précipité obtenu est directement redissout dans l'anisole en vue du dépôt sous forme de film.
- Si le polymère PS^{35k} est destiné à être la matrice, alors le précipité obtenu est lavé au $CHCl_3$ par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 min, ceci trois fois d'affilée. Le PS_L est alors éliminé et la poudre finale contient uniquement des nanoparticules fonctionnalisées M/C//P₁. Le produit final est ensuite dispersé dans une solution de PS^{35k} dans l'anisole de manière à ce que la solution finale contienne la même concentration en PS^{35k} (0,15g/mL).

3. Résultats expérimentaux

3.1. Effet de la sonication sur les nanoparticules

Nous avons vu que l'étape de sonication est primordiale pour séparer les particules agrégées en cassant les gros agrégats. Sans cette étape, la suspension colloïdale est instable et sédimente rapidement. Cependant il a été observé qu'une durée ou puissance de sonication élevée peut être dommageable, à la fois sur la taille des agrégats résiduels dans la solution finale et sur leurs propriétés magnétiques. L'énergie dissipée peut devenir excessive et commencer à détériorer complètement la couche protectrice de graphène autour des particules, ce qui est une conséquence tout à fait indésirable. Pour ces différentes raisons, il est important de bien choisir les paramètres de sonication.

Dans cet objectif, des tests poussés de sonication ont été effectués sur des solutions identiques de nanoparticules de Co/C dispersées dans du chloroforme. Afin d'évaluer l'influence de l'amplitude et de la durée de sonication, des mesures de diamètres hydrodynamiques ont été réalisées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) couplées à des mesures d'aimantation magnétique réalisées au VSM. La Figure 3.26 présente les résultats des mesures DLS pour trois échantillons de Co/C soniqués pendant 30 min à des amplitudes (puissances) différentes – 20, 25 et 30%. Les mesures ont été faites pour différents temps de sédimentation. A première vue, on peut constater que plus la puissance de sonication est élevée, plus le diamètre moyen des particules et agrégats augmente. On remarque également que la puissance de sonication influence fortement la stabilité des particules – qui peut se lire à travers les écarts dans les valeurs en fonction du temps de sédimentation. Plus les écarts sont importants, moins la solution est stable, ce qui est le cas pour les plus fortes amplitudes. C'est la raison pour laquelle il a été choisi de travailler avec une amplitude réduite à 20%.

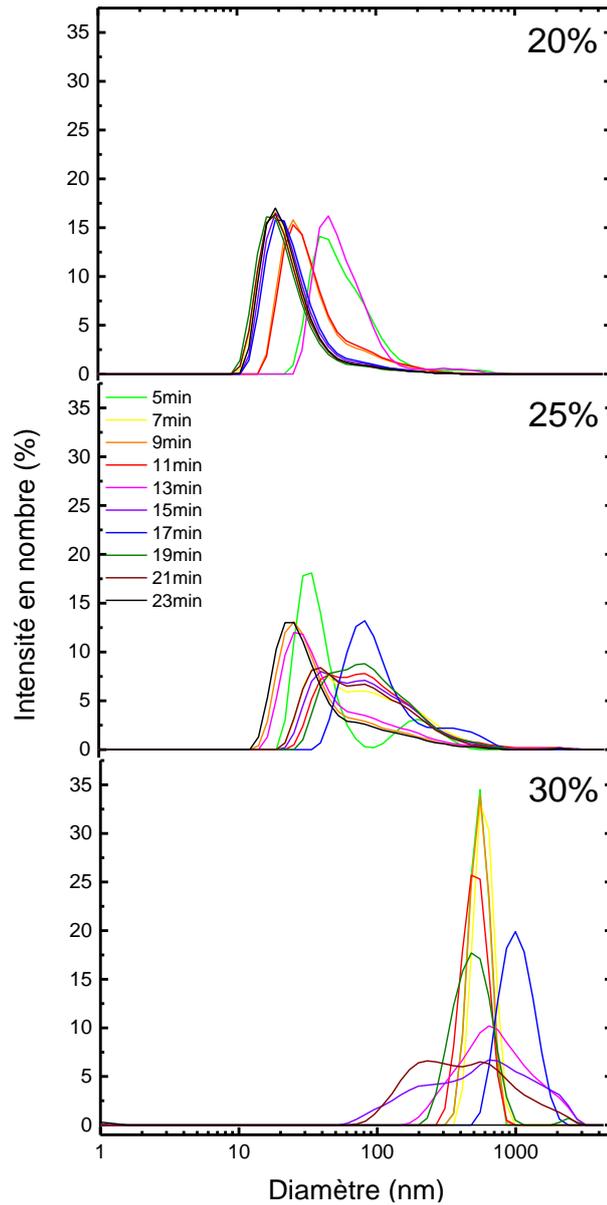


Figure 3.26 Diamètre hydrodynamique des Co/C mesuré par DLS en fonction du temps de sédimentation après 30 min de sonication à 20%, 25% et 30% d'amplitude

Des tests similaires ont été réalisés à 20% d'amplitude pour des temps allant de 2 min à 45 min. Les résultats (Figure 3.27) montrent que les agrégats atteignent une taille minimale pour une durée de sonication de 30 min.

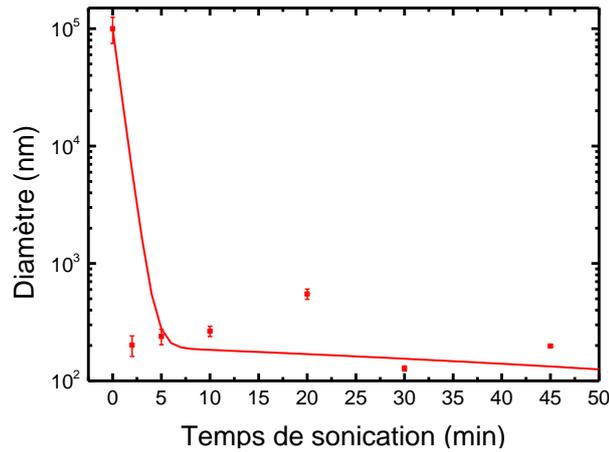


Figure 3.27 Diamètre hydrodynamique moyen des Co/C en fonction de la durée de sonication

Par ailleurs les propriétés magnétiques des particules ont été étudiées en fonction des conditions de sonication. La Figure 3.28 présente la variation de l'aimantation à saturation M_s en fonction de certaines conditions de sonication. Comme on peut le voir, des conditions « agressives » (15 min, 50%) et « intermédiaires » (30 min, 20%) conduisent à une diminution significative de M_s , de 30% et 20% respectivement, par rapport aux nanoparticules de Co/C non soniquées. Ce phénomène peut s'expliquer par une dégradation du graphène ou par une oxydation partielle des particules. Dans le premier cas, des groupes carbonyles peuvent se former à la surface du graphène, interagir avec le cobalt, et « quencher » les spins de surface, d'où une diminution importante de M_s . Dans le deuxième cas, le graphène peut s'abîmer partiellement, surtout sur les nanoparticules les plus petites conduisant ainsi à la formation d'une couche d'oxyde de cobalt à la surface des nanoparticules, voire à l'oxydation totale des petites nanoparticules. Afin de positionner l'impact de la sonication sur la diminution de M_s , les valeurs typiques pour des ferrites sont portées sur le graphe : 98 emu/g pour CoFe_2O_4 [64], 68 emu/g pour Fe_2O_3 [4] et 20 emu/g pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ [65]. Cela souligne le fait que même après sonication, M_s reste supérieur à la plupart des ferrites. Egalement, la valeur de M_s pour des nanoparticules M/C similaires (M = Fe, Co, Ni) est tracée pour une comparaison directe : 157 emu/g, 79 emu/g et 32 emu/g pour Co/C, Fe/C et Ni/C, respectivement [41].

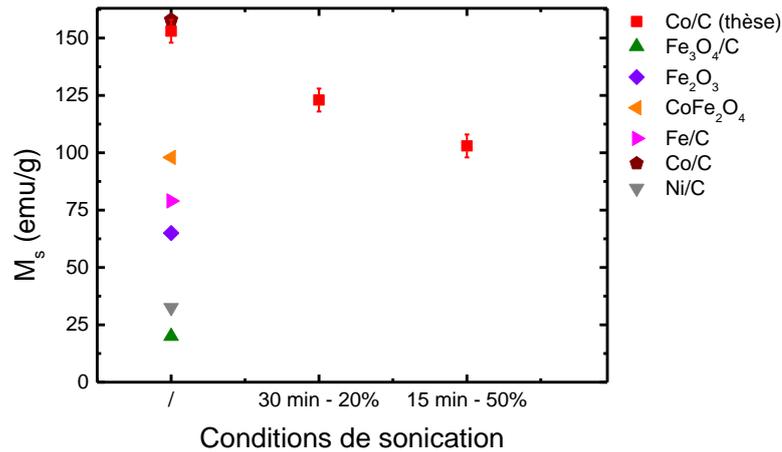


Figure 3.28 Variation de l'aimantation à saturation M_s en fonction des conditions de sonication pour les Co/C utilisées dans ces travaux et pour Fe₃O₄ [65], Fe₂O₃ [4], CoFe₂O₄ [64], Fe/C, Co/C et Ni/C [41]

Finalement, ces analyses confirment que la sonication de nanoparticules de Co/C est critique et montrent que les paramètres optimaux de sonication sont une amplitude maximale de 20% pendant une durée cumulée n'excédant pas 30 min.

3.2. Greffage du polymère P₁

Dans le but de vérifier l'efficacité du greffage du polymère P₁ sur les nanoparticules, des observations MET ont été réalisées sur des échantillons prélevés dans le milieu réactionnel, après formulation. Cette opération a été effectuée dans le cas de la fabrication de nanocomposites à base de Co/C. Les images MET correspondantes sont présentées dans la Figure 3.29. L'image (a) a été précédemment décrite, dans le paragraphe 1.1.3. Les images (b) et (c) représentent différents prélèvements d'échantillons, de Co/C//P₁/P₂-B3 et Co/C//P₁/P₂-C1a respectivement.

Concernant le nanocomposite élaboré *via* une chimie non-covalente (b), on peut clairement distinguer les feuillets de graphène, recouvrant les nanoparticules. On observe également un matériau organique autour des nanoparticules que l'on peut attribuer au polystyrène, même si les différences de contraste entre P₁ et P₂ ne permettent pas de distinguer les deux polymères. Néanmoins, ceci est une première preuve intangible du greffage effectif de polystyrène autour des nanoparticules. Une seconde information importante est amenée par ce cliché MET : celle de l'intégrité du graphène après fonctionnalisation des nanoparticules. Cela signifie que d'une part le graphène est fortement attaché aux nanoparticules et que d'autre part, la chimie de fonctionnalisation non-covalente n'induit pas de changements structurels. Enfin, on remarque la présence de nombreuses macles 2D au niveau des nanoparticules, relevant d'une structure cristalline particulière : la phase « multi-twinned ».

Le nanocomposite élaboré par chimie covalente (c) présente également une partie organique, attribuable au polystyrène synthétisé *in-situ*, autour des nanoparticules. En revanche, le graphène apparait moins clairement et la différence de contraste entre les particules et le polymère est moins nette. L'épaisseur de l'empilement des feuillets encore visibles semble plus fine. On peut donc supposer que le graphène s'est partiellement transformé en carbone amorphe lors du greffage des radicaux, étape chimique plus « agressive » que les interactions π - π ayant lieu dans le premier cas.

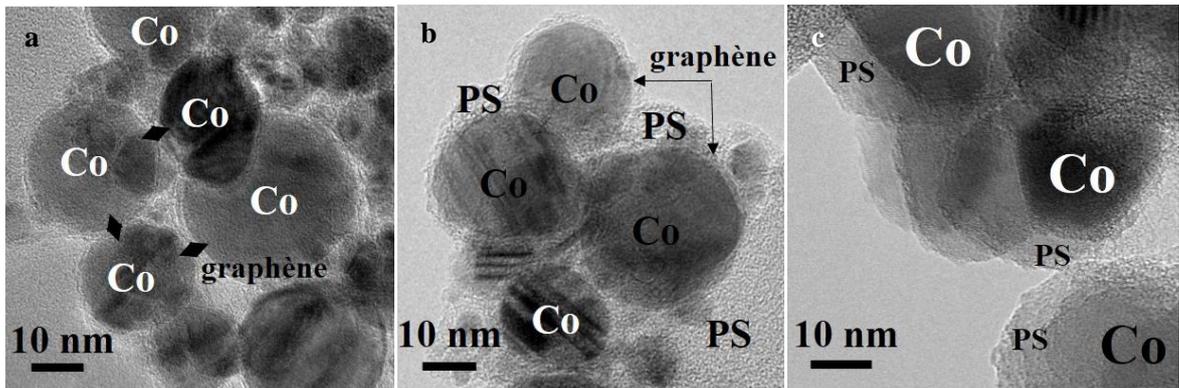


Figure 3.29 Images MET des nanoparticules Co/C (a), et nanocomposites Co/C/P₁/P₂-B3 et Co/C/P₁/P₂-C1a (b et c)

Dans le cas de la chimie non-covalente, le greffage de Pyr-PS^{5,6k} peut être quantifié par une analyse thermogravimétrique du produit résultant. Pour cela, il est nécessaire de d'abord éliminer le Pyr-PS^{5,6k} non greffé (libre en solution). Le lavage est réalisé avec le solvant de réaction. Pour cela, la solution contenant les particules fonctionnalisées est centrifugée à 5000 rpm pendant 5 min. A ce stade, les particules sont concentrées au fond du tube tandis que le surnageant – contenant les molécules libres de P₁ – se trouve en surface. Le surnageant est alors éliminé et une quantité équivalente de solvant est ajoutée et le tout est centrifugé à nouveau dans les mêmes conditions. Cette opération est réalisée trois fois afin de s'assurer de l'absence totale de polymère libre en solution. Finalement, un volume de solvant égal au volume initial de solution – afin de conserver une valeur de concentration en particules constante – est ajouté aux nanoparticules lavées et le tout est homogénéisé au bain à ultra-sons. On suppose ainsi qu'après lavage, toutes les molécules de Pyr-PS^{5,6k} non greffées ont été éliminées.

Le produit lavé est ensuite analysé en ATG. Le thermogramme obtenu dans le cas d'une formulation à base de Co/C est présenté dans la Figure 3.30. On observe une perte de masse non négligeable de ~ 2,3% (par rapport à la perte de masse observée sur les particules seules Co/C de 0,6%). Ce premier résultat nous permet déjà de confirmer le greffage d'une certaine quantité de Pyr-PS^{5,6k} sur les nanoparticules. On obtient donc un ratio massique Co/C : Pyr-PS^{5,6k} de 97,7 : 2,3, qui est proche du ratio initial de la formulation 95,2 : 4,8 calculé à partir des masses de Co/C et Pyr-PS^{5,6k} initiales, 100 mg et 5 mg dans ce cas, respectivement. Comme attendu, seule une partie du Pyr-PS^{5,6k} s'est effectivement greffée aux particules, le Pyr-PS^{5,6k} ayant été introduit en excès. Ceci s'explique

probablement par la gêne stérique due aux chaînes de polymère mais également par la dispersion en taille des particules (on peut légitimement supposer qu'il est plus difficile de greffer le Pyr-PS^{5,6k} sur les particules les plus petites). Le choix d'un excès de Pyr-PS^{5,6k} est donc judicieux si l'on veut optimiser le rendement de greffage d'un point de vue quantitatif.

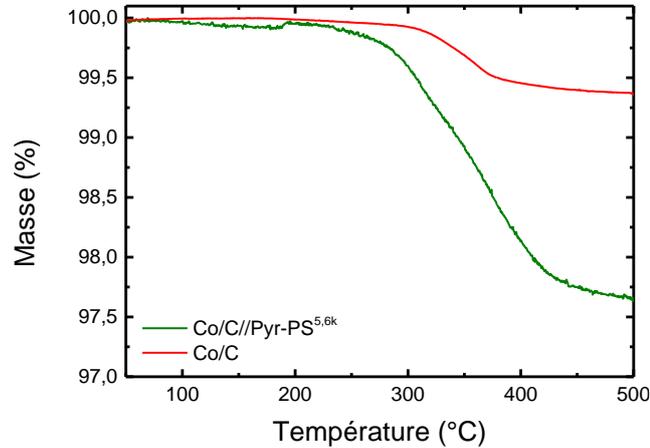


Figure 3.30 Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de Co/C//Pyr-PS^{5,6k} après lavage et comparaison avec les nanoparticules Co/C

3.3. Stabilité des nanocomposites en solution

La stabilité de la suspension colloïdale de particules fonctionnalisées en présence du polymère d'encapsulation est primordiale pour la suite. En effet l'étape de couchage nécessite une fenêtre de procédé où la solution doit avoir une concentration constante et maîtrisée pour assurer un film final ayant les propriétés voulues. La sédimentation ne doit donc pas être trop rapide. La cinétique de sédimentation dépend entre autres de la taille des particules ou agrégats, de la nature du solvant et de la concentration respective des divers constituants.

Des particules de taille nanométrique en solution présentent naturellement un mouvement Brownien et entrent fréquemment en collision, surtout pour de fortes concentrations en particules. La stabilité d'une suspension est donc déterminée par la nature des interactions entre les particules, qui peuvent être soit attractives soit répulsives. Lorsque les forces attractives dominent, les particules ont tendance à s'agglomérer et former des gros agrégats tandis que lorsque les forces répulsives dominent, c'est l'inverse qui se produit : les particules se repoussent constamment et forment ainsi un système stable. Dans le cas particulier de nanoparticules magnétiques, les interactions dipolaires magnétiques qui interviennent lorsque les particules s'approchent et se retrouvent dans le champ dipolaire magnétique induit par le voisin [66] sont fortement attractives. C'est particulièrement vrai pour les grosses particules (quelques dizaines de nm et plus) qui présentent une aimantation rémanente non nulle à température ambiante.

Ainsi on voit que la stabilisation de nanoparticules magnétiques en solution est délicate de par leur nature magnétique mais est primordiale si l'on souhaite obtenir une solution de nanocomposite suffisamment stable pour mettre en œuvre un film de composite homogène par spin-coating.

Puisque les nanoparticules magnétiques sont dominées par des forces attractives, il est nécessaire de contrer ces dernières en « créant » des forces répulsives. Deux types de répulsion sont possibles : la répulsion électrostatique et la répulsion stérique.

La stabilisation par répulsion électrostatique consiste à fonctionnaliser les particules avec des molécules ou surfactants possédant une charge ionique non nulle. Afin de maintenir l'électroneutralité en solution, une quantité égale de contre-ions se trouve au voisinage des particules, formant ainsi une double-couche ionique électriquement neutre qui provoque les interactions de répulsion entre les particules et stabilise le système. Cette stratégie de stabilisation s'applique aux solvants aqueux ou fortement polaires, ce qui n'est pas notre cas.

La stabilisation par répulsion stérique fait intervenir la fonctionnalisation par des macromolécules ou polymères qui génèrent un encombrement au voisinage des particules et garantit leur non-agrégation. C'est la méthode de stabilisation utilisée ici dans le cadre de cette thèse, avec le polymère P₁ qui est greffé à la surface des particules.

Afin d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation des nanoparticules par le polymère P₁ puis leur encapsulation dans le polymère P₂, des études de temps de sédimentation ont été réalisées. Ces tests consistent à mesurer l'absorbance de solutions colloïdales diluées en fonction du temps. Concrètement, des solutions diluées de nanoparticules commerciales (Co/C), de nanoparticules fonctionnalisées *via* la voie non-covalente (Co/C//P₁-A) et de nanocomposites (Co/C//P₁/P₂-A) dans du chloroforme ont été soniquées pendant 30 min à 20% d'amplitude. Puis leur absorbance a été mesurée durant la sédimentation des particules jusqu'à cinq heures après la sonication. La Figure 3.31 présente les résultats de cette étude. Lorsque les particules commencent à sédimenter, l'aire relative des courbes d'absorbance augmente à cause des changements optiques dans la solution. Le temps précédant le début de la sédimentation des particules correspond donc au temps de stabilité de la suspension. On peut alors facilement constater que les particules seules dans le chloroforme (courbe verte) sont stables pendant un temps très court (5 min). La fonctionnalisation des nanoparticules par le polymère P₁ (courbe rouge) les rend stables pendant plus de 30 min et leur encapsulation ultérieure (courbe bleue) donne lieu à une suspension de nanocomposite stable jusqu'à 75 min après la sonication. Ici, la stabilité est obtenue par encombrement stérique grâce à l'épaisseur de la couche de polymère. En effet, les interactions dipolaires sont proportionnelles à $1/d^3$, où d est la distance interparticulaire. Ainsi, lorsque les particules sont nues, d est relativement faible car les particules peuvent être en contact, seulement séparées par une fine couche de graphène. Lorsqu'elles sont recouvertes par du Pyr-PS^{5,6k}, d est doublée ce qui permet de diminuer la force des interactions

dipolaires par ~ 8 et d'augmenter la dispersion et la stabilité de la suspension. En pratique, nous disposons donc d'un temps suffisant après la formulation du nanocomposite pour former des films homogènes à partir d'une solution stable ce qui est un résultat déterminant en termes applicatifs.

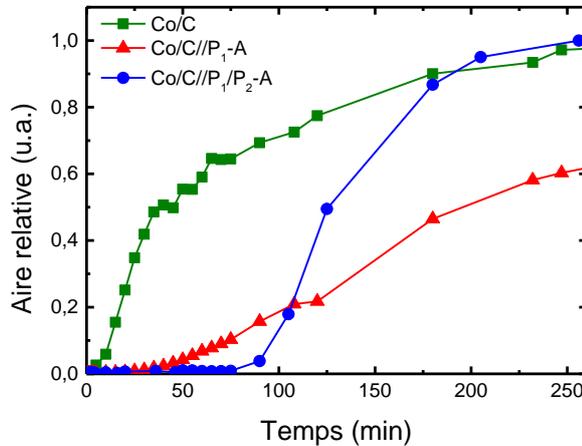


Figure 3.31 Cinétique de sédimentation des particules de Co/C seules ou en formulation, déterminée par mesures d'absorbance

4. Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents procédés de formulation de nanocomposites en solution. Après avoir expliqué le choix des différents matériaux de départ – nanoparticules et polymères – les étapes de formulations ont été détaillées. Tout d'abord, la désagglomération des nanoparticules par ultrasonication a été détaillée. Le choix d'une sonotrode a été motivé par l'énergie mise en jeu, qui est bien supérieure aux énergies délivrées par des bains à ultra-sons. Nous avons montré qu'il est nécessaire de faire un compromis entre durée et puissance de sonication pour briser les agrégats tout en ne dégradant pas la coquille de graphène protégeant les particules de l'oxydation. Ensuite, nous avons décrit en détail l'étape de greffage de la deuxième coquille de polymère. Elle a consisté en un greffage non-covalent pour les séries A et B, et en un greffage covalent pour la série C. Dans les deux cas, l'interaction entre le polymère et le graphène est forte, et la plus forte dans le cas du greffage covalent. Nous avons prouvé que la maîtrise des conditions chimiques était cruciale pour la qualité de la formulation. Enfin, des études de temps de sédimentation ont permis de mettre en avant un temps de stabilité de plus d'une heure, ce qui s'avère compatible avec le critère de reproductibilité et de robustesse pour le dépôt des films.

La formulation des nanocomposites en solution est le cœur de la fabrication des nanocomposites magnétiques de cette étude. D'elle dépend la qualité des futurs films de nanocomposites dont les procédés de dépôt seront détaillés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4. Procédé de fabrication et films de nanocomposites

1. Techniques de dépôt

1.1. Introduction

A partir de la solution stabilisée de nanocomposite vue précédemment, l'objectif est maintenant d'obtenir un film déposé sur un wafer de silicium (4 pouces – 100 mm et jusqu'à 8 pouces – 200 mm). Pour cela, nous allons considérer les différentes techniques de dépôt de matériaux en phase liquide qui sont disponibles. Nous allons ici en passer trois en revue – les principales – potentiellement adaptées à nos matériaux.

Il s'agit du dépôt par goutte, du dépôt par retrait vertical et du dépôt par centrifugation, qui sont représentés schématiquement dans la Figure 4.32.

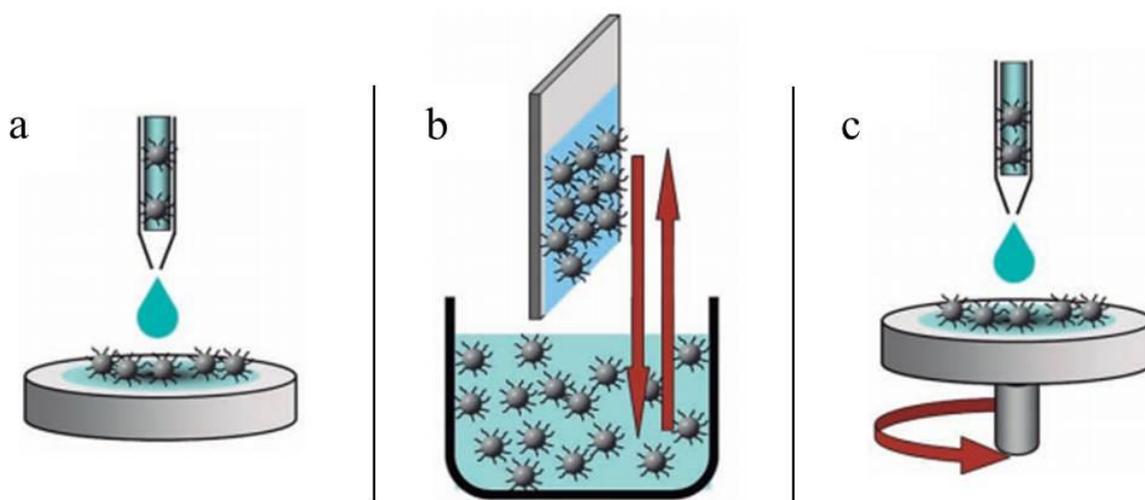


Figure 4.32 Schéma des techniques de dépôt: par goutte (a), par retrait vertical (b) et par centrifugation (c) [67]

1.2. Dépôt par goutte (drop-casting)

La méthode de dépôt par goutte est la technique la plus simple à utiliser pour l'obtention d'un film « sec » de nanoparticules. Elle consiste en le dépôt d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat solide puis en l'organisation des nanoparticules sur le substrat par évaporation du solvant. En général, le substrat sur lequel est déposée la goutte est chauffé, afin de permettre une évaporation plus rapide du solvant.

Dans un premier temps, une goutte de suspension colloïdale est déposée sur le substrat qui est mis à chauffer. Le solvant commence alors s'évaporer tandis que les particules viennent se concentrer à la surface du substrat sous l'effet de forces de capillarité. A la fin, on obtient un dépôt d'une

monocouche, ou plusieurs couches, de nanoparticules plus ou moins régulier (cf. Figure 4.33). Il est à noter cependant que l'organisation des nanoparticules sur le substrat n'est que locale.

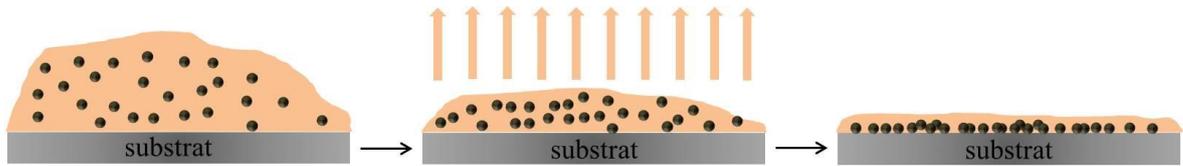


Figure 4.33 Schéma détaillé du dépôt par goutte

S'il s'agit de la méthode la plus simple à mettre en œuvre, le drop-casting est aussi la méthode la moins précise et reproductible. Park *et al.* ont proposé un système amélioré de dépôt par goutte dans leur étude datant de 2006 [68]. Ils y présentent la technique de drop-casting assistée par vapeur de solvant dont ils se sont servis pour fabriquer des films fins de polymères pour des transistors organiques (TFT). Elle consiste en le dépôt du polymère par drop-casting à l'intérieur d'une chambre chauffée à 70°C, hermétiquement fermée et en surpression de vapeur de solvant. La surpression est obtenue par la présence d'un réservoir à solvant (ici du toluène) qui crée au sein de la chambre une pression de vapeur élevée. Le substrat est placé sur un support au-dessus du niveau de solvant. Cette configuration augmente considérablement la durée d'évaporation du solvant.

La température élevée et l'augmentation de la durée d'évaporation rendent le procédé plus précis avec un meilleur contrôle de la géométrie du dépôt (épaisseur, uniformité, homogénéité). Si cette technique a fait ses preuves avec des polymères, elle n'a jamais été appliquée à un composite de polymère et n'est pas assez précise pour des procédés en microélectronique. Par contre, elle est très rentable du fait qu'il n'y a pas de perte de matériau lors de l'étape de dépôt.

1.3. Dépôt par retrait vertical (dip-coating)

Dans la technique de dépôt par retrait vertical, le dépôt est assisté mécaniquement. Le substrat est par exemple immergé dans une solution de nanoparticules en position verticale puis il est retiré lentement de cette suspension (cf. Figure 4.34). Lors du retrait du substrat, la suspension remonte le long de sa surface par ascension capillaire. Il est possible de moduler la valeur de l'angle de contact dynamique qui contrôle la vitesse d'évaporation et l'épaisseur du dépôt obtenu. En général, cet angle étant faible, l'évaporation du solvant au niveau de la ligne triple (interface solvant/substrat/air) est importante.

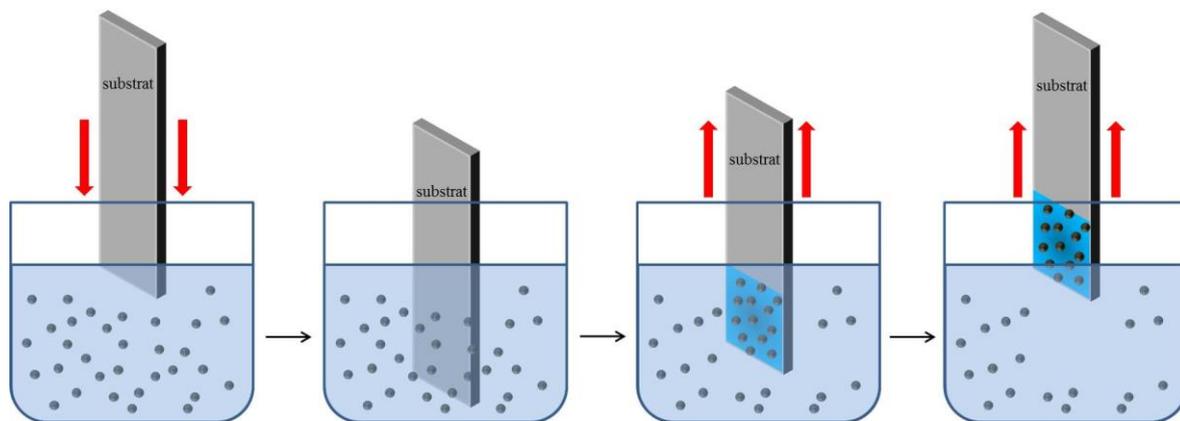


Figure 4.34 Schéma détaillé du dépôt par retrait vertical

La vitesse de retrait est l'un des paramètres clés de cette technique de dépôt car elle influence directement l'épaisseur du film obtenu : une vitesse élevée conduira à la formation d'un film mince, avec une forte probabilité d'obtention d'une monocouche. A l'inverse, si la vitesse est faible, le film obtenu sera épais et continu si le solvant possède un faible taux d'évaporation. Typiquement, la vitesse de retrait peut varier de $\sim 1 \mu\text{m/s}$ à $\sim 1 \text{nm/s}$ selon le type de moteur utilisé.

L'évaporation du solvant est le second facteur déterminant la qualité du dépôt. Il est très important que la vitesse d'évaporation soit constante tout au long du procédé sans quoi le risque est d'obtenir un profil du film parabolique.

Cette technique, qui est donc principalement régie par les phénomènes d'évaporation et capillarité, permet de déposer un large panel de matériaux allant des résines de polymères aux suspensions colloïdales de nanoparticules de FePt fonctionnalisées et aux formulations sol-gel de PZT par exemple [69]. Le principal intérêt de cette technique est que le dépôt peut se faire sur de grandes surfaces et pour des substrats de formes diverses sans nécessité de planéité. Son grand défaut vient du besoin d'un grand volume pour remplir le réservoir d'immersion du substrat, et rend cette technique excessivement coûteuse.

1.4. Dépôt par centrifugation (spin-coating)

La technique de dépôt par centrifugation – plus communément appelée « spin-coating » – repose sur le dépôt d'une goutte de solution sur un substrat qui est fixé sur un support par aspiration à une centrifugeuse (ou « spinneur »). La rotation du support autour de son axe entraîne ensuite la rotation du substrat dans le plan. La solution vient alors s'étaler sur le substrat par force centrifuge avant que le solvant ne s'évapore complètement pour laisser place à un film plan (Figure 4.35).

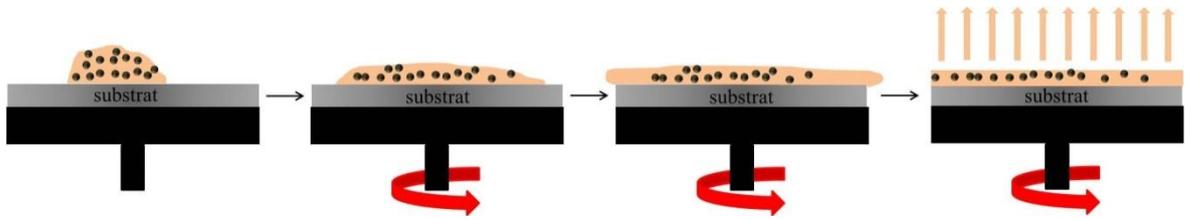


Figure 4.35 Schéma détaillé du dépôt par centrifugation

Les paramètres d'utilisation d'un spinner sont l'accélération et la vitesse de rotation (exprimée en rpm : revolution per minute), ainsi que la durée de fonctionnement. Parmi ceux-ci, la vitesse de rotation est le paramètre qui influence le plus l'épaisseur du film obtenu : elle est inversement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation – nous y reviendrons plus loin. Une faible vitesse de rotation donnera des films plus épais mais moins homogènes. Le film aura tendance à être plus épais sur la périphérie du substrat (effet de bord) et présentera des variations d'épaisseur souvent non négligeables sur toute la surface du substrat. Avec une rotation à vitesse plus importante, le film obtenu sera plus fin et son épaisseur sera homogène sur une grande surface (cf. Figure 4.36).

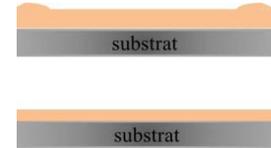


Figure 4.36 Schéma de l'effet de bord

L'épaisseur du film est également dépendante de la viscosité de la solution de polymère ou de colloïdes. Plus elle sera visqueuse, plus l'épaisseur du film correspondant sera importante. La vitesse d'évaporation du solvant lors du couchage impacte également l'épaisseur finale du film : plus l'évaporation sera lente, plus le film sera mince.

Cette technique est couramment utilisée en microélectronique dans les étapes de lithographie (l'épaisseur ne variant que de quelques nm sur toute la surface du substrat) et de packaging pour l'étalement de résines (photosensibles, thermodurcissables etc.). Elle l'est également en optique et en microsystèmes pour le dépôt de couches d'oxydes fonctionnels (optiques, ferroélectriques, magnétiques etc.) associée à la méthode sol-gel. Son utilisation avec des solutions de nanocomposites est beaucoup plus récente. La perte de matière lors du dépôt est minime ce qui la rend attractive.

2. Procédés retenus

2.1. Principe général du protocole expérimental

Le dépôt de films de nanocomposites magnétiques que nous avons développé requiert trois étapes :

1. L'étalement de la solution
2. Le recuit thermique d'évaporation du solvant
3. La planarisation du film

Le déroulement de ces étapes est schématisé dans la Figure 4.37 et est détaillé dans les paragraphes 2.2 à 3.1.

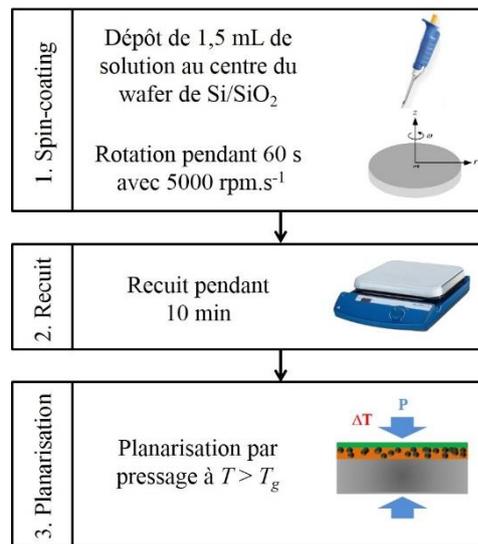


Figure 4.37 Schéma de principe d'obtention des films de nanocomposites

2.2. Dépôt par centrifugation (spin-coating)

Le dépôt par spin-coating est le procédé que nous avons choisi pour obtenir des films de nanocomposites à partir des solutions formulées. Le choix des paramètres de spin-coating est crucial et est fixé pour tous les dépôts. L'objectif est d'obtenir un film fin d'épaisseur micrométrique, homogène sur toute la surface du wafer et avec une surface plane.

Au commencement de ces travaux de thèse nous utilisons un spinner classique (modèle SPIN150 de SPS) partagé avec d'autres membres du laboratoire, qui a servi pour les premiers dépôts de films nanocomposites (Figure 4.38a). Une fois le procédé de formulation de nanocomposites bien maîtrisé, il a été décidé de se doter d'un spinner (modèle SPIN200i-TT-PTFE de SPS) dédié exclusivement aux formulations de nanocomposites décrits dans cette thèse, compatible 200 mm, afin d'éviter toute

contamination et de stabiliser le procédé de dépôt en vue d'un transfert ultérieur à la plateforme technologique MEMS 200 mm (Figure 4.38b). Ce dernier présente un certain nombre d'avantages intéressants au regard de notre procédé de fabrication de nanocomposites, notamment une structure en PTFE compatible tout solvant, un panneau de contrôle tactile détachable si besoin d'utilisation en boîte à gants et des propriétés antistatiques, particulièrement adaptées à la manipulation de nanoparticules.

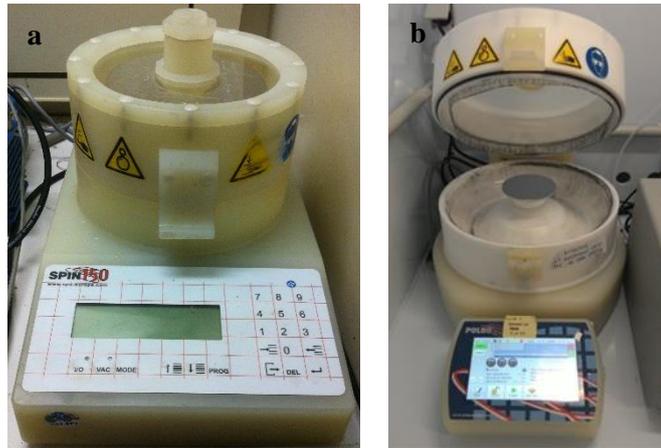


Figure 4.38 Photos des spinneurs utilisés pour le dépôt des films de nanocomposites: (a): spinneur basique de laboratoire partagé et (b) spinneur dédié nanocomposites

Afin d'optimiser les paramètres, nous nous sommes d'abord attachés à établir les « spin-curves » correspondant à nos solutions, aucun élément de comparaison n'existant dans la littérature. Il s'agit de reporter dans un graphe l'épaisseur moyenne d'un film e en fonction de la vitesse de spin-coating ω , pour une composition donnée. Les spin-curves ont été réalisées pour les quatre compositions du nanocomposite Co/C//P₁/P₂-B, ainsi que pour une solution de référence de PS^{35k} dissout dans l'anisole à 15%_m. L'expérience a été réalisée avec trois vitesses de rotation – 500, 1000 et 2000 rpm, une accélération constante de 5000 rpm/s et une durée totale de 60 s. Pour chaque solution préparée, 1,5 mL de solution est utilisé. Les épaisseurs des films de PS^{35k} obtenus ont été mesurées par ellipsométrie. Concernant les films de nanocomposites, leur épaisseur a été déterminée en cinq points de chaque échantillon (centre du wafer et quatre points à mi-rayon) par observation d'une coupe transversale au MEB, puisqu'aucun modèle simple n'a pu être établi et utilisé pour les mesures ellipsométriques. En effet, le film de nanocomposite diffuse la lumière lors de la mesure du fait de la présence d'agrégats de l'ordre d'une centaine de nanomètre au minimum, comme précédemment vu à l'aide de mesures DLS. La modélisation de la réponse ellipsométrique d'un tel arrangement n'est donc pas possible. Les épaisseurs reportées sont toujours mesurées après le recuit permettant l'évaporation du solvant résiduel et après planarisation, étape qui sera décrite plus loin, pour une plus grande reproductibilité. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.39.

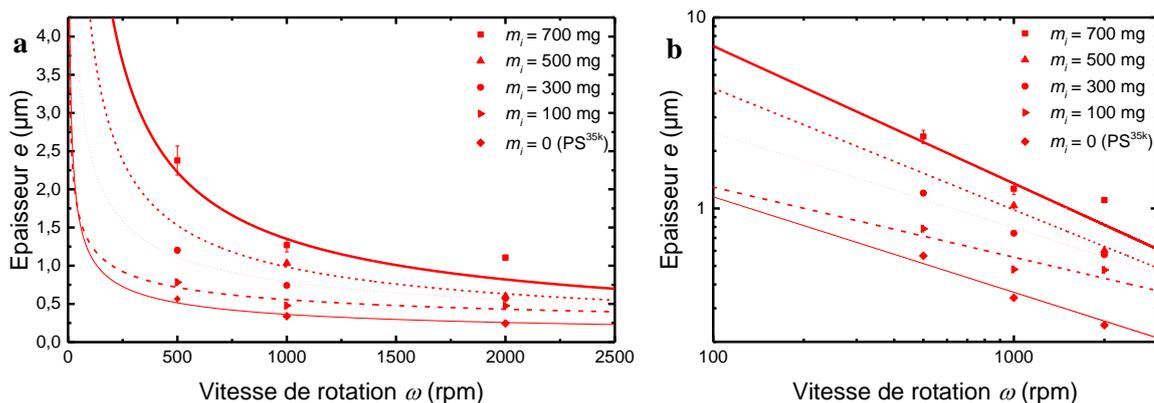


Figure 4.39 Spin-curves réalisées sur des films de Co/C//P₁/P₂-B et sur un film de P₂.
Représentation linéaire (a) et logarithmique (b)

Pour chaque nanocomposite, les spin-curves témoignent d'une tendance cohérente : l'épaisseur des films dépend principalement de la vitesse de rotation et de la viscosité de la solution (a). Cependant, cette dépendance n'est pas explicite à première vue. De plus, la viscosité de chaque solution est une notion complexe ici puisqu'elle dépend des caractéristiques des nanoparticules (nature, taille, forme, quantité) et de la quantité de polymère P₁ greffé, en plus de la concentration du polymère.

Hall *et al.* ont décrit la relation entre l'épaisseur d'un film obtenu par spin-coating et les paramètres de rotation pour des polymères et résines classiques [70] :

$$e \propto \sqrt{\frac{\eta}{\rho_{sol}\omega}} \cdot (1 - x_{m,sol}) \quad \text{Équation 4.1}$$

où η , ρ_{sol} et $x_{m,sol}$ sont la viscosité, la masse volumique et la fraction massique (par rapport au polymère) du solvant.

L'Equation 4.1 conduit à une dépendance de l'épaisseur avec la vitesse de rotation dont l'exposant théorique b vaut - 0,5. La Figure 4.39 (b) est la représentation de e en fonction de ω en log-log. La pente des droites obtenues nous permet de remonter à la valeur expérimentale de l'exposant. Les valeurs de b ainsi déterminées sont répertoriées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 Valeurs du coefficient de proportionnalité b

m_i (mg)	0	100	300	500	700
b	$-0,50 \pm 0,11$	$-0,37 \pm 0,10$	$-0,51 \pm 0,08$	$-0,64 \pm 0,06$	$-0,72 \pm 0,32$

On constate que la spin-curve du film de référence de PS^{35k} suit bien l'Equation 4.1, b valant -0,5. En revanche, concernant les nanocomposites, b dépend fortement de la concentration initiale en particules (m_i) puisqu'il prend des valeurs allant de -0,3 à -0,7 environ. Ainsi, avec les nanocomposites, l'épaisseur e des films obtenus par spin-coating ne dépend pas de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation ω . En particulier, pour des valeurs élevées de m_i (> 300 mg),

la dépendance est significativement plus importante. Malgré cette apparente plus grande complexité, la validité des spin-curves établies est démontrée par la reproductibilité des dépôts. Comme expliqué dans [71], le dépôt par spin-coating de solutions colloïdales est caractérisé par des effets dynamiques qui diffèrent énormément de ceux caractérisant le dépôt de solutions classiques de polymères. Par conséquent, les modèles simples prédisant l'épaisseur des films obtenus se montrent inadaptés aux solutions nanocomposites. C'est la raison pour laquelle, des écarts à la tendance $b = -0,5$ ont déjà été rapportés pour des colloïdes, mais généralement avec des valeurs n'allant pas au-delà et en deçà de $-0,46$ et $-0,52$. Contrairement à l'obtention de coefficients b plus élevés ($> -0,5$), qui est assez commune, obtenir un coefficient b plus faible ($< -0,5$) reste assez rare et peut être attribué à des effets de rhéofluidification, consistant en la diminution de la viscosité lorsque la vitesse d'écoulement et donc le taux de cisaillement augmentent (*shear thinning* en anglais). Cependant, des lois en puissance avec des coefficients $b < -0,6$ sont une exception, à notre connaissance.

Enfin, l'uniformité en épaisseur des films après spin-coating, recuit thermique et planarisation a été vérifiée en mesurant l'épaisseur des films en plusieurs points (typiquement 9) de manière radiale : la variation d'épaisseur reste faible. Par exemple, l'uniformité est de l'ordre de 5% pour des films déposés à au moins 1000 rpm et préparés à partir de $m_i < 700$ mg. Cela constitue un résultat important en termes d'intégration parce que les procédés de la microélectronique s'adaptent très difficilement aux dépôts faiblement uniformes.

2.3. Recuit thermique d'évaporation du solvant

La majorité du solvant s'évapore pendant le dépôt par spin-coating. Cependant, une quantité non nulle reste piégée à l'intérieur du film formé et son évaporation naturelle est principalement fonction du temps. C'est donc une cause de possibles disparités des propriétés obtenues. De plus, afin d'obtenir un film « sec » et ayant une bonne tenue mécanique, il est nécessaire d'éliminer ces traces de solvant par évaporation forcée. Pour cela, les films sont placés directement sur une plaque chauffante à la température d'ébullition du solvant – soit $\sim 65^\circ\text{C}$ pour les films de la série A, préparés avec du chloroforme et $\sim 150^\circ\text{C}$ pour les films des séries B et C, préparés avec de l'anisole. Le temps de recuit est fixé à 10 min bien que les traces de solvant résiduel s'évaporent probablement dès les premières secondes de recuit, mais cela peut être fonction de l'épaisseur du film.

3. Procédés innovants

3.1. Planarisation des films déposés

Le dépôt de la solution de nanocomposite par spin-coating permet d'obtenir un film homogène en épaisseur et également relativement plan, comme cela a été vu dans la description de la technique dans le paragraphe 1.4. Cependant, même si la répartition volumique des nanoparticules au sein du film est globalement homogène, on peut observer la présence de certains agrégats. Ces agrégats, souvent dispersés à grande distance, sont de taille pouvant aller de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques microns pour les plus isolés et peuvent causer de la rugosité de surface non négligeable à l'échelle du film. Or, une rugosité de surface trop importante ($\geq 10\%$ de l'épaisseur du film par exemple) sur un film de taille micrométrique est contraignante voire incompatible avec les méthodes de caractérisation (observation MEB, mesures d'épaisseur par ellipsométrie, mesure de résistance sous pointes) ou les procédés ultérieurs de métallisation ou de lithographie. Il apparaît donc nécessaire et indispensable de procéder à une planarisation des films après dépôt et recuit.

Il n'existe aucune indication à ce jour pour réaliser une telle opération sur un matériau aussi hétérogène qu'un nanocomposite métal/polymère. Les techniques connues de planarisation par abrasion, polissage mécanique ou mécanochimique (CMP) de la microélectronique ne s'appliquent pas. Dans un tout autre domaine, le pressage isostatique à très forte pression ($\geq 10^3$ bars) est maintenant couramment utilisé pour densifier et rendre plans les matériaux céramiques. Toutefois, cette technique n'est pas aux standards de la microélectronique (incompatible avec la nature et les dimensions des substrats). Il s'agit par ailleurs de procédés à haute température (400°C à 1400°C). Toujours hors contexte, l'industrie de la plasturgie a recours à d'autres techniques utilisant des pressions et températures plus faibles qui sont principalement le moulage, l'étirage (mono ou biaxial) et le pressage. De manière opportune et avec une grande originalité, c'est dans le domaine très spécialisé de la nanoimpression thermique que nous avons trouvé le compromis entre ces techniques. Cette originalité justifiera la demande de dépôt de deux brevets au cours de la thèse.

La technique qui a été choisie est donc dérivée de la nanoimpression thermique. La nanoimpression thermique est une technique de lithographie apparue au milieu des années 90 aux États-Unis. Son principe repose sur le moulage d'un matériau ductile par un moule présentant en relief les motifs à dupliquer. Le moule – généralement en silicium – est pressé dans un polymère thermoplastique chauffé au-delà de sa température de transition vitreuse (T_g). Au-dessus de cette température T_g , le polymère présente un comportement viscoélastique ce qui le rend déformable sous l'effet de la pression appliquée (10 à 100 bars).

Après refroidissement sous T_g , le matériau imprimé devient vitreux et le moule peut être séparé du substrat, les motifs présents sur le moule sont alors reproduits fidèlement dans le film de polymère.

L'équipement utilisé est un Eitre 6 de Obducat® (Figure 4.40). Le bâti est constitué d'un support 150 mm chauffant et d'une colonne à air comprimé. Le tout est également équipé d'un microscope optique pour les procédures éventuelles d'alignement.

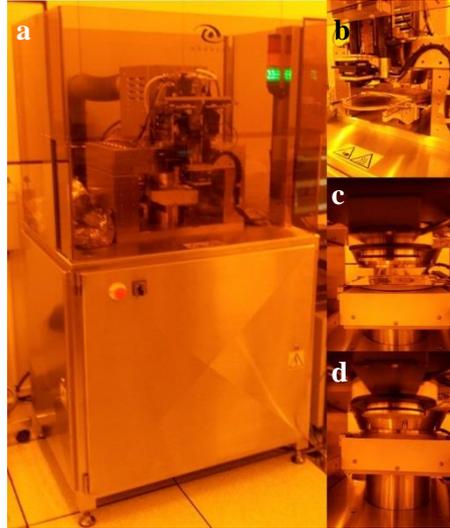


Figure 4.40 Photos de l'équipement de nanoimpression (a), et zooms sur le placement de l'échantillon (b) ; le système substrat-colonne en place (c) et le système substrat-colonne lors du procédé (d)

La méthode générale consiste en l'utilisation d'une moule préalablement structuré (éventuellement à l'échelle nanométrique) que l'on dispose au-dessus du film de résine. Une membrane flexible – constituée d'un polymère de type polycarbonate, propylène ou polyéthylène par exemple – est placée au-dessus du système [substrat-film-moule]. Le tout est ensuite chauffé à 120°C puis pressé à haute pression (40 bars) à l'aide d'air comprimé afin d'assurer l'uniformité de la pression sur toute la zone de l'empreinte. La membrane appuie sur la face arrière du moule de manière à assurer un contact intime entre les deux surfaces (substrat et moule), éliminant ainsi les problèmes inhérents aux défauts de parallélisme, à la rugosité de surface ou à la présence d'irrégularités de surface. Enfin, le système est refroidi et libéré à pression atmosphérique. Ce procédé est appelé « SoftPress® » et a été développé par Obducat®. Le moule est choisi super hydrophobe (ou au moins plus hydrophobe que le substrat) de manière à faciliter le démoulage en diminuant l'adhésion entre le moule et le substrat.

Cette méthode permet par exemple l'obtention de réseaux dont les formes peuvent être simples comme des plots ou des lignes, comme schématisé dans la Figure 4.41 mais peut également permettre le transfert de dessins plus complexes (motifs pyramidaux, coniques etc...).

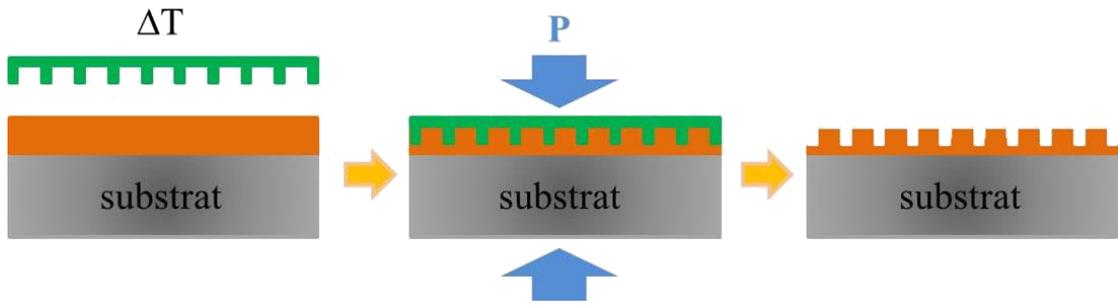


Figure 4.41 Principe de la lithographie par nanoimpression

Ici, la méthode a été adaptée. L'objectif étant de rendre plan l'échantillon, le moule utilisé est donc choisi plan. Il s'agit d'un wafer de silicium ayant préalablement subi un traitement chimique anti-adhésif. Des chaînes fluorées sont greffées à la surface du moule en silicium *via* des liaisons silanes (cf. Figure 4.42) ce qui confère à la surface du moule des propriétés hydrophobes anti-adhésives.

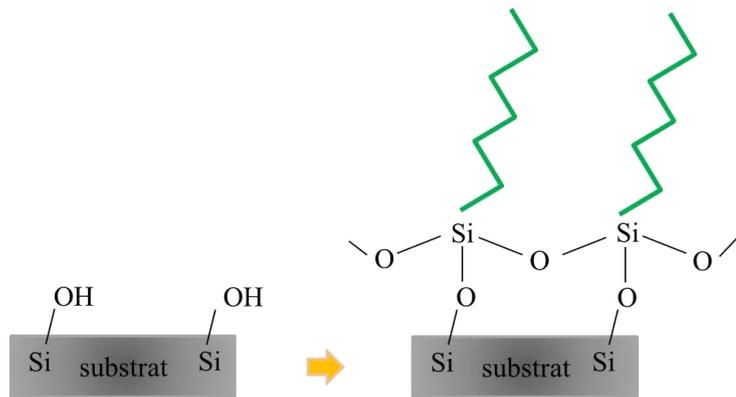


Figure 4.42 Greffage de chaînes fluorées à la surface du substrat de silicium

Avant planarisation, les agrégats proches de la surface du film sont responsables de variations locales d'épaisseur pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nm. Il n'est pas adapté de parler ici de rugosité RMS à cause de l'aspect accidentel de ces aspérités. Lors de la planarisation, ces agrégats de surface sont en quelque sorte « aplatis » par le moule ce qui rend la surface du film plane (cf. Figure 4.43). Le procédé fait l'objet d'un dépôt de brevet intitulé « Procédé de fabrication d'un composant comportant un empilement d'une couche fonctionnelle sur un film composite ».

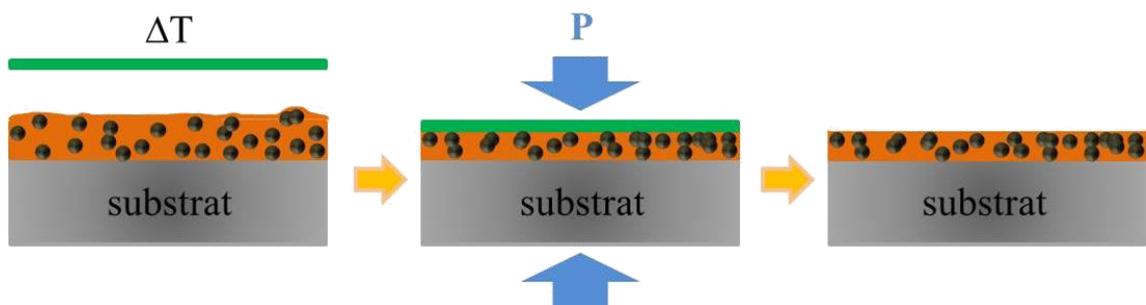


Figure 4.43 Planarisation des films de nanocomposites par une méthode inspirée de la nanoimpression

Pour des raisons pratiques, le moule utilisé dans ces travaux de thèse est un moule de forme carrée, de dimensions environ 5,5 x 5,5 cm². Des images de films de nanocomposites de cobalt et de nickel planarisés sont présentées dans la Figure 4.44.

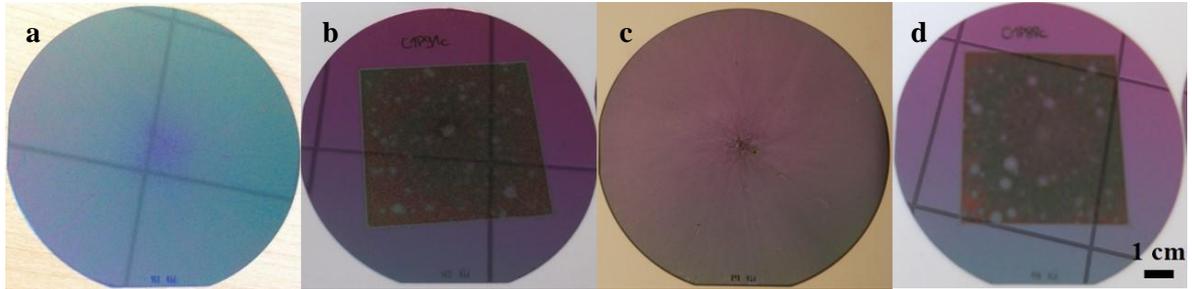


Figure 4.44 Photos d'un film de Co/C//P₁/P₂-B3 sur Si/SiO₂ (a), et après planarisation (b), et d'un film de Ni/C//P₁/P₂-B3 sur Si/SiO₂ (c) et après planarisation (d) (les lignes observées sur les images a, b et d sont des reflets)

Sans mention contraire, tous les films seront par défaut planarisés dans ce qui suit.

3.2. Transfert des films sur membrane plastique souple

Pour certaines applications, le substrat de silicium où est déposé le film de nanocomposite représente une contrainte. Le transfert du film sur un autre substrat – possédant des propriétés mécaniques, électriques, physico-chimiques différentes – peut s'avérer intéressant voire indispensable. Dans le cadre de ces travaux de thèse, et concernant les caractérisations RF (détaillées dans le Chapitre 5), le silicium perturbe de manière non négligeable le comportement des films de nanocomposites de par ses propriétés électriques notamment. Dans l'optique de lever cette contrainte, il a donc été décidé de transférer les films de nanocomposites sur des membranes plastiques souples. Nous avons constaté que le film de nanocomposite adhérait avec une plus grande affinité sur la membrane flexible utilisée lors du procédé de planarisation (cf. paragraphe précédent). Nous avons donc poussé l'idée en plaquant la membrane directement sur le film de nanocomposite. Cette adaptation du procédé de planarisation a conduit au transfert maîtrisé du film de son substrat d'origine vers la membrane flexible par démoulage préférentiel et a pu être vérifié avec au moins un autre substrat flexible.

Le procédé de transfert utilise donc le même équipement et les mêmes principes que le procédé de planarisation décrit dans le paragraphe précédent, à quelques exceptions près. Le détail du procédé fait l'objet d'une demande de dépôt de brevet intitulé « Procédé de transfert d'au moins une partie d'un film composite sur une membrane souple en polymère ». Le schéma décrivant le procédé est représenté dans la Figure 4.45. Ici, le substrat d'accueil est expressément choisi pour son caractère hydrophile – ou en tout cas plus hydrophile que le silicium. En effet, toute l'efficacité du transfert réside dans l'adhésion du film sur le substrat d'origine – le silicium – qui doit être nécessairement

moins forte que celle du film sur le substrat d'accueil lorsque les conditions adéquates de température et de pression sont réunies. La température et la pression choisies sont les mêmes que celles utilisées pour le procédé de planarisation (120°C et 40 bars).

Il est important de noter à ce stade que lors du transfert d'un nanocomposite depuis le substrat de silicium sur un substrat flexible, le film est retourné. Initialement la face inférieure est en contact avec le silicium oxydé et la face supérieure est en contact avec l'air. Après transfert, la face inférieure devient la face supérieure, et réciproquement. Cette configuration présente un avantage : la nouvelle face supérieure est donc une surface lisse et plane, puisqu'elle était précédemment pressée contre la surface du silicium oxydé. Finalement, de même que pour les films planarisés, les films transférés présentent donc une face supérieure plane, lisse et uniforme en épaisseur.

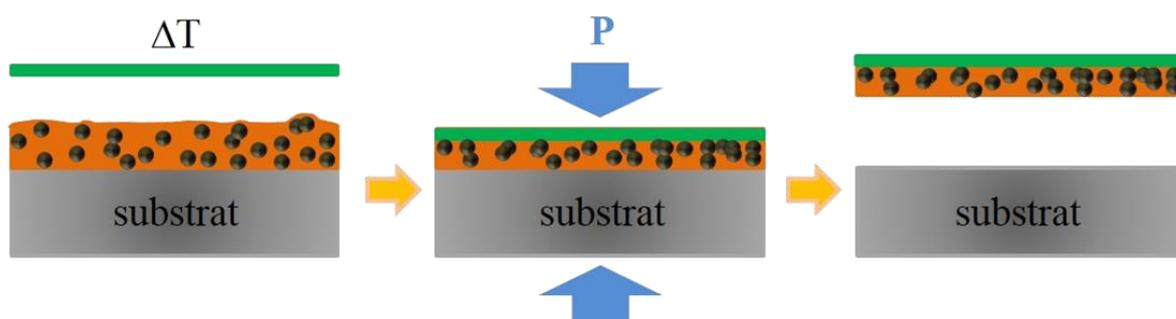


Figure 4.45 Transfert des films de nanocomposites sur un autre substrat par une méthode inspirée de la nanoimpression

Deux substrats d'accueil ont été choisis pour leur disponibilité et leur compatibilité avec l'électronique imprimée : une membrane plastique d'épaisseur 250 μm fournie par Obducat® et une membrane de Kapton® d'épaisseur 75 μm . Des images de films de nanocomposites de cobalt transférés sur ces deux substrats sont présentées dans la Figure 4.46.

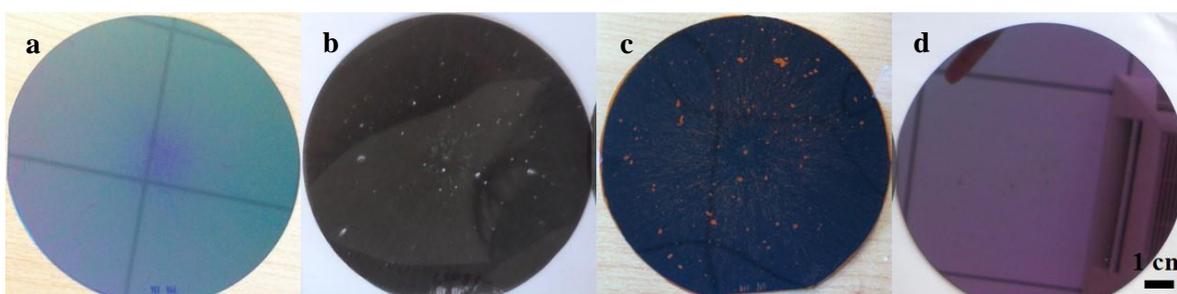


Figure 4.46 Photos d'un film de Co/C//P₁/P₂-B3 sur Si/SiO₂ (a), après transfert sur Obducat® (b), après transfert sur Kapton® (c) et wafer Si/SiO₂ après transfert (d)

4. Résultats expérimentaux

De par leur nature, les nanocomposites sont généralement complexes à caractériser. Dans le cas de nanocomposites métal/polymère tels que ceux présentés ici, la complexité est renforcée par deux aspects : le mélange de phase organique et inorganique ainsi que le système cœur-coquille présent en leur sein. Cette topologie particulière implique l'étude supplémentaire des interfaces cœur-coquille et coquille-matrice. C'est la raison pour laquelle pour l'étude structurale et physico-chimique des nanocomposites, nous avons eu recours à un panel inhabituel de techniques variées.

4.1. Propriétés structurales des films

4.1.1. Observation macroscopique

L'étude structurale des films de nanocomposites obtenus passe dans un premier temps par l'observation optique des wafers après dépôt et recuit thermique. Dans la Figure 4.47 sont présentées des photos d'un wafer Si/SiO₂ vierge (a), et de trois films : l'un issu d'un simple mélange entre les nanoparticules de Co/C et le polymère support P₂ (b), le deuxième issu d'un nanocomposite de Co/C//P₁/P₂-B (c) et le troisième d'un nanocomposite de Ni/C//P₁/P₂-B (d). On remarque tout d'abord que le mélange direct de Co/C et P₂, sans passage par la fonctionnalisation intermédiaire par P₁, donne lieu à un film de faible qualité structurale, exhibant de nombreuses zones de démouillage sur toute la surface, dont on aperçoit un grandissement dans l'image obtenue au microscope optique en insert. Un tel film est fortement hétérogène, a une mauvaise cohésion et présente peu ou pas de tenue ou résistance mécanique. Cela prouve que l'étape de greffage de polymère P₁ avant encapsulation dans la matrice P₂ est indispensable, puisqu'elle permet une meilleure dispersion des nanoparticules fonctionnalisées et améliore leur affinité pour la matrice hôte. Ceci confirme les résultats d'une autre équipe pour la préparation d'hydrogels magnétiques élastomères pour le domaine biomédical dans les travaux de Fuhrer *et al.* [6]. L'aspect optique des nanocomposites greffés (c et d) est correct et similaire pour le cobalt et le nickel, à l'exception de la couleur obtenue. Les films de Co/C//P₁/P₂-B ont une couleur vert-bleu tandis que les nanocomposites de Ni/C//P₁/P₂-B sont plutôt violet. C'est probablement une indication d'un changement d'indice optique du polystyrène dû à l'interaction de celui-ci avec les nanoparticules métalliques et fonction de leur nature, taille et quantité. Dans l'ensemble, les dépôts apparaissent uniformes avec une dispersion des nanoparticules qui semble homogène, bien qu'un gradient radial de concentration soit visible. En particulier, le taux de nanoparticules semble plus élevé au centre du wafer où la formulation a été initialement déposée pendant l'étape de spin-coating.

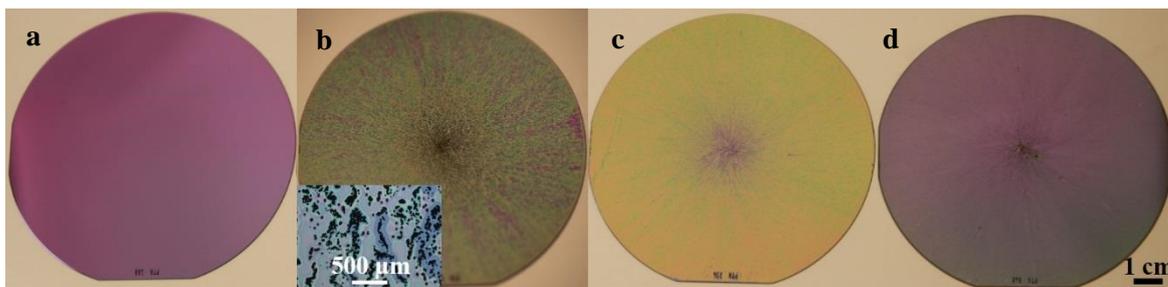


Figure 4.47 Photos d'un wafer Si/SiO₂ vierge (a), et de films de Co/C/P₂ (b), Co/C//P₁/P₂-A (c) et Ni/C//P₁/P₂ (d).
Image optique en insert de (b)

4.1.2. Observation microscopique

Dans un deuxième temps, une observation en coupe transversale au MEB s'avère indispensable afin de caractériser l'homogénéité (répartition volumique des nanoparticules) et l'uniformité des films de nanocomposites magnétiques. La Figure 4.48 comporte six images : elles correspondent aux différents types d'échantillons étudiés, à savoir les nanocomposites de la série A réalisés dans le CHCl₃ *via* une chimie non-covalente (Co/C//P₁/P₂-A et Ni/C//P₁/P₂-A), les nanocomposites de la série B réalisés dans l'anisole *via* une chimie non-covalente (Co/C//P₁/P₂-B et Ni/C//P₁/P₂-B) et les nanocomposites de la série C réalisés dans l'anisole *via* une chimie covalente (Co/C/P₁/P₂-C1a et Co/C/P₁/P₂-C1b).

Sur les six images, la cohésion et indirectement la tenue mécanique générale des films peuvent être mises en évidence par l'observation d'une structure interne dense, faite de nanoparticules bien encapsulées et également de petits agrégats ou clusters. Le taux de charge de ces échantillons a été évalué à ~ 20% volumique pour les séries A et B, et à ~ 2,5 et 10% volumique pour les échantillons de la série C, comme cela sera montré dans le paragraphe suivant 4.2. L'épaisseur locale des films ainsi que leur uniformité peuvent être mesurées. Le film de Co/C//P₁/P₂-A a une épaisseur de 1044 ± 17 nm (a), tandis que celle du film de Ni/C//P₁/P₂-A est de 974 ± 16 nm (b), en ce qui concerne la série A. Dans le cas de la série B, le film de Co/C//P₁/P₂-B présente une épaisseur de 916 ± 16 nm (c), le film de Ni/C//P₁/P₂-B de 784 ± 13 nm (d). Enfin, dans le cas de la série C, le film de Co/C/P₁/P₂-C1a présente une épaisseur de 460 ± 13 nm (e) et celui de Co/C/P₁/P₂-C1b présente une épaisseur de 334 ± 12 nm (f). Tous les films présentent des surfaces planes sans agrégats dépassant en surface, ce qui confirme l'efficacité de la planarisation et l'adéquation de la méthode proposée qui reste complètement originale.

Au-delà de l'aspect cohésif des films, ces observations permettent de mettre en avant une caractéristique particulièrement intéressante : elles montrent la possibilité d'obtenir des films denses avec une répartition volumique homogène de nanoparticules en particulier dans l'épaisseur, même si

la formation de clusters est évidente (à cause des interactions magnétostatiques entre particules), et ce, quelle que soit la nature des particules. On remarque également que la distribution en taille des particules est moins importante dans les nanocomposites que dans les poudres commerciales, comme observé dans les observations MET du Chapitre 3, ce qui peut être attribué à l'élimination des particules les plus petites lors de l'étape de dépôt. En effet, les nanoparticules très petites ne sont que partiellement recouvertes, voire pas du tout, de graphène et ne peuvent donc pas interagir avec le polymère P_1 (par l'intermédiaire des groupements pyrène) et sont donc probablement éjectées en même temps que l'excès de polymère P_2 libre au moment du spin-coating.

Enfin, en comparant les différents types de nanocomposites, il est possible de faire quelques remarques :

- Les nanocomposites de la série A donnent lieu à des films plus épais (à paramètres de dépôts constants) que les nanocomposites des séries B et C, ce qui est dû à la différence de viscosité des solvants. Par ailleurs, pour la série A, le chloroforme s'évaporant plus vite, l'amincissement du film lors du spin-coating s'arrête plus vite que ceux de la série B du fait d'une augmentation plus rapide de la concentration en particule et en polymère.
- Les nanocomposites de la série B semblent plus densément chargés en nanoparticules que les nanocomposites de la série A, ce qui témoigne d'une meilleure dispersabilité des nanoparticules dans l'anisole plutôt que dans le chloroforme et donc d'une stabilité augmentée.
- Les nanocomposites de la série C donnent lieu aux films les plus fins ce qui est dû entre autres au fait que $m_i = 100$ mg dans ce cas, ce qui influe sur la viscosité de la formulation. Ils présentent également *a priori* la meilleure dispersion de nanoparticules puisqu'aucun agrégat significatif n'est visible.

Nous pouvons d'ores et déjà conclure d'après ces images que le procédé de formulation suivi du dépôt par spin-coating, du recuit et de la planarisation permet d'obtenir des films uniformes et plans sur substrats de 100 mm, caractérisés par une rugosité de surface exceptionnellement faible (< 50 nm environ, du même ordre de grandeur que la rugosité RMS de substrats de silicium) étant donnée l'hétérogénéité propre au composite métal/polymère et avec une dispersion volumique homogène des nanoparticules en particulier dans l'épaisseur des films. L'agrégation résiduelle (clusterisation) dans le volume des films demeure néanmoins présente mais relativement modérée. Ils sont donc compatibles avec un enchaînement d'étapes technologiques couramment utilisées en microélectronique ou en électronique organique.

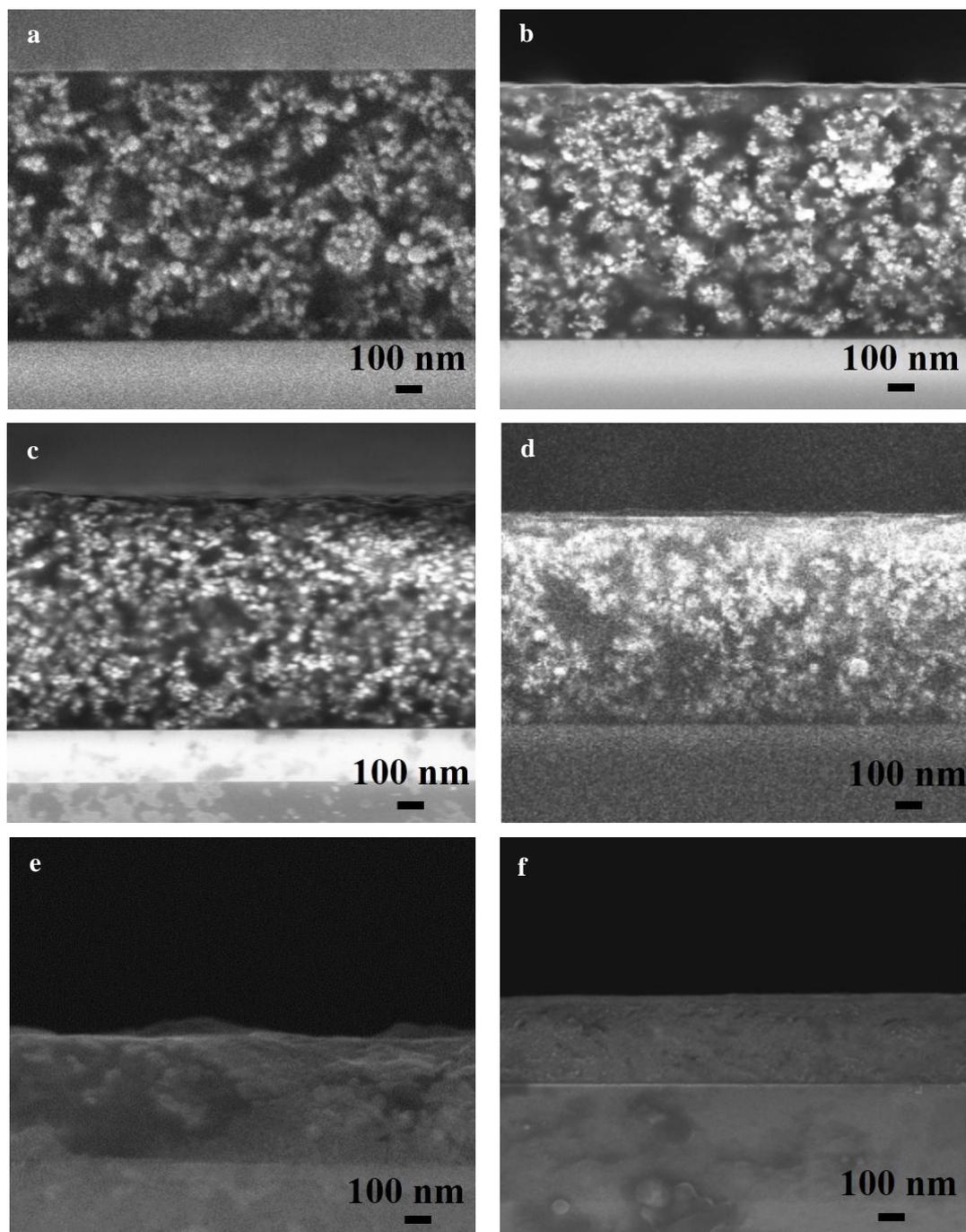


Figure 4.48 Coupes transversales observées au MEB de nanocomposites de Co/C//P₁/P₂-A (a), Ni/C//P₁/P₂-A (b), Co/C//P₁/P₂-B (c), Ni/C//P₁/P₂-B (d), Co/C/P₁/P₂-C1a (e) et Co/C/P₁/P₂-C1b (f)

4.2. Propriétés thermiques et détermination du taux de charge

4.2.1. Transition vitreuse et interactions polymère/nanoparticules

Dans un nanocomposite, lorsque le polymère est lié aux nanoparticules, la mobilité de ses chaînes est réduite et ses propriétés physiques diffèrent généralement de celles du polymère seul. Lorsque ces interactions sont suffisantes, les vibrations ou les mouvements de faible amplitude des chaînes

deviennent de plus en plus difficiles et les propriétés thermomécaniques qui en résultent changent significativement. Par exemple, elles donnent lieu à une augmentation de la température de transition vitreuse T_g . C'est pour étudier ce phénomène que des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées à la fois sur le polymère P_2 , et sur des films de nanocomposites (issus ici des séries B et C). Les thermogrammes correspondant sont présentés dans la Figure 4.49.

Concernant la série B, les thermogrammes des nanocomposites présentés (rouge et bleu, trait plein) sont à comparer au thermogramme du PS^{35k} (noir, trait plein). La transition vitreuse du polymère PS^{35k} a lieu à 62°C , ce qui est une valeur attendue pour du polystyrène ayant une masse molaire intermédiaire [72]. Les thermogrammes des nanocomposites montrent une T_g significativement plus élevée autour de 68°C . L'augmentation de 6°C est non négligeable et peut être considérée comme une indication d'interaction entre le polymère et les particules fonctionnalisées [51]. Plus précisément, le polymère P_1 est immobilisé sur le graphène où il occupe la majorité voire tous les sites actifs, et P_2 interagit avec P_1 ce qui provoque l'augmentation de la T_g . Bien que la nature des liaisons chimiques mises en jeu soit non-covalente, celles-ci sont suffisamment fortes pour être irréversibles. D'ailleurs, il a été montré que la force des interactions π - π est importante, jusqu'à un ordre inférieur que celle des liaisons covalentes [61]. Ainsi, elles sont très probablement responsables de la cohésion structurelle remarquée sur les clichés MEB en coupe transversale.

Concernant la série C, le thermogramme du nanocomposite présenté (rouge, trait pointillé) est à comparer au thermogramme du PS_L (noir, trait pointillé). La transition vitreuse du polymère PS_L a lieu à 75°C tandis que le nanocomposite $Co/C/P_1/P_2-C$ présente une T_g de 86°C environ. De la même manière, cette augmentation (de 11°C) confirme la présence d'une interaction forte entre le polymère et le graphène. De plus, cette augmentation plus importante que pour la série B (11°C contre 6°C) est cohérente avec la nature de la liaison chimique covalente mise en jeu comparée aux interactions non-covalentes précédemment décrites.

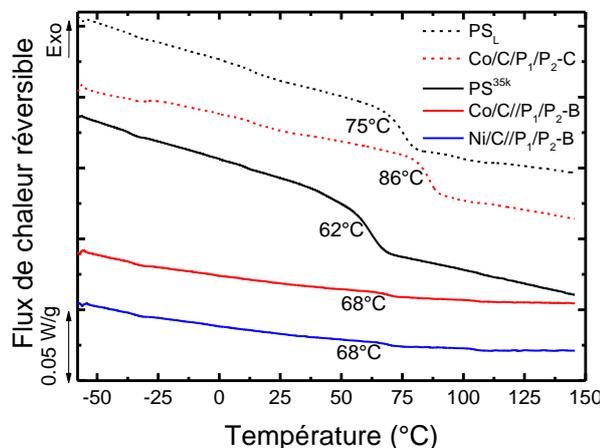


Figure 4.49 Thermogrammes DSC des polymères PS_L et PS^{35k} , et des nanocomposites $Co/C/P_1/P_2-C$ et $Co/C//P_1/P_2-B$ et $Ni/C//P_1/P_2-B$

4.2.2. Comportement thermique et fraction massique

En parallèle des caractérisations par DSC, il est possible de réaliser des analyses thermogravimétriques (ATG) qui présentent l'avantage d'apporter une double information : elles donnent accès au comportement thermique des nanocomposites en comparaison au polymère P_2 seul, et permettent la détermination de la fraction massique en nanoparticules avec une grande précision ($\pm 0,01\%$). Les thermogrammes ATG des nanocomposites étudiés sont présentés dans la Figure 4.50.

Le polymère PS^{35k} commence à se dégrader à partir de $232^\circ C$ et se détériore entièrement à $479^\circ C$. La masse résiduelle de produit (4,2%) peut être considérée comme négligeable. En ce qui concerne les nanocomposites des séries A et B, le comportement du polymère est légèrement différent. Dans le cas des nanocomposites de la série A, la dégradation du polymère a lieu de $283^\circ C$ à $434^\circ C$ pour les nanocomposites de cobalt et de $267^\circ C$ à $445^\circ C$ pour les nanocomposites de nickel. Dans le cas des nanocomposites de la série B, sa dégradation intervient à partir de $266^\circ C$ et se poursuit jusqu'à $445^\circ C$ pour les nanocomposites de cobalt et de $250^\circ C$ à $445^\circ C$ pour les nanocomposites de nickel. On remarque donc que la dégradation du polymère (PS^{35k}) intervient plus tôt en température, et est plus lente ($\Delta T = 247^\circ C$ pour PS^{35k} contre $151^\circ C$ et $178^\circ C$ pour les nanocomposites de cobalt et nickel de la série A et $179^\circ C$ et $195^\circ C$ pour les nanocomposites de cobalt et nickel de la série B). Enfin, on ne détecte pas ici la dégradation de la couche de polymère P_1 ($Pyr-PS^{5,6k}$), qui ne peut être séparée de celle du polymère P_2 (PS^{35k}) d'un point de vue chimique et d'un point de vue quantité relative.

Le polymère PS_L commence lui à se dégrader à la même température que le polymère PS^{35k} , après une légère dégradation préliminaire entre 100 et $200^\circ C$ probablement due à l'évaporation de solvant (anisole) résiduel. Il est entièrement dégradé vers $450^\circ C$ (masse résiduelle nulle). En ce qui concerne les nanocomposites, la dégradation du polymère s'opère de manière relativement similaire à celle du polymère seul. La dégradation du polymère a lieu de $300^\circ C$ à $\sim 476^\circ C$ pour les nanocomposites de la série C. Là aussi, la dégradation du polymère PS_L seul intervient plus tôt que dans les nanocomposites ($280^\circ C$ contre $300^\circ C$). En revanche, l'écart de ΔT est plus faible : $185^\circ C$ pour le polymère seul contre $176^\circ C$ pour les nanocomposites).

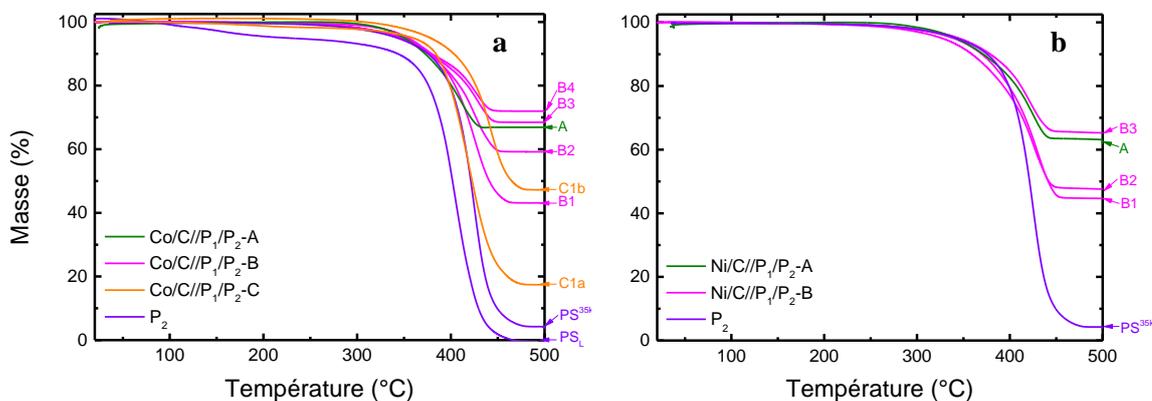


Figure 4.50 Thermogrammes ATG des nanocomposites de cobalt (a) et de nickel (b) en comparaison avec le polymère P_2

Pour aller plus loin, et en considérant que le polymère P₂ est capable de se dégrader complètement dans la gamme de température choisie, nous avons tiré profit de ces analyses ATG pour déterminer systématiquement la fraction massique en nanoparticules x_m des divers nanocomposites étudiés. Pour des raisons de cohérence, et suivant les propriétés physiques étudiées, il peut être plus adéquat de considérer la fraction volumique en nanoparticules x_v . Pour l'obtenir, il est nécessaire de convertir la fraction massique en fraction volumique. La conversion s'obtient en appliquant l'Equation 4.2.

$$x_v = \frac{1}{1 + \frac{\rho_M}{\rho_{P_2}} \frac{1}{x_m - 1}} \quad \text{Équation 4.2}$$

où ρ_M et ρ_{P_2} sont les masses volumiques des nanoparticules et du polymère P₂, respectivement. $\rho_{Co} \sim \rho_{Ni} = 8,9 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{P_2} = 1,06 \text{ g/cm}^3$.

Un résumé des valeurs obtenues pour x_m et x_v est présenté dans le Tableau 4.8. Il est intéressant de remarquer que les échantillons de la série A ont une fraction en nanoparticules plus élevée que les échantillons de la série B correspondante (c'est-à-dire les échantillons B2 préparés avec $m_i = 300 \text{ mg}$). De manière générale, le procédé de formulation et dépôt de films de nanocomposites permet d'obtenir des nanocomposites fortement chargés en nanoparticules puisqu'on atteint des valeurs de x_m de $\sim 70\%$ dans les deux cas (cobalt et nickel), ce qui est dans les ordres de grandeurs des plus forts taux de charge obtenus pour des nanocomposites d'après la littérature.

Tableau 4.8 Fractions massiques et volumiques des nanocomposites

Echantillon	x_m déterminée par ATG	x_v calculée par 4.3
Co/C//P₁/P₂-A2	66,7%	19,3%
Ni/C//P₁/P₂-A2	63,5%	17,2%
Co/C//P₁/P₂-B1	42,0%	7,9%
Co/C//P₁/P₂-B2	49,8%	10,6%
Co/C//P₁/P₂-B3	68,5%	20,6%
Co/C//P₁/P₂-B4	72,0%	23,4%
Ni/C//P₁/P₂-B1	45,0%	8,9%
Ni/C//P₁/P₂-B2	47,9%	9,9%
Ni/C//P₁/P₂-B3	65,2%	18,2%
Co/C/P₁/P₂-C1a	17,5%	2,5%
Co/C/P₁/P₂-C1b	47,2%	9,6%

Il est également instructif de corrélérer la fraction massique des films x_m à la fraction massique initiale $x_{m,i}$ introduite lors de la formulation de chaque nanocomposite. En effet, les propriétés finales de tels nanocomposites sont en lien direct avec leur fraction (massique ou volumique) obtenue. Si cette dernière diffère significativement des prévisions alors un écart substantiel avec les propriétés souhaitées est à attendre. $x_{m,i}$ est calculé de la manière suivante :

$$x_{m,i} = \frac{m_i}{m_i + m_{P_2}} \times 100 \quad \text{Équation 4.3}$$

où $m_i = 100, 300, 500$ ou 700 mg et m_{P_2} est la quantité de polymère P_2 introduite initialement dans la formulation, $m_{P_2} = 1,5$ g pour les séries B et C, et $0,3$ g pour la série A.

Le graphe résultant pour les séries A et B est présenté dans la Figure 4.51. Pour les deux types de composites de la série B, la relation entre x_m et $x_{m,i}$ n'est pas du tout linéaire et correspond à une tendance logarithmique. Les composites de la série A montrent eux des valeurs un peu plus éloignées de la tendance. A première vue, il peut être surprenant de constater que la fraction massique obtenue est supérieure à la fraction massique initialement introduite lors de la formulation alors qu'on s'attendrait plutôt à une perte en nanoparticules, par exemple avec le rejet des très petites particules résiduelles non greffées ou à l'opposé celui des très grosses particules en raison de leur masse qui est considérablement plus élevée que celle du polymère. Comme expliqué dans [71], lors du phénomène de spin-coating, une certaine quantité d'excès de suspension colloïdale est susceptible d'être éjectée du substrat, à cause la force centrifuge lors de la rotation. Au contraire ici, cela signifie que majoritairement une partie du polymère P_2 a été éliminée lors de l'étape du dépôt par spin-coating. De plus, le film pourrait continuer à s'amincir par écoulement radial et évaporation du solvant. Souvent, cela conduit à une séparation de phase du colloïde. Or, ici, aucune séparation de phase n'a été observée entre le polymère et les nanoparticules. Dans le cas présent, la situation est apparemment plus complexe probablement du fait qu'il ne s'agit pas d'une suspension diluée ou non interactive. En effet, le fait que les nanoparticules soient magnétiques et en forte concentration les rend collectivement dépendantes et les liaisons qui les lient au polymère support P_2 (via P_1) en font probablement une phase difficilement dissociable : c'est donc vraisemblablement le contraire qui se produit avec une élimination privilégiée de la fraction de polymère P_2 « libre » plutôt que des particules. En conséquence, la fraction massique en nanoparticules augmente lors du dépôt (ce qui est plutôt favorable), augmentant également la viscosité de la formulation déposée et donc l'épaisseur du film. Toutefois, l'épaisseur finale et le taux de charge définitif sont pratiquement atteints en un temps très court, ce qui en fait un procédé fiable et reproductible.

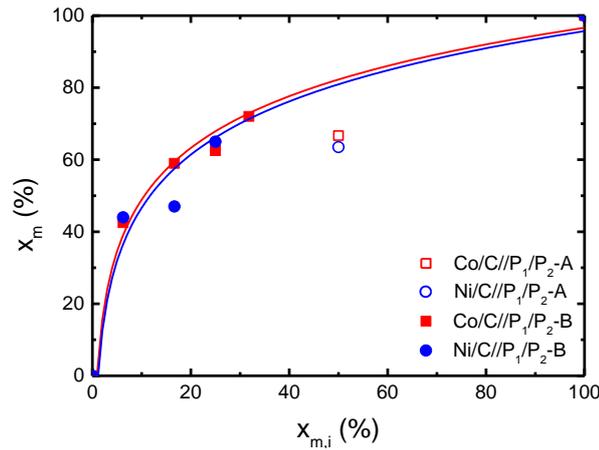


Figure 4.51 Relation entre la fraction massique x_m et la fraction massique initiale $x_{m,i}$ des nanocomposites

Enfin, à partir des résultats obtenus pour l'établissement de la spin-curve (Figure 4.39) pour les échantillons de Co/C//P₁/P₂, nous avons tracé dans la Figure 4.52 le graphe représentant l'effet de la vitesse de rotation ω sur le taux de charge définitif x_m , pour les différentes valeurs de m_i . Les résultats montrent que la fraction massique moyenne des nanocomposites ne dépend pas de la vitesse de rotation. C'est le cas pour les échantillons élaborés à partir de $m_i = 300, 500$ et 700 mg. Pour des raisons pratiques, un seul point est disponible pour les échantillons élaborés à partir de $m_i = 100$ mg d'où l'absence de tendance. Cette observation confirme l'hypothèse de perte de polymère P₂ et d'augmentation de la viscosité résultante dès les premières secondes pendant le spin-coating. Ainsi, la fraction massique finale est bien atteinte dès le début du dépôt, ce qui suggère que x_m dépend peut-être plus de l'accélération que de la vitesse ω .

Pour conclure, l'obtention d'une valeur constante et reproductible de x_m indépendante de ω montre la robustesse du procédé développé, et sa capacité à être appliqué à plus grande échelle. Son bon contrôle est notamment dû à la stabilité et l'homogénéité des formulations de nanocomposites obtenues. Seule la vitesse de rotation ω influence alors l'épaisseur du film obtenu, ce qui est un résultat sans précédent pour des nanocomposites métal/polymère fortement chargés.

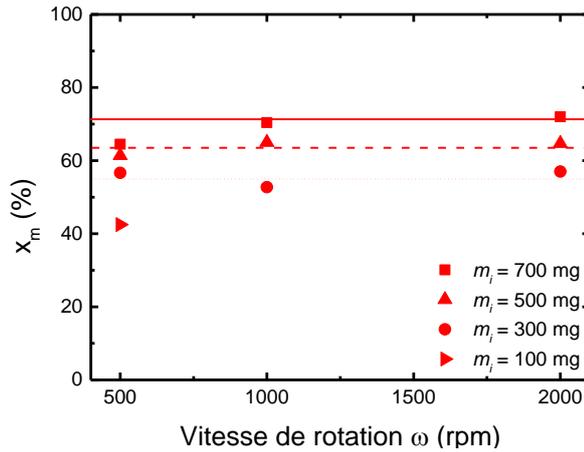


Figure 4.52 Relation entre la fraction massique x_m et la vitesse de rotation ω , en fonction de la masse initiale m_i , pour les nanocomposites de Co/C/P₁/P₂-A

4.3. Considération volumique

4.3.1. Détermination de la fraction volumique maximale $x_{v,max}$

Pour aller plus loin concernant les films de nanocomposites, il est nécessaire de considérer la fraction volumique et non plus la fraction massique en nanoparticules car leurs propriétés dépendent considérablement de l'occupation spatiale des nanoparticules dans le volume des films. Ainsi, étudier la fraction volumique, et en particulier sa valeur maximale – qui constitue la limite aux propriétés du composite – apparaît indispensable.

Le dépôt par spin-coating permet de réaliser des films de nanocomposites avec des taux de charge élevés, allant jusqu'à $x_m \sim 70\%$ en masse, soit correspondant à $x_v \sim 25\%$ en volume. La valeur maximale théorique de x_v pouvant être atteinte $x_{v,max}$, soit l'occupation maximale du volume du composite, est un paramètre important. Les propriétés physiques des films de nanocomposites notamment de type métal/polymère, sont fortement corrélées aux états de non-percolation et de percolation de la phase nanométrique. Certaines propriétés singulières peuvent être exacerbées à la transition entre ces deux états. Dans le cas particulier d'une structure cœur-coquille, l'épaisseur de la coquille est un paramètre critique puisqu'elle participe à l'encombrement spatial total. Prenons quelques exemples. Pour ces derniers, les estimations reposent sur l'hypothèse de particules parfaitement sphériques et monodisperses.

La compacité maximale d'un assemblage idéal de nanoparticules non recouvertes (cœur uniquement) est atteinte pour un réseau triangulaire avec : $x_{v,max} = 74,6\%$. Ce résultat est indépendant du diamètre lorsque les particules sont nues. En revanche, en présence d'une coquille, le diamètre du cœur et l'épaisseur de la coquille sont deux paramètres à considérer. En effet, la fraction volumique maximale diminue lorsque l'épaisseur de la coquille augmente et/ou lorsque le diamètre du cœur

diminue. Lorsque des particules de 50 nm (par exemple) sont recouvertes d'une coquille de 5 nm (cœur (50 nm)-coquille (5 nm)), $x_{v,max}$ diminue jusqu'à 43% et jusqu'à 27% si l'épaisseur de la coquille atteint 10 nm (cœur (50 nm)-coquille (10 nm)). Un abaque représentatif des dimensions mises en jeu dans nos composites a été tracé sur la Figure 4.53.

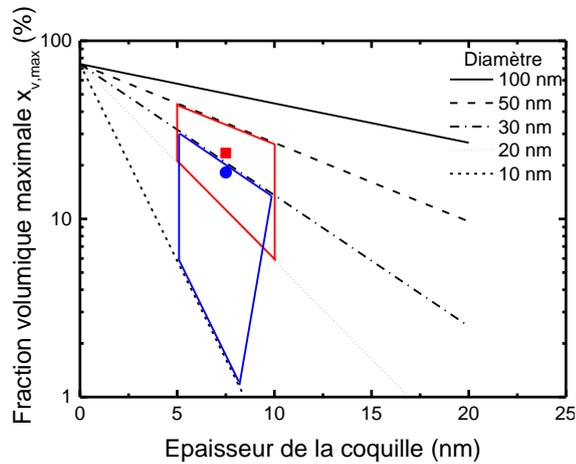


Figure 4.53 Abaque présentant la fraction volumique maximale $x_{v,max}$ d'un arrangement compact idéal de nanoparticules de type cœur-coquille en fonction de l'épaisseur de la coquille et pour différents diamètres de cœur

Ici, et dans ce paragraphe, on considèrera que la coquille est constituée du graphène et de la couche de polymère P_1 . Par exemple, si les feuillets de graphène représentent 5 nm et la couche de P_1 est de 5 nm, on considèrera que la coquille a une épaisseur de $5 + 5 = 10$ nm. L'assemblage compact des superparticules de Co/C// P_1 (50 nm/5 nm/5 nm) conduirait donc à la valeur théorique de $x_{v,max}$ de 26,3%. Celui des nanoparticules de Ni/C (30 nm/5 nm/5 nm) serait plus défavorable avec $\sim 13,6\%$.

Les zones correspondant aux nanocomposites de cobalt et de nickel sont représentées par les quadrilatères rouge et bleu, respectivement. Les frontières correspondent aux estimations établies (hypothèses inchangées) avec les valeurs extrêmes des diamètres représentatifs des poudres commerciales, soit des diamètres compris entre 20 et 50 nm pour le cobalt et entre 10 et 30 nm pour le nickel. L'épaisseur de la coquille de graphène est maintenue constante (5 nm) pour les calculs (frontière verticale de gauche). Celle correspondant à la couche de fonctionnalisation P_1 est variable et comprise entre 0 et 5 nm (la frontière verticale de droite représente la valeur cumulée de $C = 5$ nm et $P_1 = 5$ nm, soit 10 nm).

Nous insistons ici sur le fait que ce graphe est basé sur des calculs effectués sous l'hypothèse de systèmes idéaux monodisperses dont les systèmes réels présentés ici dévient. Néanmoins, ces calculs permettent donner un ordre de grandeurs des limites supérieures, et les valeurs réelles en sont en réalité assez proches (Tableau 4.8).

4.3.2. Nanotomographie et visualisation 3D

La nanotomographie par faisceau d'ions combinée à la microscopie électronique (FIB-SEM 3D) est une technique puissante d'imagerie permettant de reconstruire le volume d'un nanomatériau ou d'un film à partir de plusieurs tranches observées par MEB. Elle a été appliquée dans notre cas afin d'obtenir des informations complémentaires, c'est-à-dire volumiques, des observations classiques par MEB qui sont des projections d'images planes. La Figure 4.54 est une représentation locale d'un film de nanocomposite de la série A, obtenue à partir des images brutes du MEB et visualisées avec le logiciel ImageJ®. On y observe la répartition des nanoparticules et de clusters résiduels d'assez petite taille sur une large zone d'un même plan (xy), ce qui nous permet d'apprécier que la dispersion est particulièrement homogène dans toute l'épaisseur film (a). Les images (a) et (b) confirment également la distribution de taille des nanoparticules plus monodisperse à l'intérieur des nanocomposites – déjà observée au MEB – comparée à celle des poudres commerciales – observées au MET. Les images virtuelles de plans xz (c) et yz (d) sont également présentées et permettent de vérifier que cette homogénéité se retrouve à l'identique sur les deux autres plans de coupe du film et pas seulement dans le plan observé. La distribution des clusters suit un arrangement aléatoire relativement compact.

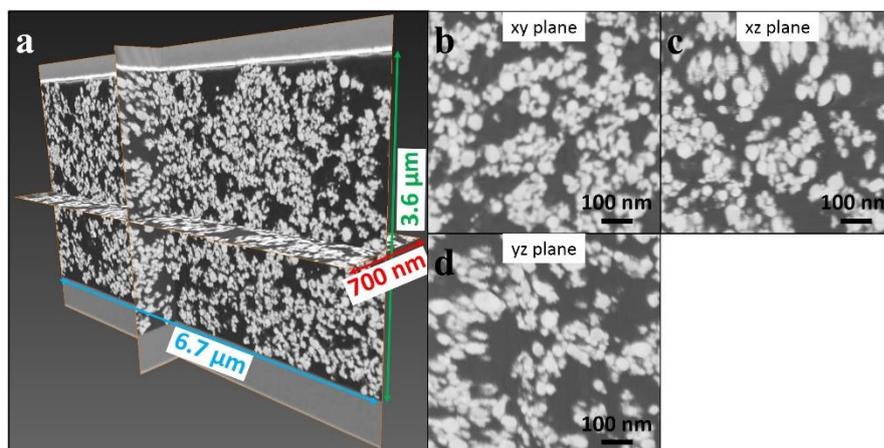


Figure 4.54 Représentation locale d'un film de nanocomposite Co/C//P1/P2-A (a). Le plan xy est le plan d'observation donc les images en xy (b) sont réelles et les images en xz (c) et yz (d) sont virtuelles.

Afin d'obtenir un rendu plus réaliste de la dispersion en 3 dimensions, les images obtenues par la techniques FIB-SEM 3D ont par la suite été traitées à l'aide du logiciel Avizo® en collaboration avec FEI Visualization Sciences Group à Bordeaux (Figure 4.55a). Toute la difficulté réside dans la capacité pour le logiciel à détecter les particules individuellement : il s'agit de la segmentation des images. La segmentation se déroule en plusieurs étapes : a) séparation des particules se touchant, b) élimination des particules en contact avec les limites supérieure et inférieure de l'observation, c) correction de la sur-segmentation et d) mesure de la taille de chaque particule [73]. Une fois toutes les images segmentées, le volume du film peut enfin être reconstruit. Avec le volume segmenté, on

a accès à des informations plus précises quant à la distribution volumique des nanoparticules et à la densité. Enfin, à partir de la segmentation, l'étape de squelettisation peut être réalisée : il s'agit de détecter la position relative exacte de chaque particule dans le film, et de calculer les distances centre à centre avec ses plus proches voisines (connectivité). L'image de la Figure 4.55a illustre dans sa première moitié le résultat de la squelettisation et de la reconstruction 3D dans sa seconde moitié. On précise que l'on a une vue en relief correspondant à l'intégralité de l'épaisseur du film considéré. Cette représentation est fidèle de la réalité du nanocomposite dans la limite des critères de segmentation utilisés. Elle traduit une organisation dense et homogène du nanocomposite. La fraction volumique déterminée à partir du logiciel est 34%. Cette valeur est plus élevée que celle mesurée par ATG (~ 20%). L'écart est imputable au logiciel, qui détecte parfois une grosse particule au lieu de plusieurs particules regroupées au-même endroit, et qui surestime donc la densité volumique. La distribution de taille des particules est présentée dans la Figure 4.55b (les rayons sont représentés). Deux distributions gaussiennes sont détectées : l'une à 6,4 nm et l'autre à 22,1 nm, correspondant à des diamètres moyens de 12,8 nm et 44,2 nm, valeurs parfaitement cohérentes avec les indications fournisseurs ainsi que les caractérisations précédentes.

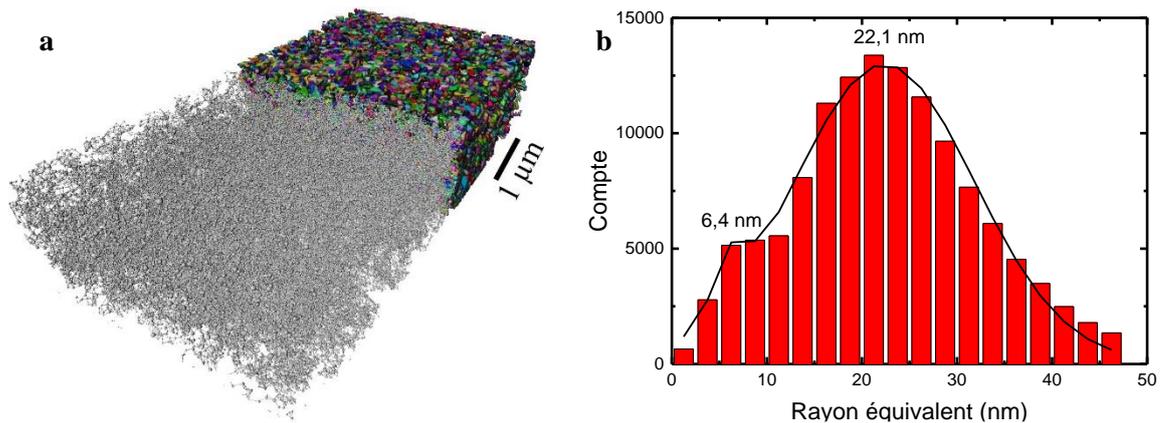


Figure 4.55 Image d'une reconstitution 3D des images segmentées (arrière plan) puis squelettisées (premier plan) (a) et distribution de taille (b), obtenues avec Avizo®

4.4. Propriétés magnétiques statiques DC des films

4.4.1. Cycles hystérésis

Les caractéristiques magnétiques DC d'un matériau se déterminent à partir de résultats de mesures quasi-statiques qui permettent l'obtention de son cycle hystérésis. Les courbes d'aimantation normalisées permettent d'apprécier et comparer la forme des cycles. Nous faisons face dans cette section à une difficulté notable, celle de comparer les résultats des films de nanocomposites avec une *référence*. Nous choisissons ici comme éléments de comparaison les cycles des poudres brutes que nous avons mesurés systématiquement après réception et au cours de leur utilisation. Cette *référence*

présente plus de sens ici car elle est représentative d'un comportement collectif et non de celui d'une particule isolée, qui plus est n'est pas accessible expérimentalement. La Figure 4.56 montre les cycles hystérésis d'un film de la série B et des nanoparticules brutes correspondantes, pour le cobalt (a) et le nickel (b).

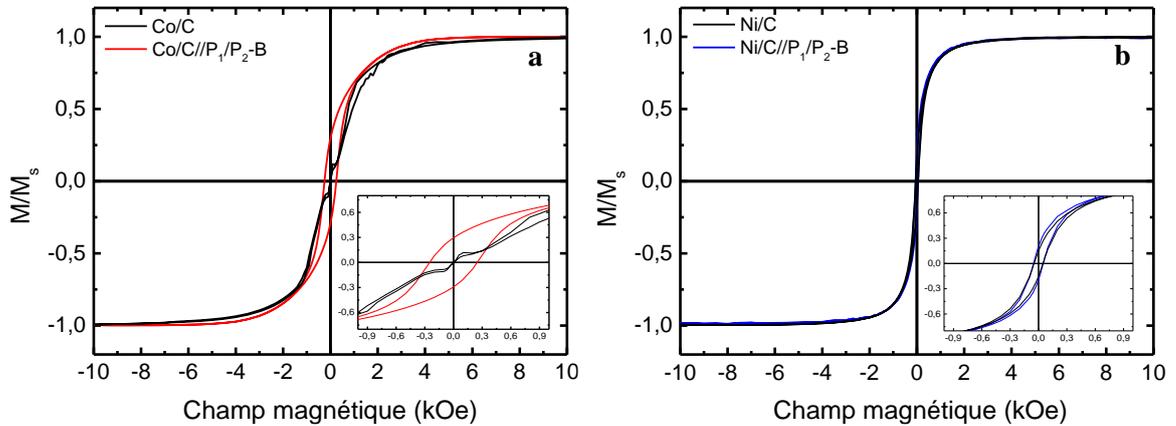


Figure 4.56 Cycles hystérésis normalisés des poudres commerciales et d'un film de la série B, pour le cobalt (a) et le nickel (b)

Concernant le cobalt, la forme du cycle hystérésis est très différente pour les nanoparticules brutes et les films de nanocomposites. La poudre présente une caractéristique marquée, avec deux cycles subsidiaires et un plateau à rémanence nulle au milieu. Cette configuration est caractéristique d'un couplage antiferromagnétique (AF), généralement observé dans les multicouches ferromagnétiques lorsqu'elles sont en alternance périodique avec deux (ou plus) couches non magnétiques. Le couplage AF peut être d'origine dipolaire ou d'échange avec les couches métalliques très fines (*i.e.* Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY)) [74]. Le champ nécessaire pour briser cet ordre AF et renverser les spins pour conduire à un ordre ferromagnétique (F) est appelé le champ de transition « spin flop », H_{sf} . L'ordre AF avec des collectifs de nanoparticules de métaux de transition 3d sujets à des interactions dipolaires a rarement été rapporté [75] mais il a déjà été montré pour des assemblages désordonnés de nanoparticules de Co (15 nm) par El-Gendy *et al.* [41]. Cela a été corrélé à l'assemblage le moins compact – rectangulaire. De là, on peut imaginer que les nanoparticules de Co/C s'arrangent préférentiellement en assemblage rectangulaire puisqu'elles présentent un caractère AF dipolaire. Ceci justifie l'absence de champ coercitif et de rémanence avec les poudres de Co/C, qui ne correspond pas au comportement ferromagnétique des composites (voir Figure 4.57).

Ces différences ont des explications. Dans les assemblages denses de nanoparticules, des ordres magnétiques stables à température ambiante apparaissent avec les interactions dipolaires. Le champ coercitif et l'aimantation à rémanence de tels systèmes dépendent fortement de l'assemblage (rectangulaire, triangulaire ou aléatoire). Le moins compact (rectangulaire) est généralement associé à un ordre antiferromagnétique, le plus compact (triangulaire) à un ordre ferromagnétique [76]. L'assemblage découle de la capacité des nanoparticules à s'auto-organiser ou s'auto-agrégier. Les résultats seront donc différents si les nanoparticules sont en mouvement libre, sous forme de poudre ou de fluide, ou à l'inverse, immobilisées dans une matrice visqueuse, de type polymère. Comme les poudres n'ont aucune tenue mécanique, elles ont été caractérisées dans des creusets en aluminium, à l'intérieur desquels elles sont libres de se mouvoir. Ainsi, les différences peuvent être marquées entre la poudre commerciale et le film de nanocomposite, comme c'est le cas avec le cobalt.

La Figure 4.57 présente maintenant les cycles hystérésis normalisés (M/M_s) des différents films de nanocomposites de cobalt (a) et de nanocomposites de nickel (b).

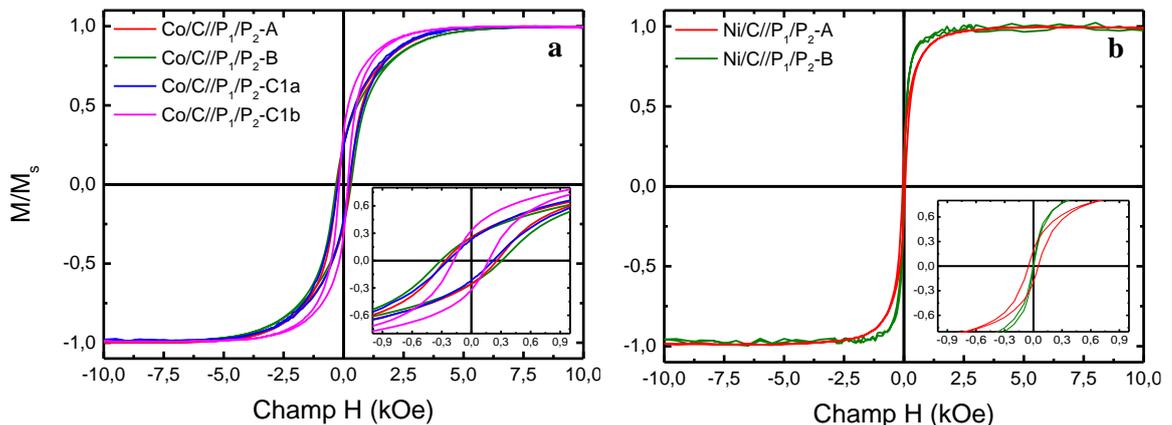


Figure 4.57 Cycles hystérésis normalisés des nanocomposites de cobalt (a) et de nickel (b) (zoom en encart)

Avec le cobalt, l'absence de caractère AF est confirmée sur l'ensemble des films de nanocomposites de Co/C. Ils présentent tous, comme attendu, un cycle ferromagnétique caractéristique.

En revanche, le nickel adopte un autre comportement : il est moins enclin aux interactions magnétostatiques et plutôt plus favorable au couplage d'échange, comme suggéré dans [3]. Ainsi, les nanoparticules de Ni/C sont principalement ferromagnétiques avec un champ coercitif modéré (~ 50 Oe) ce qui est en accord avec [41]. Les nanocomposites adoptent quasi-parfaitement le comportement magnétique des nanoparticules, bien que la valeur du champ coercitif des composites puisse différer notablement, par exemple avec 53 Oe et 5 Oe pour les nanocomposites des séries A et B respectivement.

Globalement, tous les échantillons présentent une forme générale de cycle similaire, qui diffère de celle des nanoparticules. La différence est plus sensible dans le cas de Co/C.

4.4.2. Effet du procédé de planarisation/transfert

Dans le contexte des propriétés magnétiques des nanocomposites, nous nous sommes demandé si la planarisation pouvait avoir un effet sur les caractéristiques magnétiques des films en modifiant la distribution spatiale des particules. Afin de vérifier ce point, nous avons décidé de considérer trois films de la série B issus de la même formulation et déposés avec exactement les mêmes conditions. L'un des films a ensuite été planarisé et un autre transféré sur Obducat®, selon le procédé décrit dans le paragraphe 3.1. Les cycles des trois échantillons ont ensuite été mesurés au VSM (Figure 4.58).

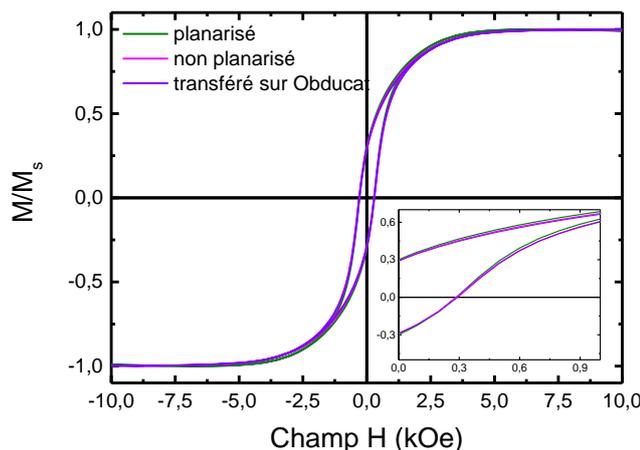


Figure 4.58 Cycles hystérésis normalisés des nanocomposites Co/C//P₁/P₂-B, tel quel, planarisé ou transféré

De façon assez surprenante, les cycles se superposent quasi-parfaitement, laissant penser que la planarisation ou le transfert n'a aucun effet notable sur les propriétés magnétiques des films de nanocomposites de cette étude. Ceci a été également vérifié sur des mesures perpendiculaires (non montrées ici). Or on sait qu'avec la planarisation ou le transfert, les agglomérats présents en surface sont aplatis, provoquant nécessairement un mouvement des nanoparticules et des agrégats internes les avoisinant et forçant en quelque sorte un réarrangement local à l'intérieur des films. Quoiqu'il en soit, après planarisation ou transfert, on s'attendrait à une modification du comportement magnétique des films. En réalité, rien de tout cela ne se passe ce qui signifie que la répartition des nanoparticules dans le volume des films est fixée avant planarisation/transfert et/ou que la légère modification de placement des nanoparticules dans les films n'est pas suffisamment importante pour impacter les interactions dipolaires entre particules qui sont déjà maximales.

4.4.3. Caractéristiques magnétiques DC

Le détail des caractéristiques magnétiques des films de nanocomposites va maintenant être présenté. Les grandeurs ont été extraites à partir des cycles hystérésis présentés dans la Figure 4.57. La Figure 4.59 présente la variation de M_s (a), de H_c (b), du rapport M_r/M_s (où M_r est l'aimantation rémanente) (c) et de H_k (d), en fonction de x_v . Les droites en pointillés de la courbe (a) représentent la courbe

théorique. Dans un souci de comparaison avec les poudres brutes, (c'est-à-dire pour $x_v = 100\%$), l'axe horizontal a été rompu afin de faire apparaître les données pour Co/C et Ni/C, en symboles noirs.

A la fraction volumique la plus élevée (c'est-à-dire 23,5% et 18,2% pour les nanocomposites de Co/C et Ni/C respectivement), les films ont une valeur de M_s de 0,55 T, H_c de 255 Oe, et H_k de 840 Oe dans le cas du cobalt, et M_s de 0,05 T, H_c de 50 Oe et H_k de 220 Oe pour le nickel. Ces valeurs sont supérieures à celles relevées dans la littérature pour des systèmes similaires [75]. En particulier, pour les nanocomposites de cobalt, la combinaison d'un M_s élevé et d'un H_c faible est unique [5, 77, 78].

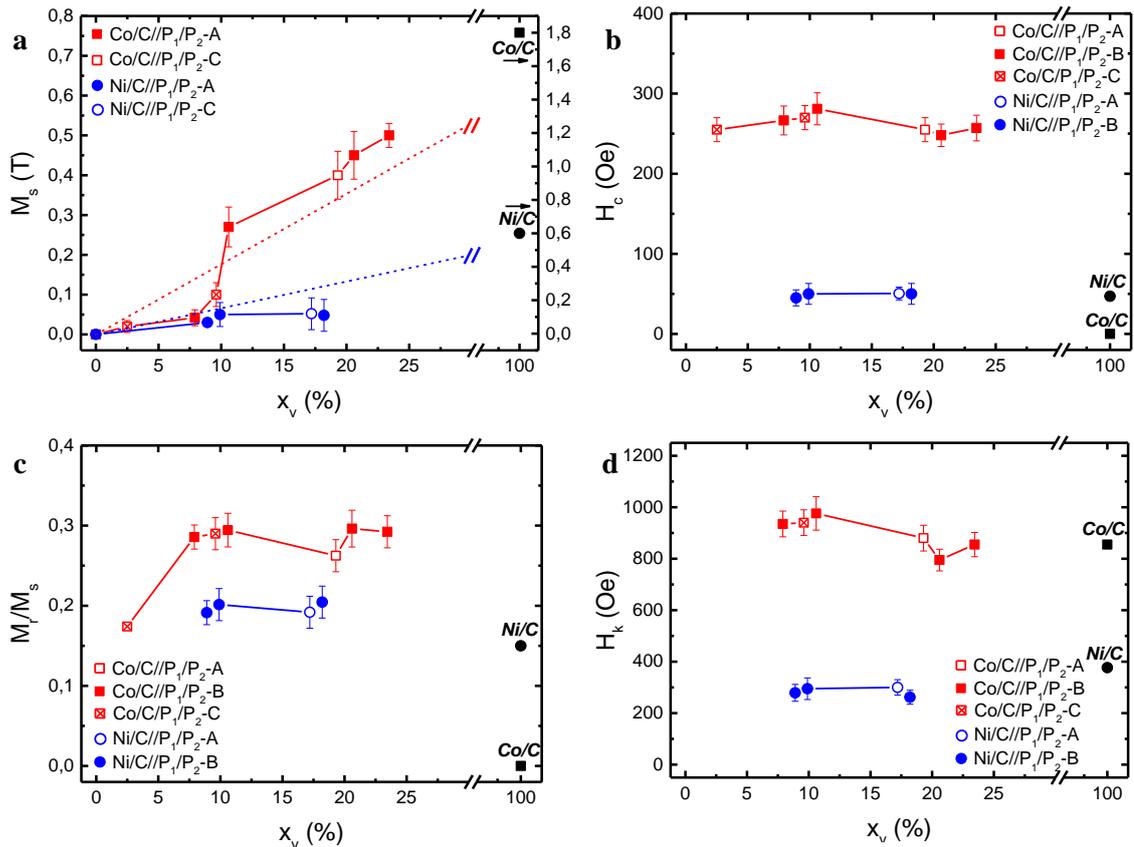


Figure 4.59 Variation de l'aimantation à saturation M_s (a), du champ coercitif H_c (b), du rapport M_r/M_s (c), et du champ d'anisotropie H_k (d), en fonction de la fraction volumique x_v

Sur le graphe présentant la variation de l'aimantation à saturation M_s avec la fraction volumique (Figure 4.59a), on remarque que les valeurs de $x_{v,max}$ estimées à partir de la Figure 4.53 (43% pour les nanocomposites de cobalt et 29% pour les nanocomposites de nickel) ne sont pas atteintes (ici les valeurs maximales sont 23,4% et 18,2% pour le cobalt et le nickel, respectivement). Dans le cas de Co/C//P₁/P₂, la tendance est linéaire tandis que dans le cas de Ni/C//P₁/P₂, la courbe semble saturer dès 10% de remplissage volumique. Ainsi, la description de M_s à travers l'occupation volumique est particulièrement adaptée, et montre que la fraction volumique des nanoparticules peut être plus intéressante que la fraction massique. A ce stade il est important de noter que la considération massique ou volumique pour les nanocomposites peut amplifier considérablement les différences avec les particules seules ($x_m = x_v = 100\%$). Par exemple, en considération volumique, un

nanocomposite de cobalt présente un M_s de 0,6 T, par rapport aux nanoparticules Co/C seules (1,8 T) : on a donc un écart de 67%. En considération massique, ce même film a un M_s de 103 emu/g, par rapport à 150 emu/g pour les Co/C seules, ce qui correspond à un écart de seulement 31%.

Si l'on se penche maintenant sur le champ coercitif H_c , le champ d'anisotropie H_k et le rapport M_r/M_s des nanocomposites, on constate que les valeurs sont relativement stables, quel que soit x_v . Ce constat n'est pas surprenant quand on sait que les interactions magnétostatiques ont une longue portée, comme décrit dans l'Equation 4.4.

$$E_d \approx \frac{\mu_0 M_s^2}{4\pi d^3} \quad \text{Equation 4.4}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et d la distance entre deux particules.

Les interactions dipolaires sont un phénomène longue portée, qui peuvent intervenir jusqu'à quelques centaines de nm, en particulier avec les particules de cobalt. Ainsi, dès qu'un minimum de fraction volumique est atteint, les distances inter-particules d sont du même ordre de grandeur que les distances d'interaction et le comportement collectif est établi *in fine*. Lorsque x_v augmente, la variation des paramètres magnétiques tels que H_c , H_k et M_r/M_s n'est que très légère. On peut donc conclure que les nanocomposites présentés dans ces travaux atteignent ce que l'on peut appeler la *percolation magnétique* pour des valeurs faibles de x_v (en dessous de 8% et 9% pour les nanocomposites de cobalt et nickel respectivement), et l'augmentation de x_v ne conduit qu'à l'augmentation de M_s . Les valeurs obtenues peuvent être mises en regard des résultats présentés par Castel *et al.* à propos de nanocomposites à base de Ni et de ZnO [79]. Un champ coercitif H_c de 102-107 Oe et un M_r/M_s de 0,11-0,12 y sont mesurés pour une gamme de fractions volumiques en Ni allant jusqu'à 20%. Ces valeurs diffèrent donc légèrement de celles relatives à nos nanocomposites mais sont en tout cas cohérentes avec une percolation magnétique des particules atteinte pour des valeurs faibles de x_v (< 5%).

Concernant le champ coercitif des nanocomposites, il est toujours difficile d'établir une comparaison, notamment, avec celui des particules prises isolément parce que les valeurs théoriques (Stoner-Wohlfarth) correspondantes sont en général très significativement plus élevées. Par ailleurs, les valeurs expérimentales sont très dispersées parce qu'elles dépendent drastiquement de la taille des particules (ϕ ou ϕ^1 d'après Herzer). On retiendra ici de la littérature deux articles significatifs. Le premier [41] est l'un des rares travaux faisant état de valeurs anormalement faibles pour H_c avec le cobalt associées à une structure cristalline très particulière : la phase *mt*-FCC-Co (multi-twinned) – habituellement le cobalt est HCP-Co, FCC-Co ou encore ϵ -Co. Cette particularité n'est observée qu'avec les nanoparticules de Co/C, ce qui semble propre à la synthèse à base de composés carbonylés. Nous rappelons que cette structure a été identifiée au Chapitre 3 sur les images MET. Ainsi, des valeurs très représentatives ont été établies à ~ 450 Oe à 5 K pour des particules de taille

10-12 nm et à 249 Oe à température ambiante, ce qui correspond à l'ordre de grandeur observé ici. Le second article [75] se prête à une comparaison plus immédiate avec des particules de Ni/C (la seule phase du nickel est CPP) avec une valeur représentative de H_c à 54 Oe pour une taille moyenne de 19 nm, ce qui est proche de notre cas.

Dans un souci d'anticiper sur la fiabilité, nous avons étudié la tenue en température et la stabilité dans le temps d'une sélection de films de nanocomposites et poudres à travers les caractéristiques DC. La gamme de température étudiée s'est étalée de T_{amb} à 230°C et les mesures dans le temps se sont étalées jusqu'à la fin de la thèse, soit sur environ 2 ans. Les résultats ont montré que les variations des valeurs de M_s , H_c , M_r/M_s et de H_k étaient inférieures à 5%, pour l'influence de la température, et 10% pour l'influence du vieillissement. Cette étude de l'influence de la température et du temps a permis de montrer la grande stabilité des échantillons, et donc de confirmer la robustesse des procédés de fabrication considérés.

4.4.4. Résistivité et relation avec l'aimantation

En plus d'une forte valeur d'aimantation, nous rappelons ici que l'un des objectifs principaux est l'obtention de films de haute résistivité ρ , qui est un point critique de notre travail. Dans le but de vérifier cet aspect, des mesures automatiques (mapping) par la méthode des quatre pointes ont été entreprises sur l'ensemble des films. On note que la mesure de résistivité est plus fiable après planarisation en raison d'une topologie de surface moins perturbée. Les valeurs moyennes pour chaque film sont reportées dans la Figure 4.60 qui présente la double dépendance de M_s et ρ en fonction de x_v , pour les nanocomposites à base de cobalt (a) et de nickel (b). Les barres d'erreur sont représentatives de la dispersion bord-centre en épaisseur.

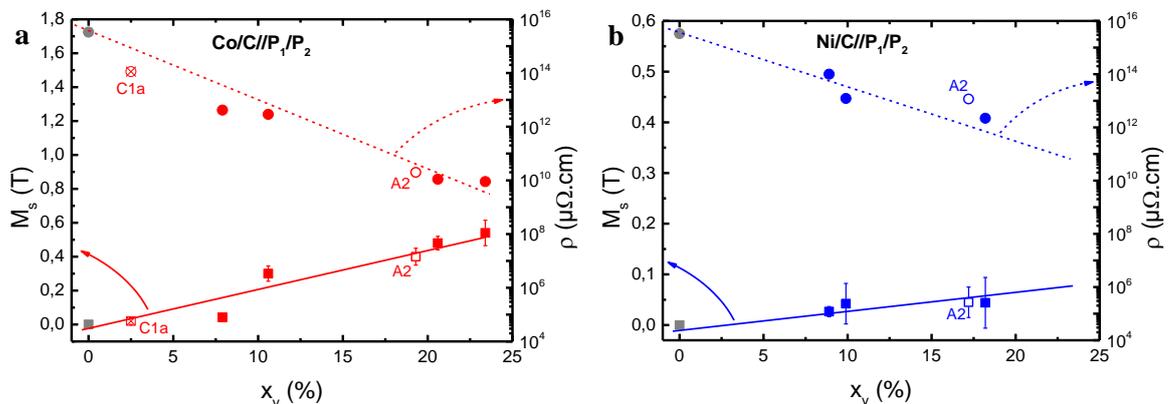


Figure 4.60 Dépendance de M_s (T) (■) et de la résistivité ρ (●) en fonction de x_v pour les nanocomposites à base de Co (a) et de Ni (b)

La résistivité des films revêt des valeurs particulièrement élevées, allant de 10^{15} à 10^9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour les particules de Co/C et de 10^{15} à 10^{12} $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ pour celles en Ni/C. Ceci est la preuve d'une isolation

électrique efficace des nanoparticules de M/C à l'intérieur des nanocomposites dû au greffage effectif du polymère de fonctionnalisation P₁. On constate une décroissance linéaire de la résistivité avec l'augmentation de la fraction volumique en nanoparticules, et ce, pour les deux types de composites, ce qui suggère qu'une conduction électrique parasite s'établit progressivement au sein des films lorsque la fraction volumique augmente. On peut imaginer que ce phénomène est relié à la présence de clusters dont le nombre augmente lorsque la quantité de nanoparticules augmente, non parfaitement éliminés pendant l'étape de sonication. La réflexion sera poussée plus loin dans le Chapitre 5 qui abordera notamment la notion de percolation électrique des nanocomposites métal/diélectrique. A l'issue de cette section, nous sommes en mesure de conclure à une combinaison unique de valeurs élevées de M_s et ρ , atteignant 0,6 T et $1,1 \cdot 10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour $x_v = 23,4\%$ dans les nanocomposites de Co/C//P₁/P₂ et intermédiaires sur l'aimantation pour les nanocomposites de Ni/C//P₁/P₂ avec 0,05 T et $2,2 \cdot 10^{12} \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour $x_v = 18,2\%$.

4.4.5. Diagrammes de phases

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de positionner les nanocomposites étudiés dans le cadre de cette thèse dans le domaine général des matériaux solides magnétiquement doux pour les applications hautes fréquences. Cela sera fait sous la forme de deux *diagrammes de phases*. Nous reprenons ici la nomenclature de Leslie-Pelecky [3] qui s'avère très utile pour définir *les phases* du domaine des matériaux magnétiques nanostructurés.

Le premier diagramme relie la taille des particules ϕ au champ coercitif H_c et est présenté dans la Figure 4.61. Il est basé sur une représentation bien connue de Herzer datant de 1990 et complété en 1995 [80]. Les matériaux « Type C » et « Type D » mentionnés font référence aux polymères nanocomposites solides possédant une fraction volumique en nanoparticules intermédiaire (20 – 30%) et aux matériaux nanocristallins ou nanogranulaires possédant une fraction volumique en nanoparticules élevée (> 50%), respectivement.

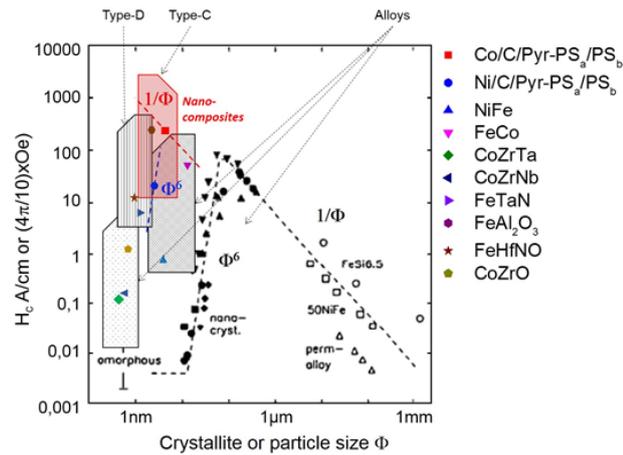


Figure 4.61 Diagramme de phase révisé pour les matériaux magnétiques doux, d'après Herzer [81] (NiFe et FeCo [82], CoZrTa [83], CoZrNb [84], FeTaN [85], FeAl₂O₃ [86], FeHfNO [87] et CoZrO [88])

Le diagramme comporte plusieurs zones. La première correspond aux matériaux massifs polycristallins qui obéissent à la loi en $1/\phi$. La deuxième correspond aux matériaux amorphes et nanocristallins doux, qui suivent la loi en ϕ^6 . La troisième concerne les matériaux plus récents nanocristallins doux et nanogranulaires (« Type D »). Une quatrième zone, correspondant à nos nanocomposites a été ajoutée (« Type C »). A l'intérieur de cette nouvelle zone, les nanocomposites de cobalt sont placés à droite et obéissent en principe à la loi en $1/\phi$ tandis que les nanocomposites de nickel, plus à gauche suivent en théorie la loi en ϕ^6 . Il est alors clair que ces nanocomposites entrent parfaitement en compétition avec les matériaux doux existants, bien que H_c ait encore une valeur intermédiaire.

Le deuxième diagramme (Figure 4.62) relie l'aimantation à saturation M_s et la résistivité ρ déjà évoquée plus haut. Les mêmes matériaux y sont représentés, auxquels ont été ajoutées les céramiques commerciales de ferrites. On propose ici un bref rappel sur ces matériaux historiques. Les ferrites sont définies comme des spinelles de MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni, Zn$ ou Mg). Elles sont largement utilisées pour des applications électroniques depuis plus d'un demi-siècle [89]. On peut les classer en deux catégories : les ferrites Ni-Zn avec une résistivité élevée de l'ordre de $10^{11} - 10^{14} \mu\Omega.cm$ et les ferrites Mn-Zn avec une résistivité intermédiaire $10^7 - 10^9 \mu\Omega.cm$. Les composés Mn-Zn possèdent des aimantations à saturation plus élevées (jusqu'à 0,53 T) par rapport aux composés Ni-Zn (0,47 T). Les deux fournisseurs principaux sont TDK pour le Mn-Zn et Kyocera pour Ni-Zn. Nous précisons que la comparaison est faite dans un contexte d'applications RF, dans la gamme 1 – 12 GHz. Les matériaux pour les fréquences plus basses (kHz – MHz) ne sont pas considérés ici.

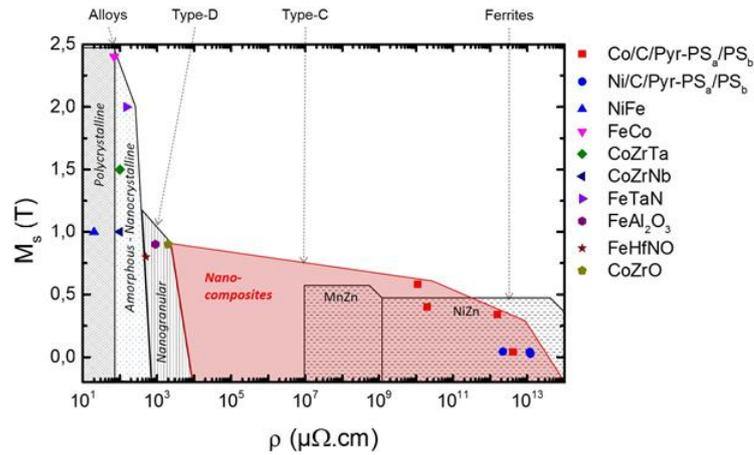


Figure 4.62 Diagramme de phase des matériaux magnétiques pour la RF
(NiFe et FeCo [82], CoZrTa [83], CoZrNb [84], FeTaN [85], FeAl₂O₃ [86], FeHfNO [87] et CoZrO [88])

Ici, les matériaux massifs polycristallins constituent la première phase qui s'étend de 2,4 T (valeur maximale) à un peu moins de $10^2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Les matériaux amorphes et nanocristallins doux suivent, avec une deuxième phase allant de 2 T à $10^3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. La phase suivante, celle des matériaux « Type D », va jusqu'à $10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ avec une valeur d'aimantation déjà plus faible (1 T et moins). La phase à plus faible aimantation ($\leq 0.5\text{T}$) est celle des ferrites qui se trouvent dans la zone des très fortes résistivités (10^7 à $10^{14} \mu\Omega\cdot\text{cm}$). La dernière phase – celle de nos nanocomposites – fait la liaison entre les ferrites et les matériaux « Type D ». Il s'agit bien d'une zone laissée vide dans l'état de l'art actuel du domaine. Le potentiel concurrentiel des nanocomposites de M/C est donc bien confirmé. Ils permettent même d'espérer des valeurs d'aimantation significativement plus élevées que celle des ferrites, tout en restant dans la plage des fortes résistivités. Les films de nanocomposites M/C//P₁/P₂ proposés remplissent à ce stade le cahier des charges fixés sur la base de caractéristiques physiques DC. Ils semblent donc être tout à fait appropriés pour des applications RF, ce qui sera examiné au Chapitre 5.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord été en mesure de détailler la technique de spin-coating. Les conditions de dépôt ont dû être entièrement revues et optimisées, notamment grâce à l'établissement de spin-curves – entièrement originales pour ce type de suspensions magnétiques – sur une large gamme de fractions volumiques en nanoparticules. Ces abaques ont pu être analysés, par comparaison aux spin-curves plus classiques des résines couramment utilisées en lithographie. Un écart à la tendance, lié à l'éjection de polymère plutôt que de nanoparticules lors du dépôt, a été observé. Au final, le procédé de dépôt est conforme à nos objectifs d'uniformité, de robustesse et de reproductibilité. Les caractérisations morphologiques et structurales ont fait état de films d'épaisseur

micrométrique, plans en surface et avec une faible rugosité de surface (après planarisation). Des taux de charge volumiques modulables pouvant atteindre des valeurs remarquables (~25% pour les plus chargés) ont été démontrés.

Nous avons ensuite explicité la démarche qui nous a encouragé à protéger par des demandes de dépôt de brevet deux procédés innovants, dérivés de la nanoimpression, la *planarisation* et le *transfert* sur un autre substrat, notamment flexible, des films de nanocomposites.

Ensuite les propriétés physiques DC des films de nanocomposites ont été déterminées tour à tour par des études approfondies des caractéristiques magnétiques et électriques. Les résultats montrent des films présentant des aimantations à saturation élevées pour les plus chargés combinées à de très fortes résistivités. Le caractère ferromagnétique dipolaire a été confirmé. Ainsi, il se dégage une combinaison exceptionnelle avec les films de cobalt : 0,6 T et $1,1 \cdot 10^{10} \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Un résultat intermédiaire est établi avec le nickel : 0,05 T et $2,2 \cdot 10^{12} \mu\Omega \cdot \text{cm}$, mais un rapport M_s/H_k inversé pourrait s'avérer avantageux en dynamique. Il a également été montré que ces mêmes propriétés ne dépendaient pas de la planarisation ni du transfert sur membrane Obducat®.

Enfin, ces nanocomposites ont été positionnés dans deux diagrammes de phase parmi les matériaux déjà existants pour la RF. Nous avons conclu qu'ils constituent une nouvelle phase de matériaux magnétiques artificiels entrant dans l'état de l'art. Finalement, ces caractérisations sur films de nanocomposites magnétiques montrent leur aptitude potentielle à être intégrés en RF. Cette partie, plus applicative, sera abordée dans le Chapitre 5 où la réalisation et la caractérisation de véhicules de tests est détaillée.

Chapitre 5. Véhicules de tests et caractérisation fonctionnelle

1. Motivations

L'Internet des Objets (*Internet of Things IoT*) est un gigantesque prolongement des mondes de l'électronique et d'internet. Un grand nombre d'objets connectés a vocation à devenir une extension de la téléphonie mobile si bien que les antennes, sans lesquelles ni émission ni réception de signaux à distance ne seraient possibles, deviennent un enjeu technologique à part entière.

On rappelle brièvement que la transmission d'un signal radio repose sur la propagation d'une onde électromagnétique caractérisée par sa fréquence et sa longueur d'onde. Les équations fondamentales qui suivent nous rappellent qu'une onde de fréquence f se déplace moins vite (v) dans un milieu – non conducteur – que dans l'air c_0 . Elle parcourt également une longueur électrique plus courte sur une période dans ce milieu (λ) que dans l'air (λ_0) mais conserve la même fréquence f par relations constitutives. Cette propriété remarquable de *compression* de longueur d'onde ($\frac{\lambda_0}{\lambda} < 1$) dans un milieu aux propriétés radioélectriques adaptées (μ_{eff} , ε_{eff}) avec *conservation* de la fréquence d'émission ou de réception f permet d'envisager des antennes électriquement équivalentes mais physiquement plus petites.

$$c_0 = \lambda_0 \times f \quad \text{Équation 5.5}$$

$$v = \lambda \times f \quad \text{Équation 5.6}$$

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\mu_{eff}\varepsilon_{eff}}} \quad \text{Équation 5.7}$$

En microélectronique, l'ultra-miniaturisation des antennes RF reste un défi à relever. Les propriétés d'antennes intégrées dépendent fortement des matériaux qui les constituent. C'est la raison pour laquelle le développement d'un « substrat » (ou « superstrat ») d'antenne innovant en couche mince s'impose ici. Ceci constituait l'un des objectifs de ces travaux de thèse. Un premier point limitant à la miniaturisation vient de la diminution de la capacité d'une antenne intégrée à rayonner à cause de sa taille réduite. De plus, plus une antenne est petite, plus elle a tendance à se désadapter davantage. La solution à ce deuxième point limitant est liée à l'utilisation d'un matériau magnétique. Il est établi que l'apport d'un matériau magnétique à une antenne de faible dimension est bénéfique quant à la bande passante (bandwidth BW) et au gain, si et seulement si le matériau n'est ni conducteur ni dispersif. Hansen et Burke [7] ont établi pour des matériaux idéaux les relations théoriques déterminant la taille optimale L d'une antenne et la bande passante BW pour un substrat magnétique d'épaisseur h :

$$L = \frac{\lambda}{2} = \frac{1}{f} \times \frac{c_0}{\sqrt{\mu_{eff}\epsilon_{eff}}} \quad \text{Équation 5.8}$$

$$BW \approx \frac{96 \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}} \times \frac{h}{\lambda_0}}}{\sqrt{2(4+17\sqrt{\mu_{eff}\epsilon_{eff}})}} \quad \text{Équation 5.9}$$

D'après l'Equation 5.8, on voit que le terme $\sqrt{\mu_{eff}\epsilon_{eff}}$ contribue directement au facteur de miniaturisation de l'antenne (FM). A son tour, l'Equation 5.9 nous indique que la bande passante (BW) dépend principalement du terme $\sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}}}$. Les premières preuves expérimentales de ces relations ont été vérifiées plus tard par Niamien *et al.* [90]

Les caractéristiques purement diélectriques des matériaux ont été d'abord considérées pour façonner à loisir les propriétés des antennes. Les matériaux diélectriques possédant une permittivité élevée sont *a priori* parfaitement compatibles avec l'idée d'une nette diminution de la taille des structures rayonnantes [91]. Cependant, ils s'avèreront insuffisants en pratique du point de vue de leurs performances, parce qu'ils participent à une réduction trop importante de BW (Equation. 5.9). Dès lors, il a été démontré que l'association avec un matériau magnétique idéal augmentait l'efficacité de rayonnement tout en permettant une réduction significative des dimensions de l'antenne [92].

Ainsi, l'utilisation de matériaux magnéto-électriques idéaux aptes à améliorer l'efficacité d'une antenne miniature est donc conditionnée par cinq critères primordiaux indispensables :

- Une conductivité macroscopique σ « nulle »,
- Une perméabilité μ_{eff} élevée,
- Une permittivité ϵ_{eff} élevée,
- Un rapport $\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}} \geq 1$ (sensiblement),
- L'absence de résonance de nature magnétique dans la bande de rayonnement de l'antenne.

Remarque : Les résonances de nature diélectrique sont en général hors propos sauf applications dans le domaine des longueurs d'ondes millimétriques (> 60 GHz). Ces aspects vont être abordés dans ce qui suit, en commençant par la problématique de la conductivité.

2. La conductivité

2.1. Une problématique différente en fonction des applications

Il est bien connu qu'une conductivité élevée est source de problèmes à haute fréquence. Par exemple, dans les micro-inductances magnétiques, on observe assez classiquement des courants de Foucault aux alentours de 1 à 2 GHz en présence de matériaux ferromagnétiques en raison de leur conductivité naturelle modérée (on rappelle qu'ils sont généralement constitués d'alliages d'éléments de transition Ni, Co et Fe). La solution qui consiste à utiliser des matériaux plus résistifs – soit intrinsèquement (composition et structure), soit en intercalant des couches diélectriques (laminations) dans des structures multicouches – est aujourd'hui bien connue. Pour les micro-antennes en revanche, le problème est plus récent et la situation est plus exigeante puisqu'elle nécessite ni plus ni moins la suppression du caractère métallique. En effet, en plus des courants de Foucault classiques, d'autres formes de courants induits et notamment coplanaires peuvent être générées, conduisant à des pertes par effet Joule et des radiations parasites. Egalement, le phénomène de désadaptation d'impédance peut avoir lieu si le substrat magnétique devient un plan de masse parasite pour l'antenne. Ce sont les raisons qui motivent le critère de conductivité « nulle » dans le présent travail.

Initiant le début de la technologie « nanocomposite », la physique des matériaux solides a d'abord envisagé la production de nanostructures biphasiques conduisant aux matériaux magnétiques nanocristallins. Ces derniers ont attiré un regain d'intérêt de par leurs propriétés uniques extrêmement douces [80]. Ensuite, a suivi une classe intermédiaire de nanomatériaux magnétiques dits « granulaires » très résistifs composés de nanocristallites ferromagnétiques (métalliques) encapsulés dans une matrice amorphe (résistive), préfigurant les nanocomposites. Ce n'est que très récemment avec l'émergence des technologies physico-chimiques des composites métal/polymère que les chercheurs se sont tournés vers l'idée de matériaux ferromagnétiques artificiels, d'abord à l'échelle millimétrique et micronique. Des films d'épaisseurs allant de la centaine de microns au millimètre consistant en des copeaux magnétiques dispersés dans une résine thermodurcissable sont par exemple préparés par Nitto Denko pour être à terme utilisés en tant que films flexibles capables d'écranter le bruit électro-magnétique émis par des dispositifs tels que PCs, tablettes, téléphones etc. A basse fréquence, ces matériaux sont bien isolants. En revanche, dès que la barre du GHz est franchie, la taille des copeaux ne résout pas le problème car des courants de Foucault apparaissent.

Aujourd'hui, la physico-chimie s'appuie de plus en plus sur les nanosciences, ce qui permet d'explorer cette idée avec des dimensions nanométriques avec les nanocomposites métal/polymère. De plus, il a été montré que lorsqu'on diminue la taille des éléments constitutifs d'un composite en-dessous de la centaine de nanomètres, on n'observe plus ces courants de Foucault [79, 93].

Mais comme il s'agit d'un système métal/polymère nanométrique, on ne peut pas se contenter de parler de simple isolation électrique des nanoparticules par le polymère. Aborder la notion de percolation électrique est essentiel pour comprendre la nature de ce caractère « non conducteur ».

2.2. Percolation électrique dans les nanocomposites

En effet, la conductivité macroscopique d'un matériau nanocomposite à base de nanoparticules métalliques est intimement liée à la fraction volumique en nanoparticules et à leur comportement de type percolatif. C'est ce phénomène de percolation qui peut expliquer le transport de charges par effet tunnel à travers la matrice diélectrique en choisissant des voies de conduction optimales.

En physique, la percolation désigne un phénomène probabiliste de transition d'un état physique vers un autre. Trois principales formes de percolation sont connues : la percolation par sites, par liaison et par continuum. La théorie de percolation par sites s'applique généralement aux nanocomposites ayant des caractéristiques différentes, celle par liaison permet d'expliquer la conduction dans les dispositifs électroniques ou optiques, et celle par continuum concerne les milieux poreux.

Dans le cas d'un système nanocomposite métal/polymère tel que ceux décrits dans ce travail de thèse, la percolation électrique est définie par la concentration critique en nanoparticules à partir de laquelle le matériau passe d'un état isolant à un état conducteur, ce qui est expérimentalement mesurable. On appellera ici $x_{v,c}$ le seuil de percolation volumique. Cette notion est à différencier de la concentration maximale théorique en nanoparticules, qui est mathématiquement calculable et qui représente la fraction volumique maximale en nanoparticules qu'il est théoriquement possible d'assembler dans un volume donné. La fraction volumique maximale, $x_{v,max}$, a déjà été évoquée dans le Chapitre 4. La notion de seuil de percolation est donc un critère d'étude, s'il n'est pas primordial, du moins nécessaire à la compréhension des états de hautes résistivités présentés dans le Chapitre 4.

2.2.1. Conductivité plane par la méthode « 4 pointes »

Afin d'analyser avec plus de profondeur ce phénomène de dépendance des propriétés électriques avec la fraction volumique en nanoparticules, nous nous intéressons ici à la conductivité plane σ , mesurée par la méthode des 4 pointes dont le comportement a été étudié sur nos systèmes. La Figure 5.63 présente la conductivité plane des nanocomposites de cobalt – pour lesquels nous disposons de plus de points, couvrant une plus large gamme de compositions – en fonction de la fraction volumique en nanoparticules. La conductivité est mesurée pour une tension électrique inférieure à 3V, tension à partir de laquelle le comportement n'est plus linéaire.

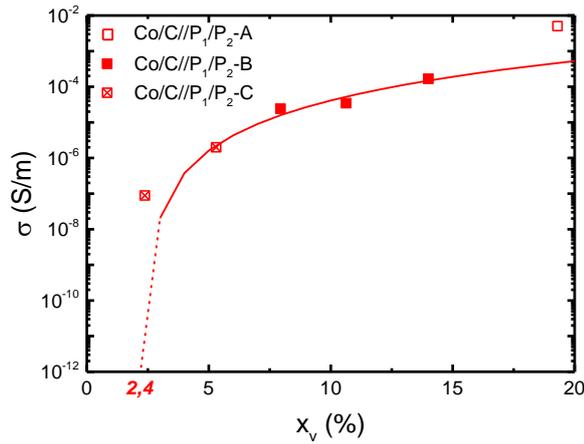


Figure 5.63 Dépendance de la conductivité plane σ , mesurée par la méthode des 4 pointes, pour des nanocomposites Co/C//P₁/P₂ en fonction de la fraction volumique x_v en nanoparticules

Dans un système nanocomposite « idéal », la conductivité peut être décrite par l'Equation 5.10 [94] :

$$\sigma \propto (x_v - x_{v,c})^t \quad \text{Équation 5.10}$$

où $x_{v,c}$ est le seuil de percolation, et $t = 2$ l'exposant de la loi en puissance. La valeur de $x_{v,c}$ dépend de l'arrangement des nanoparticules (distribution aléatoire ou organisée). La valeur maximale de conductivité obtenue avec les composites de cobalt est de l'ordre de 10^{-3} S/m pour $x_v \sim 20\%$. Cette valeur est plus élevée que celle obtenue pour les systèmes nanocomposites Ni/ZnO ($\sim 10^{-6}$ S/m à $x_v \sim 20\%$) étudiés par Castel *et al.* [79]. Cette différence peut s'expliquer par le comportement percolatif de nos échantillons, favorisé par la structure cœur-coquille qui diminue les distances interparticulaires et augmente donc la probabilité de conduction parasite.

Dans un système nanocomposite désordonné, si les nanoparticules sont uniformément dispersées dans la matrice amorphe, il est possible de mesurer un courant si la concentration en nanoparticules est telle qu'elle permet l'effet tunnel ou la formation de chemins physiques de conduction. Le phénomène de percolation est donc directement relié à la concentration critique $x_{v,c}$ précédemment définie. Dans le cas présent, la dépendance de σ en fonction de x_v pour les nanocomposites à base de Co/C a bien été approchée par une loi en puissance mais avec un exposant $t = 3 \pm 0,3$ qui excède donc la valeur théorique $t = 2$. Il semble donc que la conductivité augmente plus rapidement avec x_v dans ces nanocomposites. Une dépendance en loi de puissance avec un exposant $t > 2$ a déjà été observée dans plusieurs cas de la littérature et notamment par Mamunya qui décrit la conductivité d'un composite à base de PVC et de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT) en fonction de sa fraction en MWCNT [95]. D'après Mamunya, ce phénomène peut être expliqué par une distribution non statistique de la phase nanométrique dans le polymère puisque $t = 2$ est attribué à une distribution statistique aléatoire d'une phase conductrice dans une phase non conductrice. Le seuil de percolation a lui été déterminé à $x_{v,c} \sim 2,4 \pm 0,18 \%$. Cette valeur de $x_{v,c}$ n'est pas aussi faible

que celle observée par Mamunya (2,4% contre 0,05% dans [95]), ce qui est cohérent avec la différence de facteur de forme entre le système composé de nanoparticules majoritairement sphériques de notre étude et les nanotubes de carbone. Par ailleurs la distribution non statistique des nanoparticules au sein des nanocomposites qui explique la valeur élevée de l'exposant t n'est pas une surprise et est directement liée aux clusters initialement présents dans les formulations de nanocomposites, et donc au sein des films de nanocomposites. Ces clusters – d'environ 100-150 nm (voir DLS) – favorisent la formation de chemins de conduction dans le volume des nanocomposites.

Cette étude approfondie n'a pas pu être conduite pour les nanocomposites à base de Ni, mais on peut deviner que la conductivité des nanocomposites Ni/C//P₁/P₂ peut également être décrite *via* une loi de puissance. Les nanocomposites synthétisés et étudiés dans le cadre de cette thèse présentent donc indubitablement un comportement percolatif évident. Pour prolonger l'analyse, l'examen des courbes caractéristiques I-V (courant-tension) est instructif.

2.2.2. Caractéristiques I-V par la méthode « 4 pointes »

Les courbes I-V correspondantes sont tracées sur la Figure 5.64 pour une gamme de tension allant de 0 à 30 V. La précision sur la mesure du courant I est de 0,001 nA.

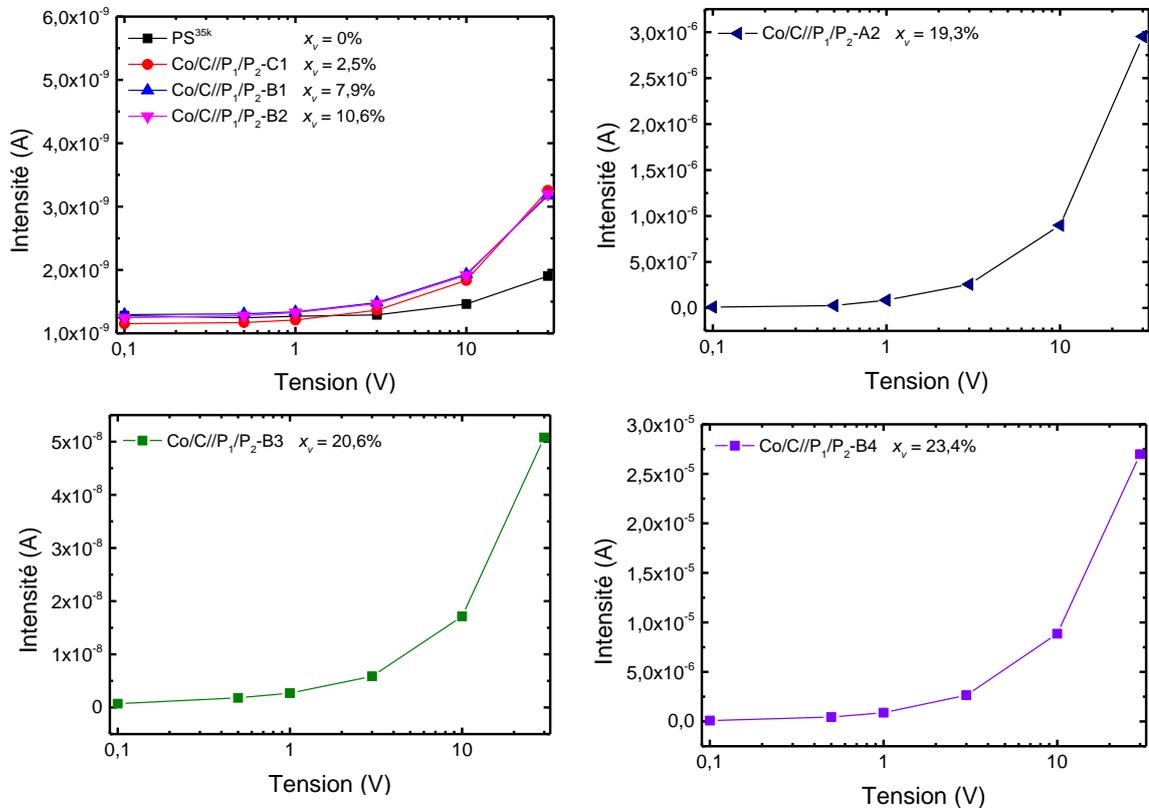


Figure 5.64 Caractéristiques I-V, mesurées par la méthode des 4 pointes pour des nanocomposites Co/C//P₁/P₂ en fonction de la fraction volumique x_v en nanoparticules

Les courbes I-V des nanocomposites sont constituées de deux parties, la première est linéaire jusqu'à ~ 3 V et la seconde témoigne d'une montée de plus en plus abrupte du courant jusqu'à 30 V. La partie linéaire traduit un comportement ohmique, observé sur tous les nanocomposites étudiés et on constate une augmentation de la conductivité avec la fraction volumique en nanoparticules (sauf l'échantillon B3 qui s'écarte de la tendance). Cela peut témoigner d'une encapsulation incomplète par P₁ et de l'agglomération résiduelle de nanoparticules mal ou non enrobées. Sinon, le comportement serait unique et très probablement de type tunnel (non linéaire). En effet, bien que diélectrique, lorsque la matrice polymère est occupée par un grand nombre de nanoparticules, sa conductivité globale peut être affectée par la somme des conductivités locales liées à la présence d'agrégats métalliques conducteurs. Dans ce cas, on peut imaginer qu'il existe deux types de chemins de conduction. Le chemin principal serait le long des agrégats à l'intérieur desquels des courants de charges plus élevés peuvent se développer, ce qui peut expliquer le caractère ohmique observé (partie linéaire). Les chemins secondaires sont vraisemblablement du transport tunnel à travers le polymère P₁, soit entre nanoparticules individuelles enrobées, soit entre agrégats enrobés (partie non linéaire). On peut exclure la formation d'un réseau d'agrégats interconnectés entre eux (squelette conducteur), qui conduirait à un comportement linéaire abrupt (faible résistivité).

L'identification de mécanismes de transport à travers le polymère nécessite des mesures I-V avec un grand nombre de points pour une précision plus importante. Une façon adaptée est d'étudier la complémentarité de la conductivité perpendiculaire en mode « plaque », qui donne aussi accès à la permittivité du système. Ceci a demandé la préparation d'une première série de véhicules de test.

2.2.3. Caractéristiques I-V par la méthode « plaque »

2.2.3.1. Préparation de véhicules de tests

Dans l'objectif de réaliser des véhicules de tests pour déterminer des caractéristiques électriques plus complètes des nanocomposites et éventuellement d'accéder à la permittivité relative et aux pertes diélectriques, des structures intégrées de type « plaque » ou capacité MIM (Metal Insulator Metal) ont été réalisées en salle blanche. Nous précisons qu'il s'agit pour nous de la toute première tentative d'intégration technologique d'un film du type des nanocomposites développés dans cette étude.

Pour cela, la formulation de nanocomposite a été préparée tel que décrit dans le Chapitre 3. Le dépôt par spin-coating a ensuite été réalisé dans les mêmes conditions que celles décrites dans le Chapitre 4, à l'exception près que le substrat de Si/SiO₂ a ici été préalablement métallisé avec du Pt (100 nm) sur une couche d'accroche Ti (5 nm) par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Le dépôt de Pt constitue l'électrode inférieure de la structure « plaque » qui est continue ici. Une zone d'environ 1 cm² en périphérie a été protégée par du scotch Kapton® avant le dépôt du nanocomposite pour laisser

l'accès libre à cette électrode. Ensuite, le film a été recuit puis planarisé ou non. Une couche d'Or (30 ou 60 nm selon les besoins) a ensuite été déposée à travers un masque en Nickel (Laser Technologie) par pulvérisation cathodique dans un équipement SCM 600 d'Alcatel. La couche d'or est ainsi structurée et joue le rôle d'électrodes supérieures avec différentes dimensions. Le masque permet d'avoir accès à des électrodes rectangulaires et circulaires, mais dans notre cas, seules les électrodes circulaires ont été utilisées pour les mesures. Il permet également de déporter les plots de contact pour ne pas endommager les capacités ainsi définies par la pose des pointes de mesures. Pour chaque électrode, un plot d'accès est disponible pour réaliser les contacts. Les capacités sont de deux tailles : 19,625 mm² et 44,156 mm² (cf. Figure 5.65). Pour des raisons pratiques nous avons utilisé un masque existant non parfaitement dimensionné aux wafers utilisés, d'où le décentrage volontaire sur la Figure 5.65.

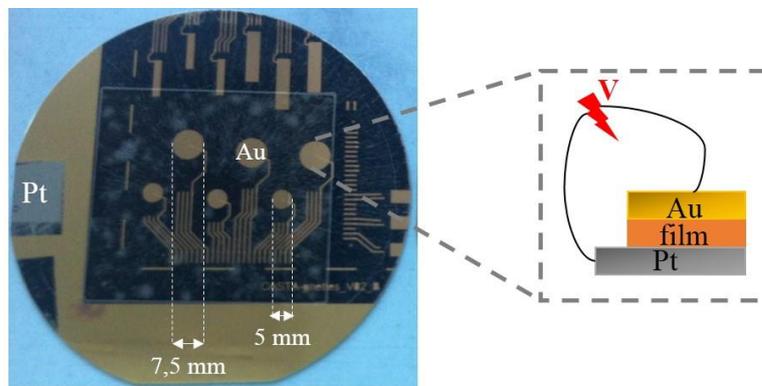


Figure 5.65 Véhicule de tests électriques en mode « plaque » : ici pour le film de nanocomposite Co/C//P1/P2-B3

2.2.3.1. Mesures I-V

Les résultats de mesure des I-V sont montrés sur la Figure 5.66. L'excursion en tension est de ± 25 V avec un pas de 10 mV et à une fréquence constante de 1 kHz.

Les courbes I-V en mode « plaque » sont un peu différentes puisqu'on sonde cette fois-ci de possibles chemins de conduction perpendiculairement aux électrodes. Les formes des courbes restent néanmoins cohérentes avec ce que l'on vient de décrire en mode plan. Elles restent constituées d'une première partie linéaire, ici jusqu'à ~ 15 V et d'une seconde partie ici caractérisée par une montée plus franche en courant jusqu'à 25 V au moins. De plus on accède ici aux branches positives et négatives. La précision de la mesure en tension est également meilleure et permet d'avoir plus de résolution sur le courant notamment dans la remontée de courant de la seconde partie.

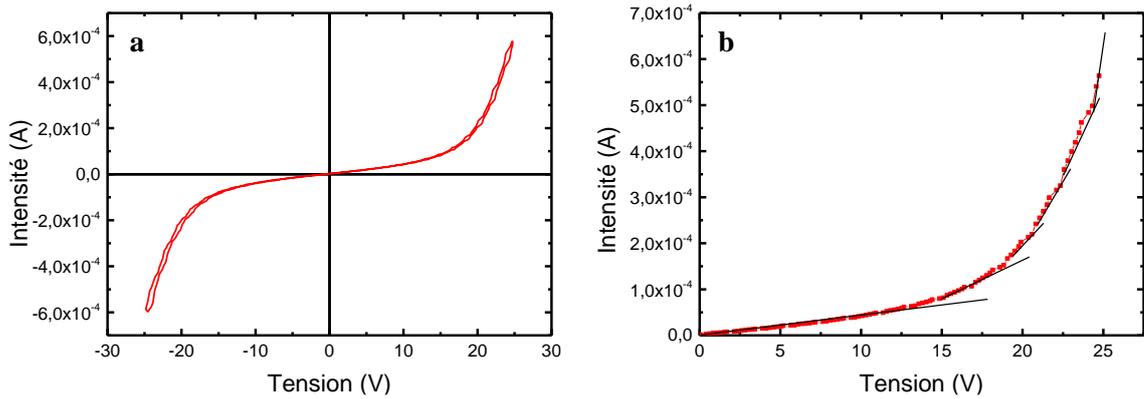


Figure 5.66 Courbe I-V par la méthode « plaque » pour le nanocomposite Co/C//P₁/P₂-B4 ($x_v = 23,4\%$) (a) et zoom (b)

La seconde partie est typique d'un régime de conduction non linéaire dont l'origine probable est la conduction par effet tunnel, même si d'autres mécanismes de conduction ne sont pas à exclure (type Poole Frenkel) mais nécessiteraient des mesures en température pour être discriminés. La mesure réalisée en aller-retour montre un comportement complètement réversible, ce qui signifie que dans cette plage de tension, aucun claquage du polymère n'a lieu, et donc l'effet tunnel peut s'établir. En effet, l'établissement de régimes de conduction par effet tunnel se traduit généralement par un ou plusieurs sauts sur les courbes I-V matérialisés par une ou plusieurs tensions de seuils. Lorsqu'un seuil est franchi, de nouveaux chemins de conduction s'ouvrent et le courant de charges peut augmenter soudainement. Ce dernier régime montre bien qu'il n'y a pas percolation des cœurs métalliques des nanoparticules mais conduction entre des domaines séparés par une barrière diélectrique, qui reflète la distribution en épaisseur de la coquille P₁.

Comme la configuration « plaque » permet de sonder de façon privilégiée les propriétés du film de nanocomposite selon l'épaisseur, il est intéressant de s'arrêter sur l'effet de la planarisation. En effet, le caractère rugueux et non parfaitement plan avant planarisation ne permet pas une telle mesure avec la technique 4 pointes (trop de défauts de contacts sur les agglomérats de surface). Dans le but d'étudier cet effet, des mesures ont été effectuées sur des films de nanocomposites Co/C//P₁/P₂-B4 issus de la même formulation et déposés dans les mêmes conditions, avant et après planarisation. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.67.

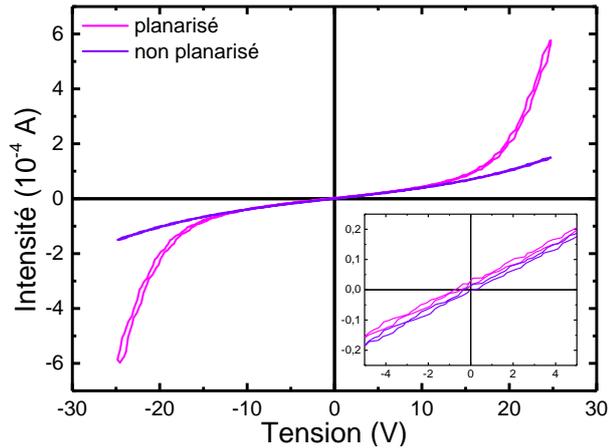


Figure 5.67 Mesures I-V en mode "Plaque" effectuées avant (violet) et après planarisation (rose) pour le nanocomposite Co/C//P₁/P₂-B4. Zoom en encart.

On constate ensuite une différence nette de comportement global entre l'échantillon planarisé et celui non planarisé dès que la tension dépasse 15 V. La courbe I-V du film planarisé présente une augmentation beaucoup plus abrupte du courant. Ce comportement est observé sur tous les échantillons planarisés. Le film non planarisé présente quant à lui une caractéristique quasi-linéaire dans cette gamme de tension même si on devine une tendance à la montée en courant, devant se produire à plus haute tension. Un film de nanocomposite non planarisé a donc un comportement principalement ohmique en mode « plaque » (peu ou pas de composante tunnel).

La différence de comportement s'explique par l'impact de la planarisation sur la distribution spatiale des nanoparticules. La présence d'agglomérats (notamment en surface) dans un nanocomposite non planarisé contenant une fraction en nanoparticules importante a déjà été évoquée dans le Chapitre 4. Ces agglomérats sont vraisemblablement constitués de nanoparticules partiellement ou non enrobées par le polymère P₁, si bien qu'ils sont fortement conducteurs. Même s'ils sont très localisés, leur dimension peut excéder l'épaisseur du film et contribuer à établir une circulation du courant directe ou quasi directe entre les électrodes de la structure « plaque ». De ce fait, on mesure localement la conductivité d'un agglomérat (partie ohmique dominante).

Par contre, la pression mécanique appliquée lors de la planarisation fractionne en agrégats plus petits ou nanoparticules individuelles et aplatit le film. La planarisation redistribue les particules sous une contrainte dans le sens de l'épaisseur du film. Les nanoparticules se répartissent alors spatialement dans une configuration plus compacte qu'avant ce qui conduit à une densification verticale du composite. On imagine alors que les agrégats et les nanoparticules individuelles (enrobés) ont une distance de séparation plus faible selon cet axe (et sont par conséquent plus éloignés dans le plan du film), tant et si bien que la probabilité de conduction par effet tunnel à travers le polymère y est vraisemblablement plus grande (partie tunnel renforcée). Notons que cet effet est exacerbé par le mode « plaque ».

Si l'on se concentre maintenant sur l'encart du graphe, qui représente les mêmes courbes sur une zone zoomée – [-5 V ; 5 V] – on peut affirmer que le comportement à tension faible est semblable pour les deux types de films (planarisés ou non). Cette observation signifie que la planarisation n'influe pas ou peu sur le caractère majoritairement ohmique des films. Cela signifie que planarisés ou non, les films de nanocomposites M/C//P₁/P₂ sont bien de très « mauvais » conducteurs *naturels*, ce qui confirme que les particules sont au moins en partie enrobées. Seul le caractère tunnel *forcé* est dépendant du procédé de planarisation.

Nous faisons remarquer que si la planarisation a un fort effet sur les propriétés de conductivité, elle n'en a pas ou peu sur les propriétés magnétiques (voir Chapitre 4 paragraphe 4.4.2). Le comportement collectif d'un assemblage de nanoparticules est magnétiquement moins sensible aux modifications de distribution spatiale en raison de la portée à grande distance des interactions magnétostatiques.

2.2.3.2. Mesure diélectrique

Le mode « plaque » avec un diélectrique est la structure de référence (MIM) pour en extraire la permittivité et les pertes diélectriques, on parle alors de mesures de capacité. Ces dernières ont été conduites sur un banc dédié sur la structure « plaque » du film de nanocomposite de cobalt le plus chargé planarisé et non planarisé. Les pseudos capacités Au/NC/Pt présentes sur les wafers ont toutes été mesurées à 1 kHz y compris pour différentes formes et dimensions. Les résultats ont révélé un comportement globalement identique avec des valeurs de capacités négatives qui témoignent d'un caractère non diélectrique des films. La permittivité de ces derniers n'est donc pas mesurable. Si l'on revient aux explications précédentes, ce constat est logique. En effet, au-delà de 15 V, le comportement des nanocomposites est gouverné, du moins partiellement, par l'effet tunnel à travers le polymère. Ceci nous amène à faire un commentaire quant à la particularité de nos composites métal/polymère. En effet, comme décrit dans [50], la communauté *diélectrique* cherche à exploiter la propriété artificielle de permittivité géante proche (mais en dessous) du seuil de percolation dans les systèmes métal/diélectrique. Nous pourrions penser bénéficier de la combinaison de cet effet avec celui de la perméabilité propre aux collectifs de nanoparticules magnétiques. Mais ils sont antagonistes vis-à-vis du seuil de percolation puisque le premier siège avant (ou du moins très près) et le second en est très fortement éloigné car les propriétés magnétiques sont renforcées au seuil maximal de remplissage du composite. En somme, un film magnétique artificiel comme ceux développés dans cette étude est un système percolatif mauvais conducteur et non un diélectrique. Ils ne peuvent par conséquent pas cumuler forte perméabilité et forte permittivité, ce qui peut constituer une limite sévère à l'application aux antennes miniatures. Il n'y a *a priori* pas de compromis si ce n'est celui d'une permittivité géante et d'une perméabilité très diluée au voisinage du seuil de percolation.

2.3. Conclusions sur les propriétés électriques

La caractérisation des propriétés électriques en mesure directe par la méthode des 4 pointes et à partir de véhicules de tests intégrés de type « plaque » a permis de mettre en lumière deux aspects intéressants du comportement électrique des nanocomposites magnétiques préparés ici.

Le premier concerne le double caractère électrique des films : ohmique et tunnel, mis en évidence à partir des caractéristiques typiques I-V. A faible tension, le comportement est celui d'un très mauvais conducteur, ce qui satisfait au critère de « conduction macroscopique nulle » formulé au début. Le caractère ohmique est très vraisemblablement dû à l'agrégation résiduelle des nanoparticules et à des défauts de greffage du polymère P₁. A partir de certains seuils en tension (> 15 V), des chemins secondaires de conduction peuvent s'ouvrir, ce qui correspond au transport d'électrons par effet tunnel à travers le polymère, caractéristique connue des nanocomposites métal/polymère [96]. Il a également été démontré que l'étape de planarisation influait significativement sur le comportement électrique réduisant la partie ohmique, due à la présence de gros agglomérats, au profit de la partie tunnel, avec une meilleure dispersion de la charge dans le polymère.

Le deuxième aspect est l'identification d'un système percolatif de type « agrégé », représentatif des films produits ici. Ce comportement percolatif a été suggéré à partir de la loi de conductivité en puissance avec la fraction volumique en nanoparticules. Il correspond à celui d'une distribution non statistique de la phase conductrice dans une matrice diélectrique (après planarisation).

Ces résultats, certains inattendus comme l'impossibilité de mesurer une permittivité finie, confirment que le greffage d'une sur-coquille de polymère, doublé d'une encapsulation dans un second polymère, répond à l'objectif d'un matériau macroscopiquement « non conducteur » malgré une fabrication encore perfectible avec des défauts de réalisation comme une agglomération toujours persistante et un enrobage incomplet de certaines nanoparticules. Néanmoins, la compréhension électrique de ce type de nanocomposites est établie et les pistes d'améliorations identifiées.

3. La perméabilité

3.1. Un changement de paradigme

Le critère primordial de « non conductivité macroscopique » nous a conduits au choix d'un matériau ferromagnétique artificiel à base de nanocomposite métal/polymère. Le mot *artificiel* est déjà une différenciation en soi de la physique du solide. Ce choix implique plus en profondeur le changement de paradigme de la perméabilité magnétique. Nous sommes habitués à parler de perméabilité radiofréquence des matériaux magnétiques depuis plus de soixante-dix ans mais nous faisons toujours appel à l'électron pour l'expliquer. En effet, les propriétés radioélectriques des matériaux magnétiques doux (ferromagnétiques ou ferrimagnétiques) dépendent de la structure électronique et de l'énergie d'échange. En d'autres termes, la perméabilité magnétique existe parce qu'il y a couplage d'échange au cœur du matériau entre électrons itinérants. Ce couplage est de courte portée mais de par sa force élevée il assure les propriétés ferromagnétiques macroscopiques dans les matériaux cristallins grâce au couplage d'échange inter-granulaires. Dans un nanocomposite magnétique, les atomes sont remplacés par les nanoparticules et l'origine des ordres potentiellement ferromagnétiques ou ferrimagnétiques est de nature dipolaire. Le couplage dipolaire est de force modérée mais sa portée est grande, si bien qu'il permet d'établir le couplage d'un collectif de nanoparticules dans l'air ou dans une matrice non magnétique. L'énergie dipolaire E_d d'une particule est définie par [97] :

$$E_d \sim \frac{\mu_0 M_s^2}{4\pi d^3} \quad \text{Équation 5.11}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide, et d la distance entre deux dipôles (particules).

Ainsi, les particules magnétiques adoptent un comportement collectif lorsque les interactions dipolaires deviennent importantes. Il s'agit d'un phénomène longue portée qui peut facilement atteindre des centaines de nanomètres, notamment avec le cobalt. C'est la raison pour laquelle dès qu'une certaine valeur de x_v est atteinte – correspondant à un espacement de l'ordre de d , le comportement collectif est établi.

La dynamique de l'aimantation d'un assemblage de nanoparticules diffère substantiellement de celle des matériaux ou films poly ou nanocristallins où l'hypothèse d'un *macrospin* est couramment exploitée. Elle signifie que l'on peut assimiler les spins individuels du matériau à une composante d'aimantation uniaxiale et homogène. Cela est vrai dans l'état saturé par une source magnétique extérieure (aimants permanents ou électroaimants) et dans le cas d'un grand nombre de couches minces présentant spontanément une direction facile d'aimantation. Dans ce cas, le modèle le plus usité est celui de LLG (Landau–Lifshitz–Gilbert) [98] qui offre une vision Lorentzienne de la perméabilité complexe en fonction de la fréquence. Les états non saturés – cela concerne

principalement les ferrites – peuvent se traiter avec le modèle de Gélén [99] qui prend en compte les inhomogénéités de l'aimantation et une représentation simplifiée des domaines magnétiques. Des modèles plus récents sont spécifiques aux systèmes de nanoparticules [100, 101]. Notre travail n'a pas pour ambition de regarder les détails et d'établir la validité de ces modèles sur nos films de nanocomposites : cela sort du cadre et du temps qui nous étaient impartis.

L'objectif de cette section est d'établir les conditions de mesure adaptées à ces nouveaux films de nanocomposites et de valider la mesure de la perméabilité complexe sur une très large bande (0,1 à 26 GHz), dans un premier temps. Ensuite, nous nous intéresserons aux effets radioélectriques en bande étroite en exploitant des modes résonants de 1 à 24 GHz, qui sont le préalable à une future étude sur les antennes à nanocomposites. La première partie est donc dédiée à la caractérisation en monopole par la méthode de perturbation qui avait été préalablement étendue à 20 GHz dans la thèse de Kévin Garello [102]. Nous verrons que des caractéristiques propres aux films de nanocomposites ont demandé une certaine réadaptation de la technique. La seconde partie est consacrée à la fabrication de véhicules de test RF sur Kapton® intégrant, seulement pour la seconde fois, ce type de films et reposant sur le design de résonateurs coplanaires. L'effet combiné de la perméabilité et de la permittivité microondes sur la fréquence de résonance sera examiné et évalué, ce qui correspond à la limite que l'on a souhaité donner à cette étude. Ce travail expérimental de caractérisation radiofréquence a été effectué en collaboration avec Juvenal Alarcon Ramos, post doctorant au laboratoire, ayant une plus grande expérience de la mesure RF.

3.2. Propriétés radioélectriques des nanocomposites

Après avoir considéré la permittivité (bien qu'elle n'ait pas pu être déterminée en DC), en s'appuyant sur les Equations 5.8 et 5.9, la diminution de λ afin de miniaturiser l'antenne nécessite d'augmenter μ_{eff} , tout en visant un rapport μ_{eff}/ϵ_{eff} , sensiblement supérieur à 1. Nous allons tenter d'évaluer cet objectif par mesures RF. Stratégie similaire à la précédente, nous commençons par des mesures *ex-situ* et continuons avec des mesures *in-situ* à partir d'une nouvelle série de véhicules de tests, conçus ici pour la RF, dont le procédé de fabrication est innovant et sera détaillé.

Nous allons voir dans les paragraphes suivants les principaux aspects théoriques se cachant derrière la détermination des valeurs de la perméabilité et de la permittivité effective en fréquence des nanocomposites.

3.2.1. Rappels propres à la mesure RF

Les paramètres S (de l'anglais Scattering parameters), coefficients de réflexion et/ou de transmission sont couramment utilisés en RF pour décrire le comportement électrique de réseaux électriques linéaires en fonction des signaux d'entrée. Ces paramètres dépendent de la fréquence de mesure et peuvent être mesurés grâce à des analyseurs de réseaux (ou vector network analyser VNA). Ils sont généralement représentés sous forme matricielle. Les paramètres S_{ij} symbolisent un rapport entre les ondes de puissance transmises (a_i) et réfléchies (b_i) d'un système à n entrées. En pratique, nous nous intéresserons à des systèmes à une ou deux entrées (mesures 1 ou 2 ports) [102]. La Figure 5.68 représente de manière schématique la structure d'un quadripole.

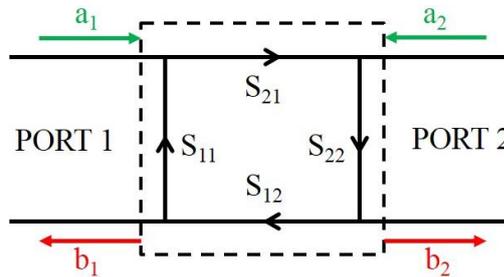


Figure 5.68 Schéma d'un quadripole

La matrice S s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad \text{Équation 5.12}$$

A partir des matrices chaînes on établit de façon connue l'impédance complexe du système, sa phase ou encore la constante de propagation. Le mode de propagation le plus simple et le plus utilisé est appelé mode transverse électromagnétique (TEM), où les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{H} , et le vecteur de propagation \mathbf{k} sont définis dans un repère orthogonal direct. Ce mode de propagation est donc unique ce qui présente deux avantages : d'une part, l'extraction des paramètres S est simplifiée, et d'autre part, il n'existe qu'un seul type d'excitation magnétique. La constante de propagation γ et l'impédance caractéristique Z_c s'écrivent alors simplement :

$$\gamma = 2\pi f \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \mu_{eff} \varepsilon_{eff}} = \frac{2\pi f}{c_0} \sqrt{\mu_{eff} \varepsilon_{eff}} \quad \text{Équation 5.13}$$

$$Z_c = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_{eff}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{eff}}} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_{eff}}{\varepsilon_{eff}}} \quad \text{Équation 5.14}$$

où Z_0 est l'impédance caractéristique du vide et ε_0 la permittivité du vide.

Nous utiliserons donc des lignes de transmission avec propagation TEM afin de faciliter l'extraction de la perméabilité et de la permittivité effective.

3.2.2. Perméabilité par la méthode « large bande » - Mesures *ex-situ*

3.2.2.1. Principe de la mesure

Afin d'évaluer le potentiel de performance des nanocomposites aux fréquences les plus élevées possibles, nous avons choisi de travailler sur une sélection précise d'échantillons. Elle est limitée dans chaque cas (Co/C ou Ni/C) aux films issus de la formulation avec $m_i = 500$ mg, qui est le meilleur compromis entre un taux de charge élevé et une distribution des particules dans le volume du film homogène (moins d'agrégation). Réduire le champ d'investigation à un petit nombre de films est critiquable en termes de portée de ce travail mais ce choix s'est imposé par défaut parce qu'il est au préalable indispensable de transférer les films du substrat d'origine en silicium (trop conducteur) sur un substrat diélectrique.

Nous devons également apporter un commentaire important justifiant de la difficulté de la caractérisation des nanocomposites et donc du nombre modéré d'échantillons mesurés et de résultats rapportés ici. La méthode par perturbation très précise utilisée ici suppose un état de référence non-magnétique de comparaison (même substrat, même contribution diélectrique du film). Cet état de référence est généralement obtenu par application d'un champ magnétique DC (« bias » en anglais) à condition que ce dernier soit assez élevé pour saturer magnétiquement l'échantillon. De plus, l'avantage est que ce dernier ne bouge pas à l'intérieur de la sonde puisqu'il s'agit du même échantillon que celui destiné à être mesuré. Le post-traitement utilise une modélisation théorique de la ligne à partir du modèle de Barry [98] qui prend en compte les gaps d'air pour plus d'exactitude. Le problème est que les électroaimants compatibles en taille et en perturbations électromagnétiques avec le banc de mesure ne permettent pas d'atteindre la saturation des films de nanocomposites qui nécessite plus de 3 kOe (cf. Chapitre 4). L'alternative a consisté à utiliser un échantillon physique de référence constitué de films issus de la formulation avec $m_i = 100$ mg – présentant le taux de charge le plus faible – pour minimiser la contribution magnétique ($\mu \sim 1$) tout en conservant au plus près la contribution diélectrique du substrat et de la matrice du nanocomposite (PS). Nous justifions l'utilisation d'un film dilué plutôt que celle d'un film de PS seul afin de garder un caractère approchant de type métal/polymère, par souci de cohérence. Ces films doivent donc subir le même procédé de transfert du silicium au substrat organique. Les procédés sont facilités avec le greffage du PS sur les nanoparticules, même à très faible taux de charge. Nous précisons que les premiers essais avec le substrat diélectrique seul (référence simplifiée) n'ont pas abouti à la précision voulue.

Par la suite, on utilisera la nomenclature suivante :

- La *référence* est l'échantillon de film issu de la formulation avec $m_i = 100$ mg
- L'*échantillon* est l'échantillon de film issu de la formulation avec $m_i = 500$ mg dont on souhaite déterminer les caractéristiques magnétiques

La caractérisation *ex-situ* en fréquence est réalisée en deux temps indépendants : une première mesure dite « basse fréquence » (BF) qui est réalisée sur la plage de fréquence 100 kHz – 100 MHz et une deuxième mesure dite « radiofréquence » (RF) sur la plage de fréquence 10 MHz – 20 GHz. Elle est réalisée à l'aide de macro-perméamètres. Les deux spectres – BF et RF – sont ensuite « raccordés » en se basant sur le niveau de perméabilité obtenu avec la mesure BF, dont l'extraction est directe et plus simple (différence d'impédance). Les trois paragraphes suivants détaillent brièvement le principe de mesure pour chacune des gammes fréquentielles.

3.2.2.2. Préparation des échantillons

Le mode préparatoire est le suivant. Plutôt que de réadapter les procédés de spin-coating et de planarisation à un substrat diélectrique d'une nature autre que le silicium (verre Corning, Kapton etc.), nous avons opté pour une solution entièrement originale. Il s'agit du transfert du film de nanocomposite sur un substrat diélectrique organique, tel que décrit dans le Chapitre 4.

Nous avons choisi ici un film de type polycarbonate pour une raison pratique. Il s'agit en effet du film membrane Obducat® déjà utilisé pour la planarisation. Au préalable nous avons pris soin de caractériser la permittivité et les pertes diélectriques de ce matériau, non répertorié comme substrat RF connu. Le résultat est visible sur la Figure 5.69b. Il s'agit d'une mesure standard sous pointes en ligne coplanaire directement imprimée par impression jet d'encre (Ag) sur le substrat (a).

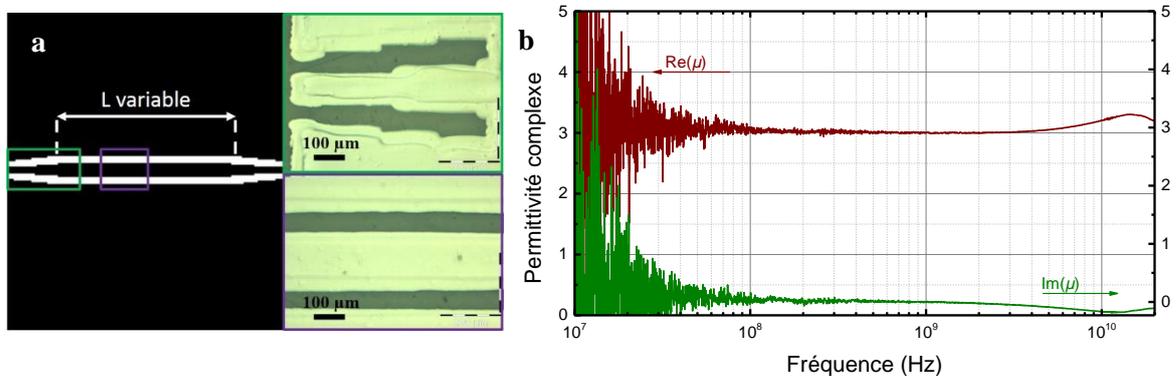


Figure 5.69 Motif et images d'une ligne coplanaire sur Obducat (a) et spectre de permittivité correspondant (b)

Les valeurs de ϵ et $\tan \delta$ dans la bande observée témoignent d'un très bon matériau diélectrique à permittivité modérée (3) et à faibles pertes (10^{-2} – 10^{-3}), ce qui valide son utilisation ici. L'utilisation d'un tel substrat semble cependant limitée à partir de fréquences supérieures à 10 GHz. C'est la raison pour laquelle, plus tard, nous utiliserons le Kapton® comme substrat plus standard, pour la réalisation des véhicules de test intégrés. Cela aurait été possible ici mais aurait doublé le nombre d'opérations et de temps de préparation. Nous nous sommes arrêtés à l'étape intermédiaire de transfert sur la membrane. Néanmoins, la mise au point, la maîtrise et la reproductibilité de ce tout

nouveau procédé ont été coûteuses en temps, d'où une sélection d'échantillons. Plus de détails et d'explications seront donnés au paragraphe consacré aux véhicules de tests RF (paragraphe 3.2.3.3).

Les échantillons sont ensuite découpés au format carré de 4 x 4 mm² qui sont les dimensions fixées pour le VSM et pour le banc de mesure RF (voir Figure 5.70). Enfin, afin d'augmenter le volume de matériau magnétique et donc le rapport signal/bruit, plusieurs morceaux de 4 x 4 mm² d'un même échantillon ont été empilés les uns sur les autres (par exemple 6 ou 8 morceaux).

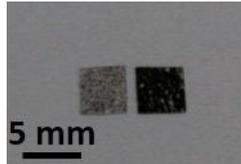


Figure 5.70 Photo d'échantillons préparés pour les mesures ex-situ : référence ($m_i = 100$ mg) et nanocomposite de Co/C ($m_i = 500$ mg)

3.2.2.3. Mesures en BF

La caractérisation basse fréquence est réalisée à l'aide de la technique de perturbation d'un solénoïde. Elle est utilisée ici afin d'évaluer la perméabilité intrinsèque (ou initiale) μ_{DC} du film de nanocomposite sans approximation : c'est une mesure absolue. Elle servira plus tard d'étalonnage à la mesure RF qui, elle, est relative, à défaut de modèle numérique décrivant la perméabilité complexe d'un tel milieu habituellement intégré (LLG) au post-traitement pour établir les valeurs absolues des parties réelles et imaginaires de la perméabilité microonde μ' et μ'' . Le macro-perméamètre utilisé est constitué d'un solénoïde et d'un analyseur d'impédance Agilent 4294A. Une photo du solénoïde utilisé est présentée dans la Figure 5.71 dont les dimensions sont les suivantes : 12 x 6,5 x 1 mm³.

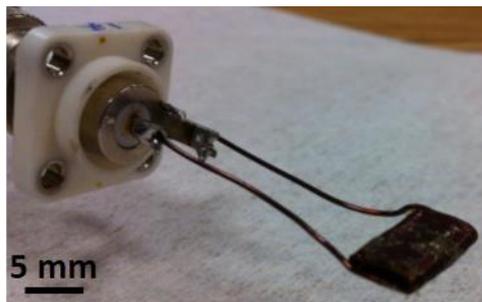


Figure 5.71 Photo du solénoïde utilisé

Afin de pouvoir extraire la perméabilité, deux configurations de mesure sont nécessaires :

- Solénoïde avec la référence

Elle permet de s'affranchir du comportement électrique à l'intérieur du solénoïde, c'est-à-dire des effets capacitifs à l'intérieur du solénoïde produits principalement par le substrat.

- Solénoïde avec l'échantillon

Elle prend en compte l'effet magnétique du matériau ainsi que l'effet capacitif du substrat.

Ces deux mesures complémentaires permettent de déterminer la perméabilité relative absolue des nanocomposites par la méthode de différence d'impédances décrite dans [103]. On obtient alors :

$$\mu = 1 + \frac{1}{\mu_0 n^2 V} \frac{Im(\Delta Z)}{\omega} - j \frac{1}{\mu_0 n^2 V} \frac{Re(\Delta Z)}{\omega} \quad \text{Équation 5.15}$$

où n est la densité linéique de spires, V le potentiel et ω la pulsation.

3.2.2.4. Mesures en RF

La mesure *ex-situ* en RF est basée sur la méthode de perméamétrie large bande qui a été d'abord modifiée et décrite dans [102] et réadaptée dans le cadre de cette thèse. Le perméamètre RF utilisé est constitué d'une monospire couplée à un analyseur vectoriel de réseau (VNA) Agilent N5222A. La monospire est une ligne de transmission de type micro-ruban court-circuitée à propagation transverse électromagnétique. La source hyperfréquence du VNA émet une onde vers le système de mesure et reçoit l'onde réfléchie. Des photos et une représentation schématique de la monospire utilisée sont présentées sur la Figure 5.72.

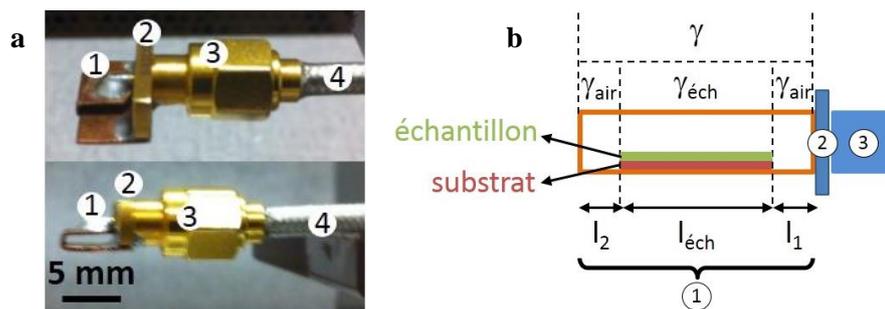


Figure 5.72 Photos (a) et représentation schématique (b) de la monospire (1 : monospire, 2 : plan de référence, 3 : connecteur SMA, 4 : câble SMA)

Ses dimensions sont les suivantes : $5,5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. La monospire est connectée au câble RF provenant du VNA par l'intermédiaire d'une transition de type SMA à laquelle elle est soudée. Dans cette configuration, la ligne de transmission micro-ruban est divisée en trois portions de longueurs l_1 , $l_{éch}$ et l_2 (avec $l_1 + l_2 = l_{air}$, et $l_{air} + l_{éch} = l$). La propagation d'une onde dans les portions l_1 et l_2 correspond à la propagation d'une onde dans l'air tandis que la portion $l_{éch}$ correspond à la

propagation de l'onde dans un milieu contenant l'échantillon (ainsi que le substrat et l'air au-dessus).

En considérant γ la constante de propagation effective du système, on a alors la relation [89] :

$$\gamma l = \gamma_{air} l_1 + \gamma_{éch} l_{éch} + \gamma_{air} l_2 = \gamma_{air} l_{air} + \gamma_{éch} l_{éch} \quad \text{Équation 5.16}$$

Nous avons modifié la procédure décrite dans [102] car l'étape de saturation n'est possible qu'avec des matériaux possédant de faibles champs d'anisotropie. Elle est donc remplacée par celle de la mesure de la *référence*. La perméabilité s'extrait à partir de trois configurations de mesure :

- Monospire à vide

Elle permet la détermination de la permittivité effective du milieu à l'intérieur de la monospire ε_{eff}^{air} .

$$\varepsilon_{eff}^{air} = \left(\frac{c_0 \ln(-S_{11}^{air})}{i2\pi f 2l_{air}} \right)^2 \quad \text{Équation 5.17}$$

- Monospire avec la référence

Elle permet la détermination de la permittivité effective du substrat diélectrique et de la *référence* (principalement le PS) $\varepsilon_{eff}^{réf}$ puisque l'on considère dans ce cas que $\mu_{eff}^{réf} \sim 1$ étant donné le taux de dilution important de l'échantillon composite de *référence*.

$$\varepsilon_{eff}^{réf} = \left(\frac{c_0 \ln(-S_{11}^{réf})}{i2\pi f 2l_{éch}} + \frac{l_{air}}{l_{éch}} \sqrt{\varepsilon_{eff}^{air}} \right)^2 \quad \text{Équation 5.18}$$

- Monospire avec l'échantillon

Elle permet la détermination de la perméabilité effective du matériau magnétique étudié μ_{eff}^{mag} à partir des paramètres précédemment calculés.

$$\mu_{eff}^{mag} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{eff}^{réf}}} \left(\frac{c_0 \ln(-S_{11}^{mag})}{i2\pi f 2l_{éch}} + \frac{l_{air}}{l_{éch}} \sqrt{\varepsilon_{eff}^{air} \mu_{eff}^{air}} \right)^2 - \mu_{eff}^{air} \quad \text{Équation 5.19}$$

Enfin, μ_r peut en principe être calculé à partir de μ_{eff}^{mag} en prenant en compte le facteur de remplissage K' de la monospire de hauteur h et le volume V_{film} du film.

$$\mu_r = \mu_{eff}^{mag} \frac{K' h}{V_{film}} \quad \text{Équation 5.20}$$

Cependant, ce calcul est rapidement entâché d'erreurs pour de faibles valeurs de μ_{eff}^{mag} , ce qui est le cas ici, à cause d'imprécisions sur les autres termes. C'est pour cette raison que nous avons choisi de doubler cette mesure par celle en BF qui donne une valeur absolue de μ_r plus réaliste, à partir de laquelle on peut corriger ou étalonner le résultat de la mesure RF.

3.2.2.5. Résultats expérimentaux

Comme évoqué dans la partie introductive (paragraphe 3.2.2.3), on effectue le raccordement des mesures en BF et en RF. La mesure BF étant absolue et plus fiable (car moins sensible aux influences des câbles de la connectique et du bruit en hautes fréquences), elle sert de référence pour étalonner celle en RF. Ainsi, les deux spectres peuvent être tracés dans un même graphe présentant toute la gamme de fréquence étudiée. Cependant les fréquences « extrêmes » conduisant à un bruit non négligeable, seule la gamme 10 MHz – 10 GHz est reportée. Au préalable les courbes expérimentales sont lissées mathématiquement au cas par cas pour éliminer les bruits de mesure systématiques et erratiques (bruit blanc, perturbations électromagnétiques, câblage, connectique, calibration VNA).

Les résultats concernant les nanocomposites Co/C//P₁/P₂ et Ni/C//P₁/P₂ (*i.e.* la partie réelle $Re(\mu) = \mu'$ et la partie imaginaire $Im(\mu) = \mu''$ de la perméabilité complexe) sont présentés dans la Figure 5.73a&b. Dans le cas des nanocomposites à base de cobalt, trois spectres sont représentés : l'un correspondant à un échantillon de la série A à $x_v = 19,3\%$ (trait plein) et deux correspondant à des échantillons de la série B à $x_v \sim 20\%$ (trait pointillé). Dans le cas des nanocomposites à base de nickel, deux spectres sont représentés : l'un correspondant à un échantillon de la série A à $x_v = 17,2\%$ (trait plein) et l'autre correspondant à un échantillon de la série B à $x_v \sim 18,2\%$ (trait pointillé).

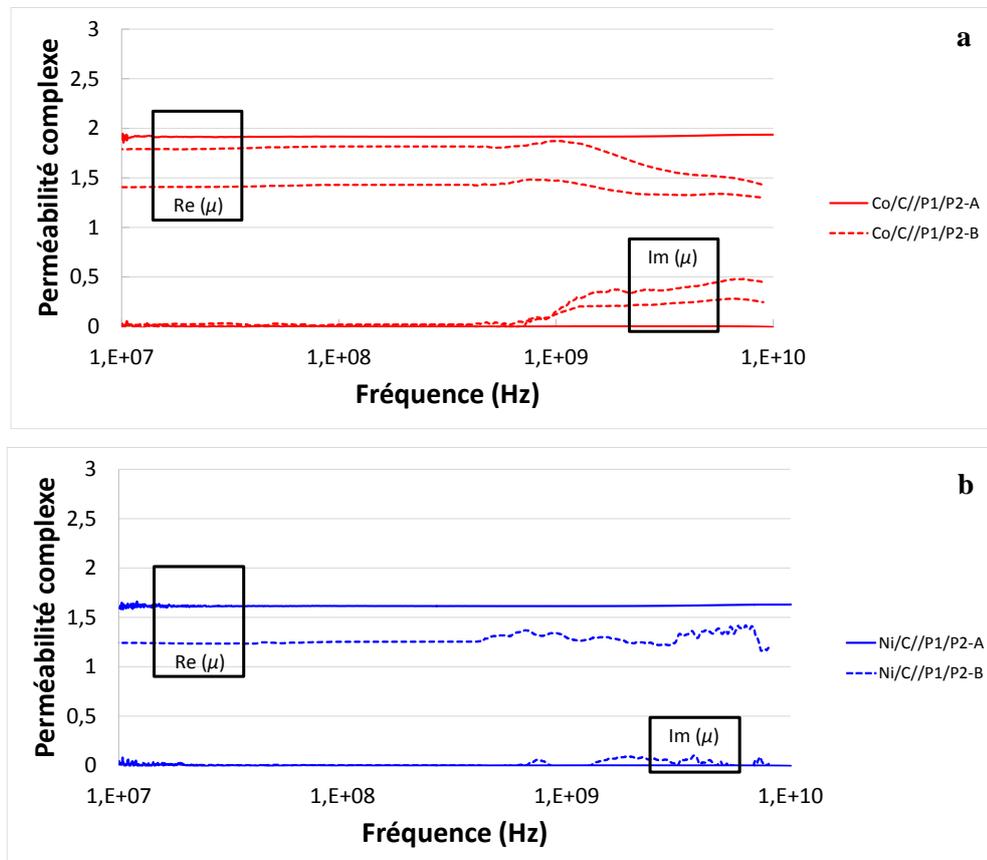


Figure 5.73 Perméabilité en fonction de la fréquence mesurée sur trois échantillons de Co/C//P₁/P₂ (a) et deux échantillons de Ni/C//P₁/P₂ (b)

Considérons tout d'abord μ_{DC} . La mesure BF est destinée à évaluer avec précision cette grandeur. La plage de mesure accessible s'étend de 100 kHz – 100 MHz. En raison d'un bruit élevé aux deux extrémités de cette bande (< 1 MHz et > 100 MHz), la partie du spectre exploitable avec nos échantillons est limitée à 10 MHz – 100 MHz. C'est là que l'erreur de mesure est la plus faible, 1 %. Ainsi, pour les films à base de cobalt (a), μ_{DC} est établie à 1,9 pour l'échantillon de la série A et à 1,8 et 1,4 pour les échantillons de la série B, respectivement. Concernant les films à base de nickel, on obtient deux valeurs représentatives de μ_{DC} avec 1,5 pour les échantillons de la série A et 1,25 pour les échantillons de la série B. Les échantillons de la série B conduisent à des valeurs de μ_{DC} sensiblement plus faibles que ceux de la série A, ce qui peut être imputable à une variation systématique de l'épaisseur réelle et/ou du taux de charge effectif avec la nature du solvant (chloroforme plus volatil pour la série A et anisole pour la série B).

Ces valeurs sont en apparence modérées. Pour en avoir une meilleure appréciation, on peut se retourner vers les relations fondamentales du magnétisme mais il est au préalable important de rappeler les fondamentaux théoriques de la perméabilité effective dans un milieu composite (Effective Medium Theory, EMT). En effet, la perméabilité initiale (ou μ_{DC}) d'un composite bi-phasique constitué d'une phase magnétique (ici les nanoparticules NP) dispersée dans une seconde phase non magnétique (ici la matrice polymère) peut se réécrire d'après [104] :

$$\mu_{DC} = \frac{1+2x_v \frac{\mu_{DC}^{NP}-1}{\mu_{DC}^{NP}+2}}{1-x_v \frac{\mu_{DC}^{NP}-1}{\mu_{DC}^{NP}+2}} \quad \text{Équation 5.21}$$

où μ_{DC}^{NP} représente la perméabilité initiale intrinsèque de la phase magnétique. Cette dernière peut s'évaluer à partir de la relation suivante :

$$\mu_{dc}^{NP} = 1 + \frac{M_s^{NP}}{H_k^{NC}} \quad \text{Équation 5.22}$$

en considérant l'aimantation à saturation de la phase magnétique M_s^{NP} (ici celle des nanoparticules de Co/C ou Ni/C) et le champ d'anisotropie effectif de cette phase, c'est-à-dire représentatif du collectif de particules (couplées dipolairement), autrement dit ici H_k^{NC} . Les données de calcul et les résultats sont présentés dans le Tableau 5.9 pour les deux films de nanocomposites de la série A :

Tableau 5.9 Valeurs caractéristiques pour les deux nanocomposites de la série A

	x_v (%)	M_s^{NP} (T)	H_k^{NC} (Oe)	μ_{DC}^{NP}	μ_{DC}^{EMT}	μ_{DC}^{exp}
Co/C//P₁/P₂-A	19,3	1,8	840	22	1,61	1,9
Ni/C//P₁/P₂-A	17,2	0,6	200	31	1,56	1,5

Les valeurs théoriques de μ_{DC}^{EMT} sont en bon accord avec les valeurs expérimentales extraites de la mesure. Ces dernières témoignent donc de l'effet non explicite de la dilution de la perméabilité de la phase magnétique au sein du nanocomposite. La dépendance avec le taux de charge n'est pas linéaire et sa variation est grande dans la plage intermédiaire considérée ici. Ainsi l'échantillon de nickel qui bénéficie d'un rapport intrinsèque M_s/H_k plus favorable (+ 40%) passe derrière celui de cobalt alors que les taux de charges ne diffèrent que de + 12 % en volume.

Considérons maintenant μ_{eff} à plus haute fréquence. La gamme 100 MHz – 300 MHz (qui correspond au début du spectre RF) est en général fortement bruitée. Ceci est dû au fait que la configuration de mesure RF (*i.e.* utilisant la monopole couplée au VNA) est peu adaptée à cette gamme de fréquence. Nous tenons à préciser que cette partie fait l'objet d'un lissage important et d'une moyenne mobile élevée pour ne pas nuire à la visualisation globale des spectres après raccordement. La suite du spectre est nettement plus propre et permet d'apprécier pleinement l'évolution du comportement de la perméabilité jusqu'à environ 20 GHz. Le comportement général s'avère exceptionnellement non dispersif. Aucun signe de résonance magnétique n'est décelable. Ainsi, nous sommes en mesure de dire que μ' reste particulièrement stable pour les deux échantillons de la série A et diminue légèrement pour ceux de la série B à partir de 1 GHz, d'environ 20%. Ce constat est à mettre au crédit de l'effet du solvant comme pour μ_{DC} .

Regardons maintenant les pertes magnétiques μ'' . Les deux types de composites présentent premièrement des valeurs de pertes particulièrement faibles, de l'ordre de $\sim 10^{-3}$. Elles restent exceptionnellement stables dans le cas du nanocomposite à base de cobalt de la série A, jusqu'à plus de 10 GHz. La mesure a été poussée jusqu'à 20 GHz, confirmant grossièrement cette tendance, mais les spectres sont peu exploitables en raison de corrections imparfaites et d'un rapport signal sur bruit dégradé à ces fréquences. Nous pouvons néanmoins confirmer sur la partie imaginaire qu'il n'existe pas de pic de pertes formellement identifiable à la résonance magnétique, ce qui constitue un résultat inattendu et remarquable.

En revanche, on assiste à une augmentation, significative mais modérée, des pertes à partir de 1 GHz pour les échantillons de la série B (cobalt et nickel). L'augmentation des pertes dans cet intervalle de fréquence est très probablement d'origine purement électromagnétique (CF), étant donné que l'on n'a pas décelé de variations significatives de la fréquence identifiable avec l'application d'un champ de « bias ». Cette hypothèse est difficilement vérifiable avec un modèle électromagnétique en raison de l'hétérogénéité du milieu composite. Cependant, on peut se rapprocher des résultats des travaux expérimentaux et théoriques de [79, 93] qui concluent à la formation de courants induits y compris dans des nanocomposites métal/diélectrique lorsqu'une dimension représentative de la charge métallique (nanofils ou nanoparticules) excède environ 100 nm. En conséquence, nous pensons que la génération de pertes électromagnétiques est directement liée à la présence d'agrégats

conducteurs, ou du moins partiellement conducteurs, en lien avec les conclusions sur la percolation électrique décrites dans le paragraphe 2.3. La présence de nombreux clusters, d'une taille indicative de 100 nm, dans ces échantillons implique la possibilité de propagation de micro ou nano-courants induits et peut donc expliquer l'augmentation des pertes électromagnétiques. Ceci n'est pas formellement confirmé. Comme on n'observe pas ce phénomène chez le nanocomposite de cobalt de la série A, on peut légitimement supposer que la dispersion des nanoparticules y est significativement meilleure, ou également que le greffage du polymère d'enrobage P₁ qui fait office d'isolation électrique a été plus efficace, que dans ceux de la série B, et que les clusters sont absents ou en faible nombre.

Revenons un instant sur l'absence de résonance magnétique. Il est difficile ici d'étayer d'avantage cette partie, comme pour μ_{DC} , par des considérations théoriques simples. En effet, si l'on rappelle ci-dessous les principales équations utilisées pour décrire la fréquence de résonance des matériaux magnétiques (Kittel Equation 5.23, Snoek Equation 5.24) et modèle de la particule sphérique (Equation 5.25), aucune ne donne ici de résultats probants.

$$f_{rés} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H_k(M_s + H_k)} \quad \text{Équation 5.23}$$

$$f_{rés} = \frac{2}{3} \gamma \frac{M_s}{\mu - 1} \quad \text{Équation 5.24}$$

$$f_{rés} = \gamma H_k \quad \text{Équation 5.25}$$

où γ est le facteur gyromagnétique (3 MHz/Oe).

Nous pouvons expliquer cette divergence par le fait que l'écart à l'hypothèse d'une aimantation homogène et soumise à une précession uniforme qui conditionne la validité de ces équations est ici trop grand. En effet, on peut aisément comprendre que la dynamique d'aimantation de type de nanocomposites, qui est dominée par les couplages interdipolaires et le siège probable de fortes inhomogénéités spatiales d'aimantation, relève d'une approche théorique hautement plus complexe qui n'a pas lieu d'être explicitée ici [105].

Nous pouvons conclure que la méthode *ex-situ* a requis des conditions de mesure anormalement exigeantes mais a permis une évaluation expérimentale fiable des parties réelles et imaginaires de la perméabilité d'une sélection représentative de films de nanocomposites de cobalt et de nickel, en concordance avec deux techniques de mesure. L'interprétation théorique des phénomènes observés reste à faire, par exemple en s'appuyant sur [93]. Le modèle de la monospire à très haute fréquence (> 10 GHz) reste perfectible et critiquable parce qu'elle ne peut plus être considérée comme un court-circuit parfait (des modes de rayonnement apparaissent). On s'écarte dès lors de l'hypothèse d'une excitation TEM. De plus, le comportement du substrat diélectrique exotique utilisé ici n'est pas bien

adapté aux hautes fréquences (> 10 GHz). C'est la raison pour laquelle nous nous sommes donnés pour objectif ambitieux d'intégrer des films de nanocomposite sur Obducat® ou Kapton® avec des véhicules de tests coplanaires conçus pour les très hautes fréquences.

3.2.3. Grandeurs effectives par la méthode « résonante » - Mesures *in-situ*

3.2.3.1. Introduction

Comme on l'a rappelé, la technique de caractérisation large bande avec des lignes coplanaires sous-longueur d'onde (par exemple $\lambda/10$) est la plus usitée pour déterminer μ_{eff} et ϵ_{eff} à partir de la constante de propagation γ_m . Elle requiert une mesure en réflexion et transmission qui nécessite l'accès aux deux ports (terminaisons de la ligne).

Dans cette section, nous allons choisir une autre approche et utiliser les propriétés d'ondes stationnaires qui siègent autour des fréquences caractéristiques qui correspondent à des sous-multiples entiers de la longueur d'onde (λ/n avec n entier). On parle de fréquences de résonance dimensionnelles. Les véhicules de tests coplanaires choisis sont des lignes quart d'onde ($\lambda/4$) court-circuitées. Ce choix est motivé pour des raisons pratiques. La compacité de ces structures fait qu'elles peuvent contenir nos substrats d'étude, tout en permettant d'explorer des fréquences relativement basses. Par exemple, à 1 GHz la longueur d'onde dans l'air est de 30 cm, et la longueur d'une ligne $\lambda/4$ est réduite à 7,5 cm. A 18 GHz sa longueur chute à 4 mm pour une longueur d'onde dans l'air de 1,6 cm. Ainsi nous allons pouvoir utiliser un jeu de lignes quart d'onde (voir Figure 5.74) couvrant la plage 1 - 24 GHz, faisant de la méthode *in-situ* une mesure complémentaire de celle de la méthode *ex-situ*.

Une ligne quart d'onde court-circuitée est équivalente à un circuit résonant LC de type parallèle. Un tel circuit est caractérisé par une impédance infinie à la résonance, et se comporte comme une inductance avant celle-ci et comme une capacité après. A la résonance, l'onde est déphasée de 90° . En circuit-ouvert, le comportement d'une telle ligne serait inversé, l'impédance est nulle à la résonance et le déphasage est de 180° . C'est donc un système résonant simple d'exploitation.

Comme nous avons recours aux mesures sous pointes, la configuration 2 ports nécessiterait des accès à chaque bout de ligne. C'est une contrainte technologique de plus puisque si l'on imagine que les plots d'entrée (port 1) peuvent être alignés sur un bord du wafer (« zone d'exclusion ») les plots de sortie (port 2) seront positionnés à l'intérieur même de la zone de procédés et devront par conséquent être protégés et ouverts par la suite. L'avantage de lignes $\lambda/4$ court-circuitées est de ne nécessiter qu'un seul port de mesure. L'intégration technologique en est simplifiée mais l'interprétation des

mesures se bornera à une analyse des parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe (Z_m en Ω) parce que la constante de propagation n'est pas directement accessible.

Le spectre d'impédance d'un résonateur LC s'analyse à travers deux caractéristiques simples qui sont sa fréquence de résonance $f_{rés}$ et sa bande passante BW – les notions de puissance réactive et de facteur de qualité Q ne seront pas abordées ici. A partir de l'Equation 5.26, on voit qu'en inversant le carré de $f_{rés}$ on a accès au produit $\mu_{eff}\epsilon_{eff}$.

$$f_{rés} = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \propto \frac{1}{\sqrt{\mu_{eff}\epsilon_{eff}}} \quad \text{Équation 5.26}$$

La bande passante est déterminée à partir de la pleine largeur à mi-hauteur du pic de résonance (full width at half maximum, FWHM). Il n'y a pas d'expression littérale immédiate. On renverra le lecteur vers [7, 106] qui traitent du problème de la bande passante pour des antennes avec matériaux magnéto-diélectriques. Il est établi que le carré de BW augmente le rapport $\frac{\mu_{eff}}{\epsilon_{eff}}$.

3.2.3.2. Optimisation de la géométrie des lignes résonantes quart d'ondes

Les lignes résonantes quart d'ondes ont tout d'abord été simulées sur le logiciel HFSS en utilisant la méthode des éléments finis, afin de prendre en compte la permittivité du substrat (on prendra $\epsilon \sim 3$ pour Obducat® et Kapton®) ainsi que les bornes technologiques liées à la technique de fabrication (l'impression jet d'encre, voir paragraphe suivant). Sept résonateurs ont été étudiés (de R1 à R24). Ils sont schématiquement représentés dans la Figure 5.74, où sont également répertoriées les longueurs électriques simulées L , ainsi que leur fréquence de résonance théorique $f_{rés,theo}$ choisies.

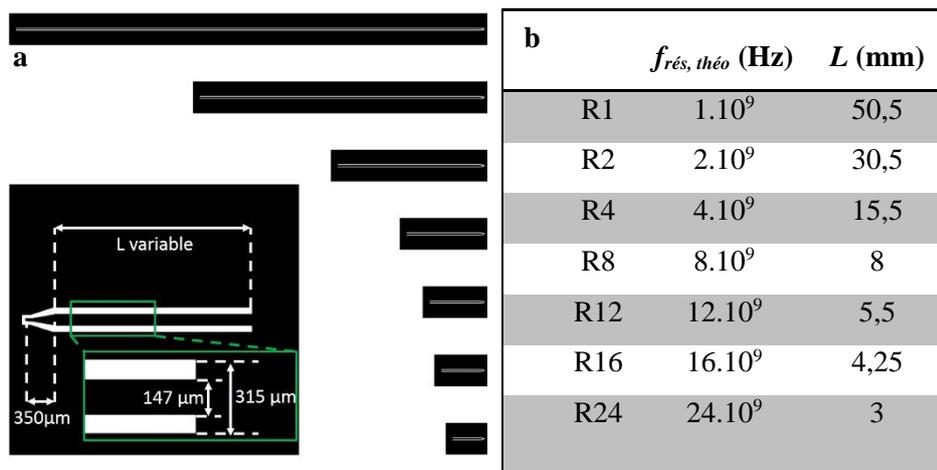


Figure 5.74 Motifs (a) et caractéristiques (b) des résonateurs

3.2.3.3. Préparation de véhicules de tests – impression jet d'encre

De la même manière que pour les mesures *ex-situ*, nous avons choisi dans chaque cas (Co/C ou Ni/C) de se limiter au film issu de la formulation avec $m_i = 500$ mg. L'idée générale est une caractérisation RF plus intime des films de nanocomposites grâce à des structures métalliques coplanaires directement en contact avec le matériau.

➤ Impression directe sur nanocomposites (cf. Figure 5.75)

La stratégie adoptée pour réaliser ces structures a été le dépôt par impression jet d'encre directement sur les films de nanocomposites, préalablement transférés sur Obducat®, tel qu'évoqué plus haut. Le même substrat est choisi pour la *référence*. La première étape consiste donc à réaliser le dessin des motifs à imprimer. Il est effectué sur Photoshop. La deuxième étape consiste en l'impression proprement dite. La troisième étape, enfin, consiste en un traitement post-impression de l'encre. Après vérification de la continuité et de la conductivité du dépôt métallique, les mesures RF sont réalisées comme décrit plus tard.

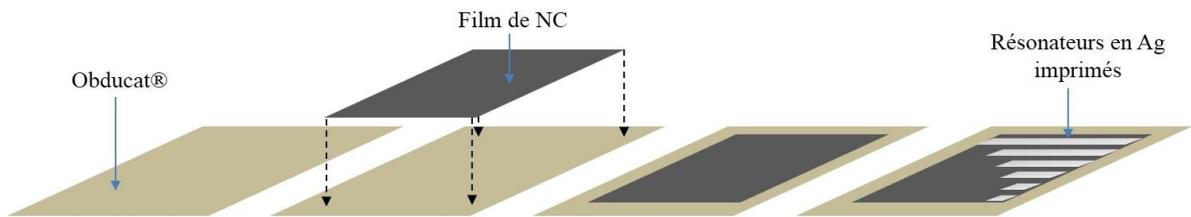


Figure 5.75 Stratégie n°1 de réalisation des véhicules de tests par transfert du film de nanocomposite et impression jet d'encre des structures de test

Nous rappelons ici le principe de l'impression jet d'encre. De façon générale, l'impression requiert deux étapes indispensables :

- Le dépôt sous forme de film humide : l'impression proprement dite,
- Le traitement post-impression permettant l'obtention d'une couche fonctionnelle (*i.e.* conductrice dans notre cas) : recuit thermique, IR, UV, frittage etc.

L'impression jet d'encre est une technique d'impression qui consiste en l'éjection à partir d'une chambre de gouttes d'encre de volume contrôlé à travers une buse. Les gouttes d'encre, qui se déplacent à une vitesse pouvant atteindre plusieurs mètres par seconde, atteignent le substrat (*i.e.* la zone d'impression) à des positions ciblées, définies par un fichier numérique (le motif dessiné), dans le but d'obtenir un dépôt structuré. Ce procédé d'impression peut utiliser la technique du jet en continu ou du jet à la demande. Dans la technique du jet en continu, les gouttes d'encre sont continuellement éjectées à haute fréquence (50 – 175 kHz) de la tête d'impression et sont

éventuellement déviées *via* un champ électrostatique soit pour atteindre sélectivement la zone d'impression soit pour être recyclées. Le jet en continu est bien adapté pour les distances tête d'impression – zone d'impression importantes et pour les encres dont le solvant est volatil. Il permet en outre d'éviter le bouchage des buses. En revanche, la qualité d'impression est médiocre et l'encre doit nécessairement pouvoir être activée électriquement. Dans la technique du jet à la demande, seules les gouttes nécessaires à l'impression sont créées puis éjectées pour atteindre la zone d'impression. Le jet à la demande ne nécessite donc pas le système complexe de déflexion et est donc moins contraignant quant à la nature du solvant. Il existe plusieurs moyens pour générer l'éjection des gouttes dont les plus populaires sont l'actionneur thermique et l'actionneur piézoélectrique. Dans le cadre de cette thèse, c'est une imprimante « jet à la demande » Dimatix DMP2831 à tête d'impression piézoélectrique qui a été utilisée.

Dans un premier temps, des tests rapides d'impression à partir d'un premier motif test ont été réalisés en deux étapes (contours du motif puis remplissage) sur des films de nanocomposites de cobalt et de nickel (Figure 5.76). Le motif test présenté correspond seulement aux contours de la structure. Dans le cas du nanocomposite de Ni (a), on constate que le design du motif et notamment le gap sont respectés, malgré un aspect « rugueux » et une définition des limites de motifs peu linéaire. Dans le cas du nanocomposite de Co (c), les résultats sont beaucoup plus contrastés. En effet, l'étape d'impression des contours a été tellement peu concluante que le remplissage n'a pas pu être réalisé. L'encre utilisée semble démouiller et avoir moins d'adhérence sur les nanocomposites de Co, comparés aux nanocomposites de Ni. Cet exemple montre que dans notre cas, la nature des nanoparticules semble influencer le comportement de l'encre sur le film nanocomposite.

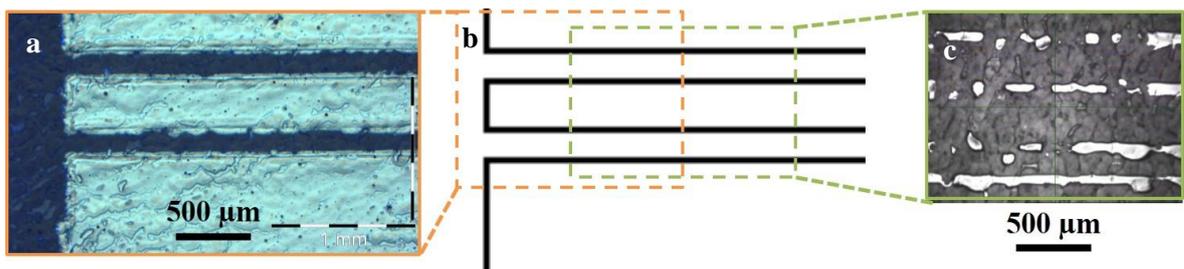


Figure 5.76 Motif de test designé sur Photoshop® (b), après impression sur Ni/C//P₁/P₂-B3 (a) et sur Co/C//P₁/P₂-B3 (c)

Les paramètres régissant l'impression jet d'encre sont les caractéristiques de l'encre (viscosité et tension de surface) et celles de la zone d'impression, ici la surface des nanocomposites (énergie de surface). Dans le cas présent, pour des raisons de disponibilité immédiate, l'encre utilisée est une encre d'argent en solvant éthanol / éthylène glycol dont les caractéristiques physico-chimiques sont très bien décrites dans la thèse de D. Sette [107]. Enfin, le paramètre restant sur lequel il est possible de jouer concerne donc les caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes de la zone d'impression, ce

qui est déterminant pour obtenir la résolution souhaitée des motifs (typiquement la plus petite dimension est de 100 à 75 μm).

En effet, l'énergie de surface d'un matériau correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons intermoléculaires lors de la création d'une surface. Elle est quantifiable à partir de mesures d'angles de contact avec des liquides connus (cf. Figure 5.77) [108]. Dans le cas de l'eau, si $\theta < 90^\circ$, la surface de la zone d'impression est dite hydrophile ; si $\theta > 90^\circ$, elle est dite hydrophobe.

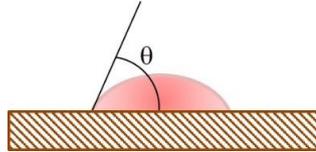


Figure 5.77 Angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface solide idéale

Les propriétés de surface des nanocomposites magnétiques n'étant pas connues, l'évaluation de leur caractère hydrophile ou hydrophobe a été envisagée. Pour cela, des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur un certain nombre de substrats : Si/SiO₂ vierge, nanocomposite Co/C//P₁/P₂-B3 spin-coaté puis planarisé sur Si/SiO₂ avant et après avoir subi un traitement UV-O₃ ou un traitement SF₆ et sont présentées dans la Figure 5.78. Trois liquides ont été utilisés pour la détermination de l'angle de goutte : de l'eau, de l'éthylène glycol (EG) et du diiodométhane ce qui permet de remonter à l'énergie de surface. La valeur de l'angle de goutte formée par chacun de ces trois liquides a été mesurée à l'aide d'un DSA400 de Krüss.

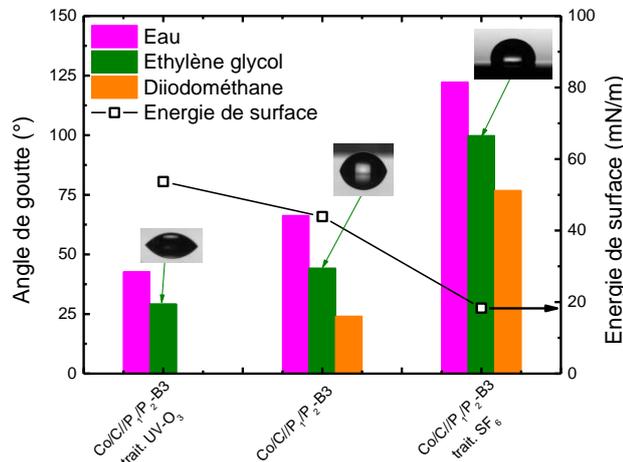


Figure 5.78 Valeurs d'angle de goutte et d'énergie de surface pour un film de nanocomposite de Co/C//P₁/P₂-B3 traité UV-O₃, non traité, et traité SF₆

L'ordre dans lequel ont été placés les résultats a été choisi pour une lecture plus aisée. Le film de nanocomposite qui n'a subi aucun traitement présente des résultats intermédiaires – 44,2° (EG) – par rapport aux films ayant subi des traitements de surface. Après traitement UV-O₃ (traitement hydrophile), l'angle de contact est plus faible – 29,2° (EG) – tandis qu'après traitement SF₆

(traitement hydrophobe), l'angle de contact est plus élevé – $99,8^\circ$ (EG). Un wafer vierge (non montré dans le graphe) présente une énergie de surface assez élevée et un angle de contact faible – $15,3^\circ$ (EG). De manière générale, l'énergie de surface plus élevée observée pour le nanocomposite comparée au SiO_2 peut s'expliquer par la nature organique du composite (matrice en polystyrène) qui rend la surface globalement plus hydrophobe. A titre de comparaison, la membrane Obducat®, également étudiée mais dont les résultats ne sont pas présentés ici, est moins hydrophile que le Si/SiO₂ vierge – $29,6^\circ$ (EG) – et moins hydrophobe que les nanocomposites après traitement SF₆ – $99,8^\circ$ (EG). Les résultats pour le Kapton® (non présentés ici) sont assez proches de ceux de l'Obducat® traité hydrophobe.

En tenant compte de la nature de l'encre utilisée (solvant éthanol / éthylène glycol), la détermination du caractère hydrophile / hydrophobe des zones à imprimer permet d'anticiper et/ou d'expliquer la qualité de mouillabilité et d'adhésion de l'encre sur les substrats. Une surface possédant une énergie de surface faible aura beaucoup d'affinité avec l'encre utilisée ici et aura tendance à conduire au sur-étalement de l'encre (avec phénomène de « bavure ») tandis que l'inverse conduira à « l'immobilisation » de l'encre sur le substrat sans étalement subsidiaire. Cet aspect sera détaillé dans le paragraphe suivant.

Un motif de test *dimensionnel* a été dessiné et imprimé sur des nanocomposites Co/C//P₁/P₂-B3 transférés sur Obducat® (selon le procédé décrit dans le Chapitre 4), après traitement SF₆ ou UV-O₃ (Figure 5.79). Ce motif correspond en fait au contour d'un motif de ligne coplanaire non présenté ici. On rappelle que le traitement SF₆ est hydrophobe et le traitement UV-O₃ est hydrophile. En comparant les clichés b et c, on constate un effet évident du caractère hydrophile/hydrophobe de la surface du nanocomposite traité. Le solvant de l'encre utilisée étant assimilé aqueux, l'encre adhère très bien à la surface hydrophile et a même tendance à s'étaler et « baver », d'où des lignes assez épaisses (c) tandis qu'elle cherche à occuper le moins de surface possible sur une surface hydrophobe d'où des lignes environ deux fois plus fines (b). Ce phénomène s'appelle le démouillage et est très bien décrit pour des composites métal/polymère comparables à nos nanocomposites dans [109]. Il y est expliqué que la stabilité d'une suspension colloïdale et le démouillage dépendent de la concentration en nanoparticules et de leur nature. A première vue, dans notre situation, d'un point de vue précision et respect des gaps électriques, le traitement hydrophobe semble donc plus adapté.

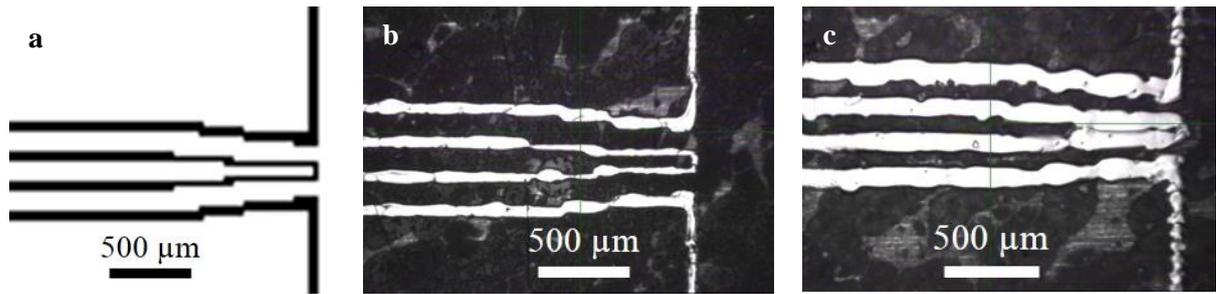


Figure 5.79 Motif de test designé sur Photoshop® (a), après impression sur Co/C//P1/P2-B3 traité SF6 (b) et traité UV-O3 (c)

Une fois déposée, l'encre doit être recuite afin d'évaporer le solvant et de densifier la couche métallique afin d'obtenir une conductivité acceptable. Le recuit est l'étape qui a posé le plus de problèmes pour les nanocomposites à base de cobalt. Il s'agit d'un recuit thermique dans un four classique. Plusieurs conditions de recuit ont été testées, faisant varier la température, les vitesses de montée et descente en température et le temps de plateau à la température maximale (Figure 5.80). Quelques soient les conditions testées (dans les limites de disponibilité de l'encre, de l'imprimante et du four qui nous était imposées), l'encre se craquelle et le dépôt est discontinu (confirmé par des mesures avec un multimètre). Quelques différences sont éventuellement notables d'une condition de recuit à l'autre, notamment la densité de craquelures qui est proportionnelle à la température de recuit et au temps de plateau. Pour les recuits effectués à $T < 80^{\circ}\text{C}$, pas ou peu de craquelures sont observées mais ces températures sont insuffisantes pour permettre d'évaporer la totalité du solvant, piégé entre les nanoparticules, et finalement aucune conductivité n'est mesurable.

Il est à noter que ces problèmes n'ont été rencontrés qu'avec les nanocomposites de cobalt, et que les impressions et recuits effectués sur les nanocomposites de nickel ont donné lieu à des véhicules de tests valides et mesurables, bien que présentant des imperfections.

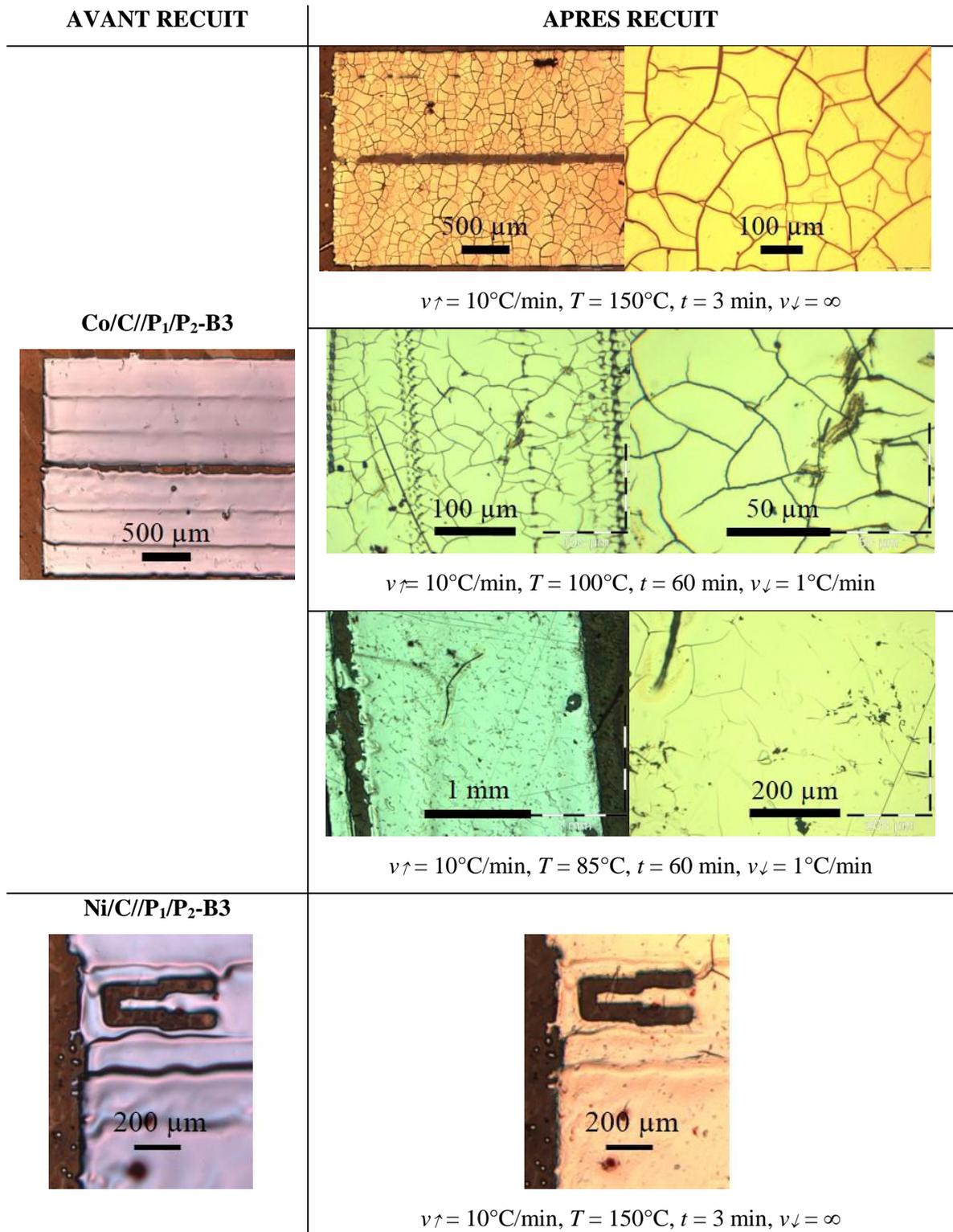


Figure 5.80 Motif imprimé sur Co/C//P₁/P₂-B3 non traité et Ni/C//P₁/P₂-B3 non traité avant recuit (gauche) et sélection d'images après différentes conditions de recuit (droite). v_{\uparrow} et v_{\downarrow} sont les vitesses de montée et descente en température, $v = \infty$ signifie que l'échantillon est sorti du four directement

Cette partie technologique du travail a soulevé deux problématiques mettant en jeu la dépendance des propriétés énergétiques de surface des films de nanocomposites métal/polymère avec la nature du polymère-matrice et celle des nanoparticules. La première concerne les dimensions à imprimer et la seconde porte sur la fissuration du matériau imprimé après recuit. La mouillabilité de l'encre est au centre de ces deux phénomènes. Il semble qu'elle ne dépende pas uniquement du degré d'hydrophilie de la surface des nanocomposites (avec ou sans traitement). Elle pourrait dépendre également de la nature chimique des éléments métalliques constituant respectivement les nanoparticules du composite et l'encre. Ainsi, nous avons conclu que le couple argent/nickel semble fonctionner alors que celui argent/cobalt non.

Aussi, face à cette impasse (avec le cobalt), et dans un souci de comparaison, il a été décidé de changer de stratégie pour la réalisation des véhicules de tests. La nouvelle stratégie est décrite dans le paragraphe suivant.

- Transfert des films de nanocomposites sur lignes préalablement imprimées (cf. Figure 5.81)

A ce stade, plusieurs constats ont été faits :

- L'impression jet d'encre sur les nanocomposites de Co pose problème soit au niveau de l'impression elle-même, soit au niveau du recuit.
- L'impression de structures conductrices RF sur Kapton® a déjà été validée et le procédé fonctionne bien [107].

C'est la raison pour laquelle, nous décidés de changer de stratégie pour la préparation des véhicules de tests. Nous pensons que l'impression des motifs métalliques sur Kapton® est plus immédiate, ce qui reporte la difficulté à transférer les films de nanocomposites au-dessus de ces lignes. Il s'agit donc maintenant de considérer le transfert de nanocomposites sur Kapton®, comme expliqué dans le Chapitre 4.

Aussi, nous avons décidé de réaliser des structures de tests de type *métal-bottom* : Kapton®/métal/nanocomposites au lieu des précédentes structures de type *métal-top* Obducat®/nanocomposites/métal. Ici, les structures conductrices sont donc imprimées directement sur le Kapton® puis les nanocomposites sont transférés sur les motifs en prenant le soin de laisser les contacts libres d'accès. L'étape intermédiaire de planarisation sur silicium (cf Chapitre 4 paragraphe 3.1) permet en outre d'obtenir la forme souhaitée (carrée ici) et les dimensions requises du « patch » à transférer. La seule difficulté est de contrôler le positionnement du substrat de silicium et du film de Kapton® au moment du transfert afin d'assurer le placement du patch sur le réseau de

motifs de tests sans chevaucher sur les plots d'accès. Ce changement de stratégie a obligé, en premier lieu, à considérer la potentialité de transfert des films de nanocomposites sur Kapton®, ce qui a été décrit au Chapitre 4. L'enchaînement simplifié des étapes est illustré sur la Figure 5.81.

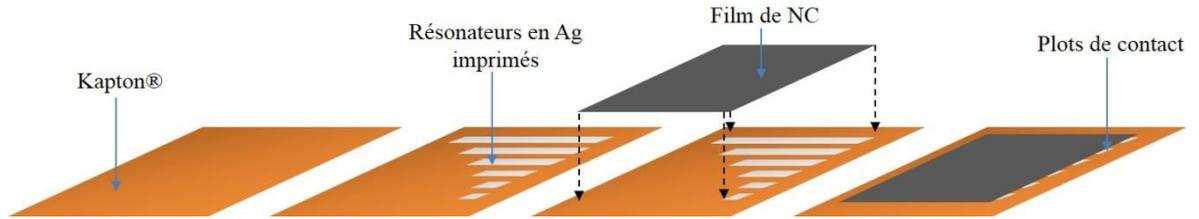


Figure 5.81 Stratégie n°2 de réalisation des véhicules de tests

Une photo des véhicules de tests ainsi obtenus est présentée dans la Figure 5.82. L'image (a) correspond à une série de résonateurs imprimés sur Kapton® sans film de nanocomposite qui servira de *référence*. Nous avons montré au préalable qu'il était nécessaire de faire subir au Kapton® le cycle de transfert à vide pour que cette référence soit au plus près représentative du dispositif final. Par exemple, nous avons constaté un décalage positif des fréquences de résonance de 5 à 15 % avant et après transfert à vide. L'image (b) correspond au véhicule de test avec film de nanocomposite de cobalt, quasi-parfaitement transféré. A l'inverse, l'image (c) montre qu'un film de nanocomposite de nickel se transfère principalement sur les lignes en Ag et n'adhère quasiment pas au Kapton®, donnant lieu à un dispositif final moins « esthétique » mais parfaitement mesurable (c). Comme évoqué plus haut, les propriétés de surface du Kapton® sont plus hydrophobes que l'Obducat® (sans traitement). Les conditions d'adhérence des films de nanocomposites sur le Kapton® semblent dépendre plus nettement de la nature des nanoparticules, que de celle du polymère constituant la matrice (polystyrène). De plus, il semble qu'il y ait une affinité très particulière entre les nanoparticules de nickel et l'argent alors qu'elle n'existe pas avec celles de cobalt. La nature de cette affinité est probablement de nature électrochimique (électrostaticité). Ceci confirme que les propriétés de surface des nanocomposites métal/polymère sont complexes à appréhender.

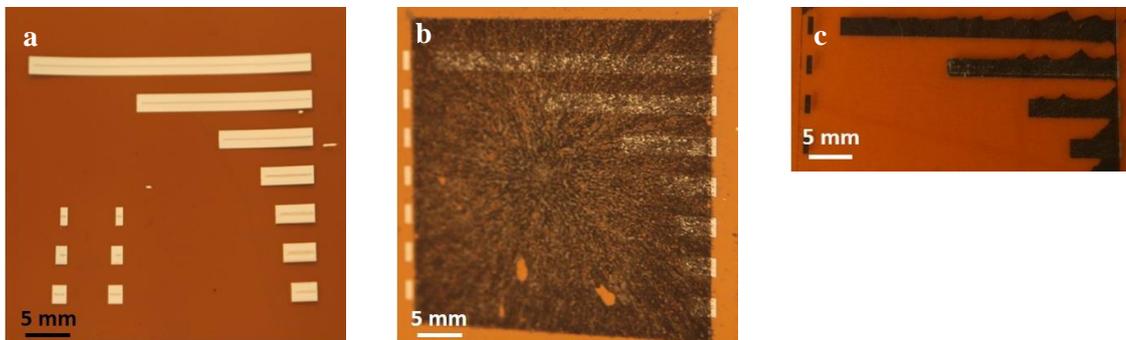


Figure 5.82 Photos de la référence (a) et de résonateurs sur Co/C//P1/P2-B (b) et Ni/C//P1/P2-B (c)

3.2.3.4. Principe de la mesure

Comme pour les mesures *ex-situ* RF, on utilise ici le même VNA permettant d'avoir accès à la gamme de fréquence 10 MHz – 26,5 GHz. En revanche, il ne s'agit plus de mesures connectées. Les caractérisations des lignes quart d'onde court-circuitées seront effectuées par mesures sous pointes sur un testeur manuel (cf. Figure 5.83).



Figure 5.83 Testeur sous pointes manuel utilisé pour les caractérisations RF in-situ

Par la suite, on utilisera la nomenclature suivante :

- La *référence* est le substrat Kapton® sur lequel ont été imprimés les sept résonateurs précédemment décrits.
- L'*échantillon* comprend en plus le film de composite transféré à étudier, choisi parmi les films obtenus à partir de la formulation avec $m_i = 500$ mg.

Le protocole de test est standard et n'est pas détaillé. Il consiste en une calibration Short-Open-Load-Thru (SOLT) classique, une primo-mesure de motifs d'épluchage (non explicités ici) pour corriger *a posteriori* la contribution des plots, des longueurs d'accès et de la mesure proprement dite des dispositifs. Comme il s'agit de structures à port unique, seuls les paramètres S_{11} sont mesurés. L'impédance complexe Z_m est obtenue à partir de la matrice chaîne de la ligne après épluchage. Par simplification, on n'exploitera ici que la partie réelle et la partie imaginaire de Z_m .

La méthode utilisée s'apparente à celle de la mesure en cavité monofréquence mais s'en différencie par une approche large bande autour de la fréquence de résonance propre de chaque résonateur. Ainsi, on extrait les fréquences caractéristiques $f_{rés,REF}$ et $f_{rés,ECH}$ des résonateurs à vide (Kapton® seul) et chargés avec nanocomposites ainsi que les bandes passantes BW correspondantes.

Le décalage en fréquence $\Delta f_{rés} = f_{rés,REF} - f_{rés,ECH}$ nous informe directement sur le taux de miniaturisation physique (FM , en %) avec :

$$FM = \frac{\Delta f_{rés}}{f_{rés,REF}} \times 100 \quad \text{Équation 5.27}$$

Le rapport des fréquences caractéristiques $\frac{f_{rés,REF}}{f_{rés,ECH}}$ élevé au carré nous informe à son tour quant aux propriétés effectives des résonateurs chargés et à vide, d'après l'Equation 5.28 :

$$\left(\frac{f_{rés,REF}}{f_{rés,ECH}}\right)^2 = \frac{\mu_{eff,rés,ECH} \times \varepsilon_{eff,rés,ECH}}{\mu_{eff,rés,REF} \times \varepsilon_{eff,rés,REF}} \quad \text{Équation 5.28}$$

Remarque : On ne peut pas appliquer le même raisonnement à la bande passante à partir de l'Equation 5.9 parce que l'expression littérale analogue de la bande passante pour un résonateur quart d'onde n'est pas établie. Par contre, on peut qualitativement rapprocher une augmentation de BW à une contribution inductive (magnétique) et sa diminution à une contribution capacitive (diélectrique).

3.2.3.5. Résultats expérimentaux

Les spectres expérimentaux d'impédance des résonateurs sont représentés ici après épluchage, en parties réelle et imaginaire de Z_m . Le passage à zéro de la partie réelle marque la résonance dimensionnelle (quart d'onde). Il est associé à un maximum sur la partie imaginaire qui traduit les pertes du système réel. On note qu'à la résonance l'impédance n'est pas infinie. Un résonateur physique est toujours le siège de phénomènes d'amortissement avec des matériaux réels. La fréquence de résonance $f_{rés}$ est évaluée au passage à zéro de la partie réelle. La bande passante BW est estimée par la pleine largeur à mi-hauteur du pic sur la partie imaginaire.

Dans un premier temps, et dans le but de vérifier la précision et la reproductibilité des mesures, trois séries de résonateurs sur Kapton® (*références*) ont été étudiées (K1, K2 et K3). Cela permet d'estimer l'incertitude relative sur la mesure de $\Delta f_{rés}$ qui est de l'ordre de 1,5 %. Cette étude préalable a été menée en raison des valeurs relativement faibles de la perméabilité des nanocomposites qui sont susceptibles de causer des décalages en fréquence modérés et donc une grande précision de mesure est requise. Les résultats des *références* sont reportés dans la Figure 5.84, colonne de gauche. Pour des raisons expérimentales, certains résonateurs n'ont pu être caractérisés car ils présentaient des défauts au niveau du gap. Les fréquences de résonance varient de 0,9 à 16,5 GHz pour les résonateurs R1 à R24 respectivement. Ces valeurs expérimentales se trouvent en deçà des valeurs théoriques (Figure 5.74), ce qui peut s'expliquer entre autre par le fait que dans la configuration de mesure, les extrémités latérales des lignes (servant de plots d'accès) ne sont pas recouvertes par le film de nanocomposite, ce qui signifie que la longueur effective de chaque résonateur est en fait inférieure à la longueur réelle L , d'où une résonance à des fréquences plus faibles.

Dans un second temps, les mesures ont été réalisées sur les résonateurs chargés (*échantillons*) : une série avec nanocomposite de cobalt, et deux séries avec nanocomposites de nickel. Les résultats sont reportés dans la Figure 5.84, colonnes du milieu et de droite. On constate de manière générale que, la présence du matériau magnétique décale effectivement la résonance vers des fréquences plus faibles (de - 9,1 à - 1,3% pour le cobalt et de - 9,5 à - 3,2% pour le nickel). On observe également une augmentation de l'amortissement avec un écrasement du pic de pertes. Nous pouvons considérer que ces variations sont significatives au regard de la précision annoncée de la mesure (1,5%) ce qui confirme que les nanocomposites magnétiques de cette étude peuvent produire des effets mesurables non négligeables sur des véhicules de test haute fréquence malgré les valeurs relativement faibles des perméabilités annoncées.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que l'échelle des fréquences sur la Figure 5.84 est adaptée à chaque résonateur ; la perception des décalages en fréquence peut en être faussée. C'est pourquoi les valeurs de $\Delta f_{rés}$ ainsi que celles de BW sont reportées par la suite.

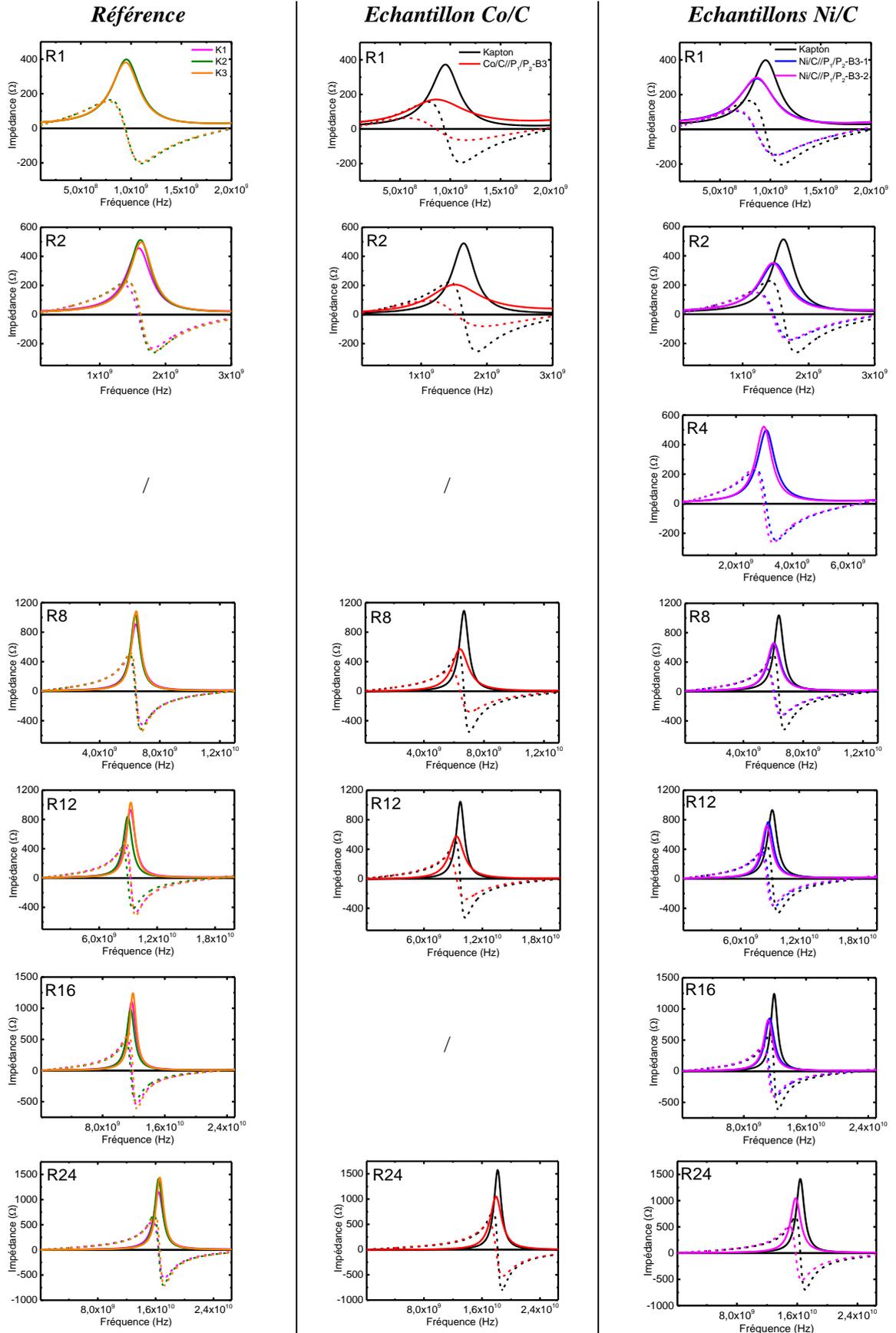


Figure 5.84 Spectres d'impédances des résonateurs « références » (Kapton®) K1, K2, K3 (gauche), et des résonateurs « échantillons » avec nanocomposite de cobalt (milieu) et nanocomposites de nickel (droite). $Re(Z_m)$ est représenté en trait pointillé, et $Im(Z_m)$ en trait plein.

La Figure 5.85 révèle plus finement la dépendance de la fréquence de résonance avec *échantillons*, $f_{rés,ECH}$, pour les deux types de films de nanocomposites de Co/C et Ni/C, en fonction de la fréquence de résonance de *référence*, $f_{rés,REF}$ avec Kapton® seul. La diagonale de cette figure (ligne continue en noir) constitue la limite supérieure qu'on ne peut pas dépasser, elle correspond à la vitesse de propagation la plus élevée, ici dans le Kapton®. Les valeurs de $f_{rés,ECH}$ doivent se situer obligatoirement en-dessous de cette ligne, ce qui matérialise la diminution de la vitesse de propagation dans le nanocomposite. C'est ce que nous observons expérimentalement. L'encart permet de mieux apprécier les écarts. Il confirme que l'effet est sensiblement plus marqué avec Ni/C qu'avec Co/C alors que nous nous attendions à l'inverse d'après les valeurs de μ de la Figure 5.73.

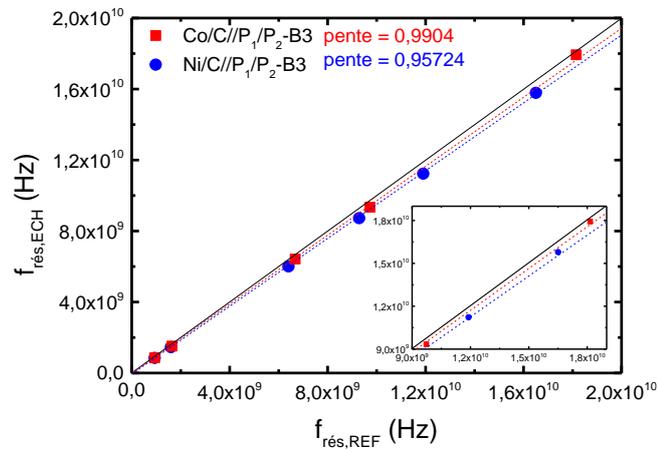


Figure 5.85 Dépendance de la fréquence de résonance $f_{rés,ECH}$ en fonction de la fréquence de résonance $f_{rés,REF}$, pour les deux types de films (Co/C et Ni/C)

La valeur de $\Delta f_{rés}$ est reportée sur la Figure 5.86 en fonction de la fréquence de résonance propre de chaque résonateur chargé. La tendance générale reflète une augmentation de $\Delta f_{rés}$ lorsque la fréquence est élevée, avec une tendance en racine carrée conformément à l'Equation 5.26. De plus, ce mode de représentation permet de mieux révéler la différence de comportement avec Ni/C et Co/C.

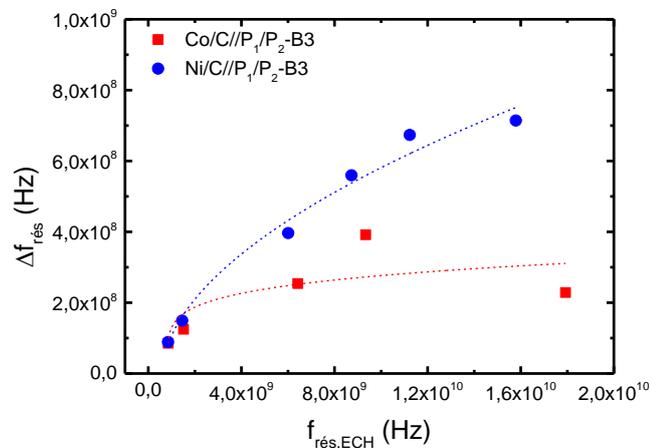


Figure 5.86 Dépendance du décalage en fréquence $\Delta f_{rés}$ en fonction de leur fréquence de résonance propre $f_{rés,ECH}$, pour les deux types de films (Co/C et Ni/C)

La Figure 5.87 représente le rapport $\left(\frac{f_{rés,REF}}{f_{rés,ECH}}\right)^2$ en fonction de la fréquence de résonance propre de chaque résonateur chargé, ce qui correspond au rapport du produit des propriétés effectives des résonateurs chargés et à vide : $\frac{\mu_{eff,rés,ECH} \times \epsilon_{eff,rés,ECH}}{\mu_{eff,rés,REF} \times \epsilon_{eff,rés,REF}}$.

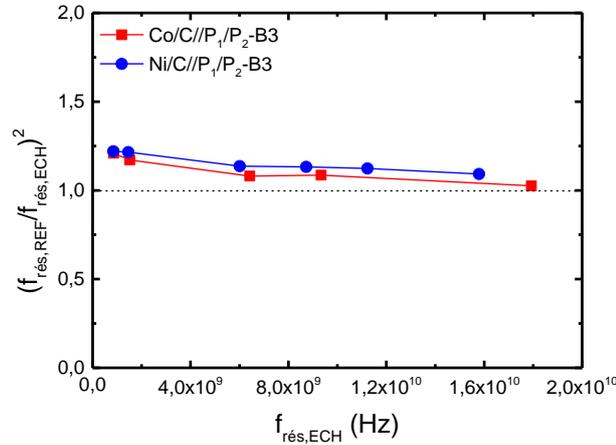


Figure 5.87 Dépendance du rapport $\left(\frac{f_{rés,REF}}{f_{rés,ECH}}\right)^2$ en fonction de la fréquence de résonance propre $f_{rés,ECH}$ pour les deux types de films (Co/C et Ni/C)

La Figure 5.87 est importante parce qu'elle montre que l'ajout d'un film de nanocomposites contribue à augmenter en moyenne par un facteur $\sim 1,2$ les propriétés effectives des résonateurs chargés par rapport aux résonateurs à vide. Cela démontre que le produit $\mu_{eff,rés,ECH} \times \epsilon_{eff,rés,ECH}$ est en moyenne 20 % plus élevé que le produit $\mu_{eff,rés,REF} \times \epsilon_{eff,rés,REF}$ sur toute la bande spectrale d'intérêt. Compte tenu que $\epsilon_{eff,REF} = 3,4$ pour le Kapton®, nous pouvons évaluer le produit moyen $\mu_{eff,rés,ECH} \times \epsilon_{eff,rés,ECH}$ à 4,1. Cette valeur moyenne semble valoir pour les deux films de nanocomposites puisque nous n'observons pas de différence significative entre Ni/C et Co/C sur la Figure 5.87. Avec plus de détails, nous voyons un léger infléchissement de la courbe vers 2 GHz qui pourrait correspondre à la diminution de la perméabilité observée sur les spectres de la Figure 5.73 en présence de micro-courants induits. Le produit caractéristique reste stable jusqu'à environ 15 GHz. Il diminue ensuite notablement pour rejoindre les caractéristiques du résonateur de référence vers 20 GHz. Il semble donc que ce soit la limite physique aux propriétés radioélectriques des nanocomposites. Nous faisons remarquer qu'il n'y a aucun signe flagrant de résonance ferromagnétique sur tout le spectre observé.

En considérant les valeurs de la perméabilité dans la bande supérieure à 1 GHz de la Figure 5.73, nous pouvons recalculer les valeurs de permittivité correspondantes. En moyenne, on obtient $\mu_{eff,Co/C-B} \sim 1,6$ et $\epsilon_{eff,Co/C-B} \sim 2,7$ pour le cobalt, et $\mu_{eff,Ni/C-B} \sim 1,3$ et $\epsilon_{eff,Ni/C-B} \sim 3,7$ pour le nickel. Dans les deux cas, le comportement diélectrique l'emporte sur le comportement magnétique avec un effet légèrement plus marqué pour le nanocomposite de Ni/C. Ces valeurs de permittivité peuvent paraître néanmoins modérées, notamment par rapport aux travaux sur les diélectriques artificiels à forte

permittivité de Ni/C [50]. En toute rigueur, on ne peut pas s'y comparer directement parce que ces systèmes sont exploités au voisinage du seuil de percolation électrique que nous dépassons très largement ici. Nous rappelons que nos films de nanocomposites sont de mauvais conducteurs mais conservent un caractère ohmique que nous avons identifié au paragraphe 2.2. Nous pensons que les faibles niveaux de permittivité observés ici sont associés au caractère semi-métallique du système percolatif ségrégré dont nous avons discuté et mettant en cause des clusters conducteurs de nanoparticules insuffisamment enrobées.

Pour terminer cette analyse, nous traçons la bande passante BW des résonateurs en fonction de leur fréquence de résonance sur la Figure 5.88.

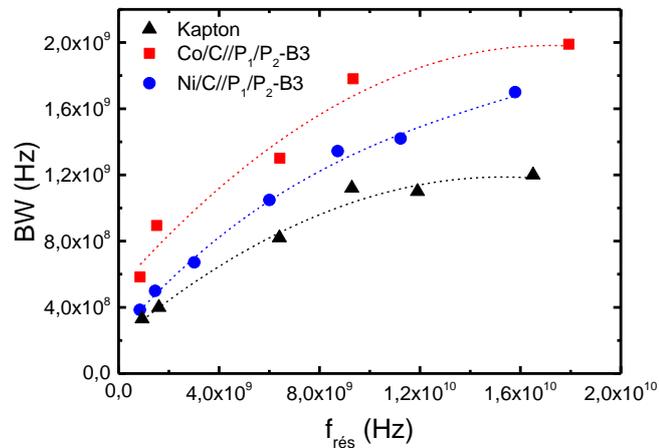


Figure 5.88 Dépendance de la largeur de bande BW en fonction de la fréquence de résonance propre $f_{rés,ECH}$ pour les deux films (Co/C et Ni/C) et en fonction de $f_{rés,REF}$ pour le Kapton® seul (référence)

On constate d'abord que BW pour les résonateurs de référence (Kapton® seul) augmente avec leur fréquence de résonance, indiquant que l'amortissement naturel des lignes est de plus en plus fort. En présence des échantillons, les courbes conservent à peu près la même allure (signe que l'amortissement est de même nature) mais se décalent vers le haut. Cela signifie que la bande passante intrinsèque augmente avec le matériau, ce que l'on peut corrélérer qualitativement à une contribution inductive (magnétique) l'emportant sur la contribution capacitive (diélectrique). Ce constat semble être confirmé par l'ordre des courbes observé sur la Figure 5.73 étant donné que le nanocomposite de Co/C a une plus grande perméabilité (plus petite permittivité) et celui de Ni/C l'inverse. Il semble donc qu'une faible variation de la perméabilité (~ 20%) puisse avoir un effet non négligeable sur la largeur de bande (~ 60%) de résonateurs quart d'onde. Avec toutes les précautions d'usage, ce résultat est peut-être à rapprocher des considérations de [7, 106] pour l'élargissement de la bande passante des antennes miniatures.

Les deux tableaux qui suivent offrent une synthèse globale des résultats observés avec les films de nanocomposites de cobalt et de nickel de la série B.

Tableau 5.10 Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques liées au nanocomposite de cobalt de la série B

	L (mm)	$f_{rés,REF}$ (GHz)	$f_{rés,ECH}$ (GHz)	$\Delta f_{rés}$ (GHz)	FM (%)	BW (GHz)	$\frac{\mu_{eff,ECH}\epsilon_{eff,ECH}}{\mu_{eff,REF}\epsilon_{eff,REF}}$	μ_{eff}^*	ϵ_{eff}
R1	50,5	0,94	0,86	0,085	- 9,1	0,58	1,21	1,85	2,22
R2	30,5	1,64	1,52	0,13	- 7,6	0,89	1,17	1,80	2,21
R4	15,5	/	/	/	/	/	/	/	/
R8	8	6,68	6,42	0,25	- 3,8	1,30	1,08	1,50	2,45
R12	5,5	9,73	9,33	0,39	- 4,0	1,78	1,09	1,44	2,57
R16	4,25	/	/	/	/	/	/	/	/
R24	3	18,2	17,9	0,23	- 1,3	1,99	1,03	/	/

Tableau 5.11 Tableau récapitulatif des valeurs caractéristiques liées aux nanocomposites de nickel de la série B

	L (mm)	$f_{rés,REF}$ (GHz)	$f_{rés,ECH}$ (GHz)	$\Delta f_{rés}$ (GHz)	FM (%)	BW (GHz)	$\frac{\mu_{eff,ECH}\epsilon_{eff,ECH}}{\mu_{eff,REF}\epsilon_{eff,REF}}$	μ_{eff}^*	ϵ_{eff}
R1	50,5	0,94	0,85	0,09	- 9,5	0,39	1,22	1,28	3,24
R2	30,5	1,61	1,46	0,15	- 9,3	0,50	1,22	1,34	3,10
R4	15,5	/	3,02	/	/	0,67	/	/	/
R8	8	6,40	6,01	0,40	- 6,2	1,05	1,14	1,26	3,08
R12	5,5	9,29	8,73	0,56	- 6,0	1,34	1,13	1,25	3,08
R16	4,25	11,9	11,2	0,67	- 5,7	1,42	1,12	/	/
R24	3	16,5	15,8	0,71	- 4,3	1,70	1,09	/	/

Les valeurs rapportées dans ces tableaux appellent les commentaires suivants :

- Les films de nanocomposites de nickel conduisent à un taux de miniaturisation FM supérieur à celui des films de cobalt mais le gain sur BW est plus faible. Nous pensons que cela tient au caractère diélectrique dominant des composites de Ni/C.
- Contre toute attente, avec Co/C, le taux de miniaturisation FM est sensiblement inférieur malgré une perméabilité effective plus grande. A l'inverse le gain sur BW est plus important. Bien que le caractère magnétique soit renforcé, nous pensons que les pertes sont ici plus élevées, ce qui peut pénaliser les performances attendues avec les composites de Co/C. Le caractère diélectrique reste également dominant ici. Il semble donc que ce soit une caractéristique propre à ces films de nanocomposites métal/polystyrène. Ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celle du polystyrène (P_2) qui constitue la matrice avec une permittivité de référence de 2,4.

3.3. Conclusions sur les propriétés magnétiques

Cette section était consacrée à la caractérisation RF des films de nanocomposites préparés pour cette étude. Elle permet de conclure sur les propriétés magnétiques mais aussi sur les propriétés diélectriques. Il en ressort que les films de nanocomposites de Co/C présentent la plus grande perméabilité ($\mu_{eff} \sim 1,6$) mais la contribution à la permittivité domine ($\epsilon_{eff} \sim 2,4$) bien qu'elle soit un peu plus faible qu'avec le nickel. En effet, les films de Ni/C sont plus majoritairement diélectriques ($\epsilon_{eff} \sim 3,1$) avec un caractère magnétique intermédiaire ($\mu_{eff} \sim 1,3$). Ainsi les nanocomposites de Ni/C semblent offrir un potentiel de miniaturisation plus grand vis-à-vis de la longueur électrique (de - 9,5 à - 4,3 %) ce qui semble associé à leur caractère majoritairement diélectrique. Les nanocomposites de Co/C ne semblent pas davantage favorables à la miniaturisation (de - 9,1 à - 1,3 %) malgré une perméabilité sensiblement plus élevée, peut-être en raison de pertes électriques plus importantes. Par contre, ils offriraient des conditions plus propices à un élargissement de la bande passante des antennes. On note que malgré des valeurs absolues et des variations relativement modérées des caractéristiques de ces nanocomposites, les effets sur des résonateurs quart d'onde restent notables et perceptibles jusqu'à environ 20 GHz. On conclut également à l'absence de signe identifiable à la résonance ferromagnétique dans cette bande. Ces matériaux magnétiques artificiels présentent donc des caractéristiques qui ont un intérêt pour les antennes, notamment sur la plage 1 à 5 GHz où la combinaison de leurs performances magnétiques, diélectriques et non conductrices au sens macroscopique est unique. Néanmoins, les rapports μ/ϵ restent inférieurs à l'unité, ce qui d'après [7] ne serait pas favorable à l'amélioration de la bande passante des antennes miniatures. Un changement de polymère matrice (PS) pour un matériau à plus faible permittivité est une option. Enfin, nous avons réussi ici la jonction de deux techniques de mesure complémentaires afin d'accéder à une caractérisation ultra large bande nécessaire à l'examen des propriétés radioélectriques particulières des films de nanocomposites. Cette partie a permis d'évaluer la permittivité qui n'avait pu être obtenue en DC. Au préalable, la mise au point d'étapes technologiques innovantes sur substrats diélectriques organiques dont principalement le Kapton® a été réalisée avec succès.

4. Conclusion

Nous concluons ce chapitre par le constat que les films magnétiques de métal/polymère élaborés dans ce travail de thèse sont dominés par le caractère diélectrique. Les permittivités effectives sont proches de 3. Les films atteignent néanmoins l'objectif fixé d'une perméabilité effective élevée à très haute fréquence avec une valeur record de 1,9 à plus de 10 GHz. La compréhension fine des performances radioélectriques, et notamment des pertes, s'est avérée intimement liée au caractère percolatif du

système métal/polymère. Ainsi, nous avons pu démontrer le double caractère électriques des films : ohmique et tunnel. Le comportement naturel se résume à celui d'un très mauvais conducteur, ce qui satisfait au critère de « conduction macroscopique nulle » formulé au début. Le caractère ohmique résiduel est très vraisemblablement dû à l'agrégation résiduelle des nanoparticules et à des défauts d'enrobage de ces dernières. Il se transpose à haute fréquence par un caractère potentiellement dispersif vers 1 GHz, mais faible. A partir d'une certaine tension (> 15 V), des chemins secondaires de conduction tunnel peuvent s'ouvrir provoquant une augmentation substantielle de la conductivité. Ceci n'a pas d'incidence sur la mesure RF ou l'utilisation du matériau à haute fréquence tant qu'une tension de polarisation continue n'est pas appliquée. La distribution non statistique de la phase conductrice dans la matrice polymère est plus problématique notamment parce qu'elle a conduit à l'impossibilité de mesurer une permittivité finie en DC. La caractérisation radioélectrique a pris le relais permettant d'évaluer la permittivité effective de ce système. Ainsi, nous avons pu caractériser la conductivité, la perméabilité et la permittivité de nos films de nanocomposites et mettre les résultats expérimentaux en perspective avec les prérequis des antennes miniatures.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent l'élaboration de films magnétiques artificiels à propriétés magnéto-électriques adaptées au domaine radio-fréquence (RF). LA propriété recherchée est l'absence de conductivité macroscopique mais cela doit aussi laisser la place à la possibilité d'une perméabilité magnétique élevée (et d'une permittivité intermédiaire). Ces critères découlent de l'impasse devant laquelle se trouve la communauté RF concernant l'ultra-miniaturisation, notamment des antennes, faute de matériaux magnétiques naturellement performants à très haute fréquence. Cette étude s'inscrit dans la continuité de la démarche de rupture avec l'état de l'art historique du magnétisme (reposant sur le modèle des électrons itinérants) initiée au laboratoire, qui met l'approche composite métal/diélectrique au centre des débats pour des matériaux applicatifs aux propriétés renforcées. Partis des travaux précurseurs de K. Garello sur des films de nanocomposites lamellaires métal/pérovskites, montrant à la fois une grande perméabilité et une forte permittivité et suivis de ceux de Gor Lebedev sur les composites multiferroïques également lamellaires, mais tous deux toujours fabriqués dans le schéma récurrent de la physique du solide, nous avons ici changé de paradigme. La raison est que la voie physique permet très difficilement de sortir de l'ornière de la grande conductivité des métaux en couches minces et *a fortiori* des métaux de transition magnétiques Ni, Co et Fe (et de leurs alliages). Si bien que la stratégie nouvelle adoptée dans le cadre de cette thèse a été la réalisation de films de nanocomposites métal/polymère par voie physico-chimique. Leurs structures sont faites de nanoparticules métalliques magnétiques encapsulées dans une matrice polymère. Ici les particules remplacent les électrons ; et dès lors on parle d'ordres magnétiques dipolaires (antiferromagnétique ou ferromagnétique selon la compacité de la structure).

L'approche nanocomposite de type métal/polymère a été envisagée dans le but d'améliorer la « cohabitation » de la phase inorganique (les nanoparticules métalliques magnétiques) et de la phase organique (la matrice de polymère). En général, et nous l'avons vérifié, un simple mélange des deux phases ne convient pas. Le greffage chimique individualisé des nanoparticules et du polymère s'impose. L'originalité de ce travail provient de la structure fine des composites étudiés qui sont constitués d'un système « cœur-double coquille ». Deux types de nanoparticules ont été considérés : celles de cobalt et celles de nickel, en raison d'une assez bonne disponibilité d'approvisionnement. En effet, une des ambitions de ce travail a été de le réaliser à une échelle de fabrication proche de la réalité industrielle, ce qui a supposé des quantités de matière qui ont rapidement dépassé celles généralement produites dans les laboratoires académiques. Ainsi nous nous sommes tournés vers les nanoparticules commerciales de cobalt et de nickel encapsulées par du carbone, récentes et initialement prévues pour le marché émergent des bio-applications. L'enjeu technologique a été de convertir ces *nanopoudres*, présentant des aimantations rémanentes extraordinairement élevées, en *films de nanocomposites* utilisables en microélectronique, aussi bien sur silicium que sur substrats souples. Dans les deux cas, les particules comportent un cœur métallique et une première coquille de graphène ou carbone, les protégeant très efficacement de l'oxydation. Elle constitue aussi une

plateforme de fonctionnalisation chimique que nous avons utilisée avec succès pour le greffage ultérieur de la deuxième coquille, en polymère cette fois. Le polystyrène a été choisi pour jouer le rôle de cette coquille d'enrobage à des fins d'isolation électrique des particules entre elles et également celui de la matrice du nanocomposite (le poids moléculaire et la terminaison des chaînes de PS ont été adaptés à chaque usage). Deux caractéristiques déterminantes sont attendues du polymère d'enrobage : 1) une aptitude au greffage sur la surface de carbone à travers des liaisons fortes (π -stacking ou liaisons covalentes), ce qui a assuré une forte cohésion et une grande résistance mécanique des films, 2) une épaisseur faible (quelques nm) et une continuité du revêtement afin de maintenir une distance interparticulaire réduite et uniforme dont le résultat décisif a été la promotion d'un ordre ferromagnétique dipolaire fort, à température ambiante.

Ce manuscrit a fait l'objet d'un découpage en trois chapitres expérimentaux qui sont le reflet fidèle du travail effectué.

Le Chapitre 3 a porté sur les différents procédés de formulation mis en œuvre pour obtenir les solutions stables et homogènes des nanocomposites magnétiques, nécessaires à la suite. Le choix des différents matériaux de départ – nanoparticules, polymères, solvants – des moyens et des conditions de synthèse – par sonochimie – y a notamment été justifié. Dans un premier temps, la désagglomération en solvant des nanoparticules y a été détaillée. Elle a été réalisée à l'aide d'une sonde à ultra-sons (sonotrode), dont l'énergie est très supérieure à l'énergie généralement délivrée par un simple bain à ultra-sons, dans le but de briser les agrégats par cavitation et de forcer la séparation des particules – ici hautement rémanentes. L'enjeu de cette étape était crucial. Cependant, il a fallu trouver un compromis parce que des conditions de sonication trop poussées (amplitude et durée) ont endommagé, du moins partiellement, la coquille de protection en graphène, entraînant un début de détérioration des propriétés magnétiques. Dans un second temps, les étapes non moins critiques de formation de la deuxième coquille en polystyrène et en particulier celle du greffage ont été suivies avec beaucoup d'attention. S'agissant des séries A et B, nous avons eu recours au greffage non-covalent, plus doux mais réalisant pour autant des liaisons fortes (π -stacking) ; s'agissant de la série C, nous avons exploré le greffage covalent par voie radicalaire, avec des résultats meilleurs en termes de dispersion mais moins bons quant à la préservation de l'intégrité de la coquille de protection. L'aboutissement de ce chapitre a été la mesure d'un temps de sédimentation d'environ une heure, s'avérant par la suite parfaitement compatible avec l'exigence d'un procédé de dépôt robuste et reproductible. Ainsi, nous avons conclu à la maîtrise des conditions sonico-chimiques avec les particules de Co/C ou de Ni/C et à l'obtention de formulations de nanocomposites de polystyrène pleinement exploitables.

Le Chapitre 4 est consacré à la technique de dépôt retenue sur critères applicatifs – le spin-coating. Les conditions expérimentales sont inédites. Un des faits marquants est ici l'établissement de *spin-curves* valables sur une large gamme de taux de charge en nanoparticules. Ces abaques – courants pour l'étalement de résines en lithographie – n'avaient pas encore été établis dans ce contexte. Un écart intéressant à la tendance connue pour un étalement conventionnel a été mis en lumière et consiste en une perte inattendue de polymère (et non de nanoparticules) lors des premiers instants de rotation qui, au final, conduit avantageusement à un taux de charge plus élevé. Les films présentent une excellente uniformité dans le plan et une grande homogénéité selon l'épaisseur. Un autre fait marquant a été la très bonne cohésion et tenue mécanique systématiques des films déposés, confirmant la nécessité et l'efficacité du greffage entre la phase métallique et le polymère. Dans la foulée, deux briques technologiques innovantes – et protégées par deux demandes de dépôt de brevet – ont été détaillées. L'idée a émergé de manière opportune d'essais visant initialement à lisser la surface des films, sujette à des dépassements localisés à cause d'agrégats résiduels. S'agissant de la première, elle aboutit à l'obtention d'une surface remarquablement plane et sans aspérité – on parle par analogie avec les procédés de la microélectronique de *planarisation* mais il s'agit plus exactement d'un procédé de *pressage plan et densifiant* dérivé des techniques de la nanoimpression thermique. La seconde est une extension de la première exploitant ingénieusement la sélectivité du procédé de pressage pour rendre possible le transfert du film à partir du substrat de silicium sur membrane flexible (de manière continue ou localisée). L'autre moitié de cette section a été consacrée à une étude scrupuleuse des propriétés structurales et physiques des films, dont l'établissement d'un panel large de caractéristiques électriques et magnétiques qui ont été confrontées tour à tour à l'existant – *diagrammes de phase*. Parmi les résultats recensés, on retiendra des taux de charge volumiques atteignant presque 25% – proches des limites physiques – une combinaison *DC* unique avec une aimantation à saturation jusqu'à 0,6 T et une résistivité de l'ordre de $10^{10} \mu\Omega.cm$. D'autres résultats ont été plus nuancés comme la diminution modérée du champ coercitif et du champ d'anisotropie des nanoparticules malgré le fort couplage dipolaire établi. Nous avons enfin conclu quant à l'intérêt manifeste de ces films de nanocomposites à remplir la place laissée vacante entre les ferrites usuelles en RF et des matériaux plus émergents issus de la voie physique comme les films nanogranulaires dont la résistivité reste en net retrait.

Le Chapitre 5 termine ce manuscrit avec l'exposé des résultats attendus de la caractérisation fonctionnelle – c'est-à-dire tournée vers les applications. Il alterne entre moyens de mesure *ex-situ* et *in-situ*, tant pour la partie électrique que la partie magnétique, en raison de la complexité à appréhender les trois caractéristiques positionnées en objectifs de départ qui sont : la conductivité, la perméabilité et la permittivité effectives des deux types de composites (nickel et cobalt). Une partie importante a été consacrée à la description de la préparation des échantillons qui a dû être adaptée spécifiquement à ces tests dont la primo-fabrication de deux séries de véhicules de tests intégrés –

sur silicium et sur Kapton®. Il a d'abord été question d'expliciter le contexte et la stratégie justifiant ces réalisations. Les procédés de fabrication ont été présentés. Ensuite, l'ensemble des résultats de la caractérisation fonctionnelle a été exposé. On retiendra que nos films de nanocomposites sont effectivement de très mauvais conducteurs dominés par un caractère diélectrique imparfait et double, au sens de la théorie de la percolation électrique : d'abord *ohmique*, ils relèvent naturellement d'un comportement électrique percolatif imparfait avec agrégats conducteurs, ensuite très probablement *tunnel*, ce qui peut être une caractéristique propre des systèmes métal/diélectrique à ces échelles réduites. Le premier est à mettre directement en relation avec la présence non négligeable de clusters résiduels, due à la désagglomération incomplète pendant l'étape d'ultra-sonication (cf. Chapitre 3). Il s'agit donc là d'un point clé à améliorer si l'on veut atténuer le caractère conducteur parasite de ces films. Le résultat marquant de cette section est l'évaluation d'un couple perméabilité-permittivité effectives d'une valeur moyenne de $\sim 1,6$ et $\sim 2,4$, respectivement, sur la bande spectrale 1-10 GHz pour le cobalt, et de $\sim 1,3$ et $\sim 3,1$ pour le nickel. Aussi, l'utilisation originale de résonateurs quart d'onde sur Kapton® a permis d'estimer le potentiel physique de miniaturisation, compris entre 3 et 10 % ici dans la bande d'intérêt. Enfin, nous avons mis en exergue un caractère non-dispersif sur toute la bande dont témoigne l'absence *a priori* de résonance magnétique. Cependant un certain aspect dissipatif ne peut pas être négligé parce que des pertes électriques subsistent autour de quelques GHz, dont on peut supposer que l'origine rejoint le caractère diélectrique imparfait mentionné au-dessus (*ohmique*) et qui semble être dépendant de la nature du solvant utilisé.

Ce manuscrit se termine par une conclusion qui fait état de l'avancée de ces travaux et du chemin qu'il reste à faire. Ainsi, les objectifs fixés en introduction générale d'un matériau magnétique artificiel ayant une aimantation/perméabilité élevée, une certaine permittivité et avant tout une conductivité macroscopique nulle ont été atteints. Le procédé de fabrication décrit a permis d'obtenir des films de nanocomposites magnétiques métal/polymère d'excellente qualité, remplissant quasiment le cahier des charges imposé. C'est un résultat en soi remarquable parce que nous sommes ici pionniers dans un contexte d'applications microélectroniques. Il a été montré que le procédé décrit est facile à mettre en œuvre d'un point de vue des chimies mises en jeu et s'est montré reproductible. Il a consisté en un enchaînement réussi d'étapes fortement interdépendantes, intégrant notamment celle du greffage métal-polymère qui est décisive. Des propriétés magnétiques, électriques et radioélectriques uniques, mais encore perfectibles, ont été démontrées, prouvant que le choix pour la voie *physico-chimique* est une stratégie concluante pour le magnétisme très haute fréquence, se posant en alternative à la voie *physique*. Cette voie peut représenter l'avenir de futurs composants RF miniaturisés y compris pour l'électronique souple.

Pour élargir ces conclusions à des perspectives immédiates, nous suggérons que ce travail se poursuive dans les directions suivantes.

Tout d'abord, les films dans leur formulation actuelle doivent être confrontés à une véritable mesure en antenne afin de confirmer ou d'infirmer le potentiel qu'ils représentent pour cette application particulièrement contraignante.

Ensuite, un certain nombre d'améliorations de procédés sont listées :

Le contrôle de l'épaisseur de la deuxième coquille de polystyrène est primordial pour améliorer les propriétés d'isolation électrique des particules. C'est la raison pour laquelle la voie covalente, correspondant à la série C et dont seulement des résultats préliminaires ont été présentés ici, doit être approfondie avec la plus grande attention. Actuellement, le travail est poursuivi dans le cadre du post-doc de V. Hermán. Des voies de polymérisation *in-situ* différentes (radicalaire, microémulsion etc.) sont explorées et les premiers résultats se montrent très concluants. En outre, cette étude permettra potentiellement d'améliorer la dispersion des nanoparticules isolées évitant l'agrégation.

Dans la même optique de briser les agrégats et d'obtenir des suspensions de particules parfaitement isolées, l'étape d'ultra-sonication devra être optimisée. Des résultats déjà essentiels ont été démontrés (influence du temps et de la puissance de sonication sur la taille des agrégats et sur les propriétés magnétiques des nanoparticules) mais cette étude devra être affinée, de façon couplée à l'étape de greffage, dans le but d'obtenir la meilleure homogénéité possible.

On imagine également l'utilisation à court terme de nouvelles particules, notamment, celles de FeCo/C. Les alliages de FeCo présentent en effet une aimantation à saturation plus élevée (2,4 T contre 1,8 T pour le Co) et une énergie d'anisotropie magnétocristalline intermédiaire, permettant de viser des perméabilités plus élevées que celles mesurées dans le cadre de ce travail. Quelques laboratoires académiques se penchent sur le problème depuis quelques années maintenant (par exemple le LPCNO à Toulouse) et pourraient permettre d'envisager la mise sur le marché de telles particules, à moyen terme. La trop grande solubilité du carbone avec le fer et ses alliages doit au préalable être résolue.

Enfin, soulignons que la stratégie de greffage sur la plateforme de graphène (ou de carbone) est ouverte à tout type de particules métalliques M/C, laissant la possibilité d'explorer d'autres nombreux domaines d'applications.

Références

-
- [1] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites*: McGraw-Hill Professional Pub., 2006.
- [2] L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-polymer nanocomposites*: John Wiley & Sons, 2004.
- [3] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 1770-1783, 1996/01/01 1996.
- [4] T. Hanemann and D. V. Szabó, "Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications," *Materials*, vol. 3, pp. 3468-3517, 2010.
- [5] C. Laurent, D. Mauri, E. Kay, and S. S. P. Parkin, "Magnetic properties of granular Copolymer thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 65, pp. 2017-2020, 1989.
- [6] R. Fuhrer, E. K. Athanassiou, N. A. Luechinger, and W. J. Stark, "Crosslinking Metal Nanoparticles into the Polymer Backbone of Hydrogels Enables Preparation of Soft, Magnetic Field-Driven Actuators with Muscle-Like Flexibility," *Small*, vol. 5, pp. 383-388, 2009.
- [7] R. C. Hansen and M. Burke, "Antennas with magneto-dielectrics," *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. 26, pp. 75-78, 2000.
- [8] T. González-Carreño, M. P. Morales, M. Gracia, and C. J. Serna, "Preparation of uniform γ -Fe₂O₃ particles with nanometer size by spray pyrolysis," *Materials Letters*, vol. 18, pp. 151-155, 1993.
- [9] W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and R. A. Marra, "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 65, pp. 324-330, 1982.
- [10] S. Veintemillas-Verdaguer, M. P. Morales, and C. J. Serna, "Continuous production of γ -Fe₂O₃ ultrafine powders by laser pyrolysis," *Materials Letters*, vol. 35, pp. 227-231, 1998.
- [11] O. B. Miguel, M. P. Morales, C. J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer, "Magnetic nanoparticles prepared by laser pyrolysis," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 38, pp. 2616-2618, 2002.
- [12] J. Lefort, "Mémoire sur les oxydes ferroso-ferriques et leurs combinaisons," *C R Hebd Seances Acad Sci*, pp. 488-491, 1852.
- [13] R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 17, pp. 1247-1248, 1981.
- [14] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 8706-8715, 1993/09/01 1993.
- [15] X.-M. Ni, X.-B. Su, Z.-P. Yang, and H.-G. Zheng, "The preparation of nickel nanorods in water-in-oil microemulsion," *Journal of Crystal Growth*, vol. 252, pp. 612-617, 2003.
- [16] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, "Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 1222-1244, 2007.

- [17] D. Pouliquen, J. J. Le Jeune, R. Perdrisot, A. Ermias, and P. Jallet, "Iron oxide nanoparticles for use as an MRI contrast agent: Pharmacokinetics and metabolism," *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 9, pp. 275-283, 1991.
- [18] D. Pouliquen, R. Perdrisot, A. Ermias, S. Akoka, P. Jallet, and J. J. Le Jeune, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as a liver MRI contrast agent: Contribution of microencapsulation to improved biodistribution," *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 7, pp. 619-627, 1989.
- [19] Z. X. Tang, S. Nafis, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, and K. J. Klabunde, "Magnetic properties of aerosol synthesized iron oxide particles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 80, pp. 285-289, 1989.
- [20] M. Carmen Bautista, O. Bomati-Miguel, M. del Puerto Morales, C. J. Serna, and S. Veintemillas-Verdaguer, "Surface characterisation of dextran-coated iron oxide nanoparticles prepared by laser pyrolysis and coprecipitation," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 293, pp. 20-27, 2005.
- [21] S. Martelli, A. Mancini, R. Giorgi, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, *et al.*, "Production of iron-oxide nanoparticles by laser-induced pyrolysis of gaseous precursors," *Applied Surface Science*, vol. 154-155, pp. 353-359, 2000.
- [22] M. Salavati-Niasari, A. Khansari, and F. Davar, "Synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles by thermal treatment process," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 362, pp. 4937-4942, 2009.
- [23] V. Monnier, M. Delalande, P. Bayle-Guillemaud, Y. Samson, and P. Reiss, "Synthesis of Homogeneous FePt Nanoparticles Using a Nitrile Ligand," *Small*, vol. 4, pp. 1139-1142, 2008.
- [24] A. Delattre, S. Pouget, J.-F. Jacquot, Y. Samson, and P. Reiss, "Stable Colloidal Solutions of High-Temperature-Annealed L10 FePt Nanoparticles," *Small*, vol. 6, pp. 932-936, 2010.
- [25] M. Delalande, M. J. F. Guinel, L. F. Allard, A. Delattre, R. Le Bris, Y. Samson, *et al.*, "L10 Ordering of Ultrasmall FePt Nanoparticles Revealed by TEM In Situ Annealing," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 6866-6872, 2012/03/29 2012.
- [26] M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss, and Y. Samson, "Core-shell structure of chemically synthesised FePt nanoparticles: a comparative study," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 1579-1588, 2007.
- [27] L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, and B. Chaudret, "Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 549-557, 2009/01/21 2008.
- [28] B. Mehdaoui, A. Meffre, L. M. Lacroix, J. Carrey, S. Lachaize, M. Gougeon, *et al.*, "Large specific absorption rates in the magnetic hyperthermia properties of metallic iron nanocubes," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. L49-L52, 2010.

- [29] C. Desvaux, C. Amiens, P. Fejes, P. Renaud, M. Respaud, P. Lecante, *et al.*, "Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron–cobalt nanoparticles," *Nature materials*, vol. 4, pp. 750-753, 2005.
- [30] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, S. Umemura, and J.-J. Delaunay, "Magnetic Thin Films of Cobalt Nanocrystals Encapsulated in Graphite-Like Carbon," *MRS Online Proceedings Library*, vol. 475, pp. null-null, 1997.
- [31] S. C. McBain, H. H. P. Yiu, and J. Dobson, "Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 3, pp. 169–180, 2008.
- [32] N. Nitin, L. E. W. LaConte, O. Zurkiya, X. Hu, and G. Bao, "Functionalization and peptide-based delivery of magnetic nanoparticles as an intracellular MRI contrast agent," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 9, pp. 706-712, 2004/09/01 2004.
- [33] D. Yu. Godovsky, A. V. Varfolomeev, G. D. Efremova, V. M. Cherepanov, G. A. Kapustin, A. V. Volkov, *et al.*, "Magnetic properties of polyvinyl alcohol-based composites containing iron oxide nanoparticles," *Advanced Materials for Optics and Electronics*, vol. 9, pp. 87-93, 1999.
- [34] O. Bomati-Miguel, Y. Leconte, M. P. Morales, N. Herlin-Boime, and S. Veintemillas-Verdaguer, "Laser pyrolysis preparation of SiO₂-coated magnetic nanoparticles for biomedical applications," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290–291, Part 1, pp. 272-275, 2005.
- [35] G. Ennas, M. F. Casula, G. Piccaluga, S. Solinas, M. P. Morales, and C. J. Serna, "Iron and Iron-oxide on Silica Nanocomposites Prepared by the Sol-gel Method," *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 590-596, 2002.
- [36] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, *et al.*, "Gold-Coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Field-Induced Self-Assembly," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 159, pp. 26-31, 2001.
- [37] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita, and S. Umemura, "Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon," *Nature*, vol. 381, pp. 772-774, 1996.
- [38] R. N. Grass, E. K. Athanassiou, and W. J. Stark, "Covalently Functionalized Cobalt Nanoparticles as a Platform for Magnetic Separations in Organic Synthesis," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 4909-4912, 2007.
- [39] R. N. Grass, "Chemically stable magnetic carriers," 2010.
- [40] R. N. Grass and W. J. Stark, "Carbon Coated Magnetic Nanoparticles and Their Use in Separation Processes," 2010.
- [41] A. A. El-Gendy, E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, *et al.*, "The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties," *Carbon*, vol. 47, pp. 2821-2828, 2009.

- [42] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, and S. H. Chan, "Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 837-867, 2010.
- [43] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, and T. Kobayashi, "Medical application of functionalized magnetic nanoparticles," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 100, pp. 1-11, 2005.
- [44] J. F. Berret, "Controlling electrostatic co-assembly using ion-containing copolymers: From surfactants to nanoparticles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 167, pp. 38-48, 2011.
- [45] B. Frka-Petesic, J. Fresnais, J.-F. Berret, V. Dupuis, R. Perzynski, and O. Sandre, "Stabilization and controlled association of superparamagnetic nanoparticles using block copolymers," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. 667-670, 2009.
- [46] Y. Wang, X. Teng, J.-S. Wang, and H. Yang, "Solvent-Free Atom Transfer Radical Polymerization in the Synthesis of Fe₂O₃@Polystyrene Core-Shell Nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 789-793, 2003/06/01 2003.
- [47] B. Z. Tang, Y. Geng, J. W. Y. Lam, B. Li, X. Jing, X. Wang, *et al.*, "Processible Nanostructured Materials with Electrical Conductivity and Magnetic Susceptibility: Preparation and Properties of Maghemite/Polyaniline Nanocomposite Films," *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 1581-1589, 1999/06/01 1999.
- [48] B. H. Sohn and R. E. Cohen, "Processible Optically Transparent Block Copolymer Films Containing Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters," *Chemistry of Materials*, vol. 9, pp. 264-269, 1997/01/01 1997.
- [49] N. A. Luechinger, N. Booth, G. Heness, S. Bandyopadhyay, R. N. Grass, and W. J. Stark, "Surfactant-Free, Melt-Processable Metal-Polymer Hybrid Materials: Use of Graphene as a Dispersing Agent," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 3044-3049, 2008.
- [50] L. Zhang, W. Wang, X. Wang, P. Bass, and Z.-Y. Cheng, "Metal-polymer nanocomposites with high percolation threshold and high dielectric constant," *Applied Physics Letters*, vol. 103, pp. -, 2013.
- [51] H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Zheng, *et al.*, "Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization," *Chemical Physics Letters*, vol. 484, pp. 247-253, 2010.
- [52] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, "Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 7098-7105, 2009.
- [53] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Progress in Materials Science*, vol. 56, pp. 1178-1271, 2011.
- [54] C.-W. Tang, C.-B. Wang, and S.-H. Chien, "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS," *Thermochimica Acta*, vol. 473, pp. 68-73, 2008.

- [55] I. SkySpring Nanomaterials. (02/07/14). *Carbon Coated Nickel Nanoparticles*. Available: http://ssnano.com/inc/sdetail/carbon_coated_nickel_nanoparticles_/1946
- [56] J. Liu, J. Tang, and J. J. Gooding, "Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 12435-12452, 2012.
- [57] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, *et al.*, "Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery," *Nano Research*, vol. 1, pp. 203-212, 2008/09/01 2008.
- [58] S. Sun, Y. Cao, J. Feng, and P. Wu, "Click chemistry as a route for the immobilization of well-defined polystyrene onto graphene sheets," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 5605-5607, 2010.
- [59] J. Liu, L. Tao, W. Yang, D. Li, C. Boyer, R. Wuhner, *et al.*, "Synthesis, Characterization, and Multilayer Assembly of pH Sensitive Graphene–Polymer Nanocomposites," *Langmuir*, vol. 26, pp. 10068-10075, 2010/06/15 2010.
- [60] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, and G. Shi, "Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 5856-5857, 2008/05/01 2008.
- [61] S. D. Chakarova-Käck, A. Vojvodic, J. Kleis, P. Hyldgaard, and E. Schröder, "Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons and graphene dimers in density functional theory," *New Journal of Physics*, vol. 12, p. 013017, 2010.
- [62] T. Podgrabski, E. Hrabovská, V. Švorčík, and V. Hnatowicz, "Characterization of polystyrene and doped polymethylmethacrylate thin layers," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 16, pp. 761-765, 2005/11/01 2005.
- [63] A. Hunt and R. Ewing, *Percolation theory for flow in porous media* vol. 771: Springer Science & Business Media, 2009.
- [64] Y.-w. Jun, J.-w. Seo, and J. Cheon, "Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, pp. 179-189, 2008/02/01 2008.
- [65] T. Wang, Z. Liu, M. Lu, B. Wen, Q. Ouyang, Y. Chen, *et al.*, "Graphene–Fe₃O₄ nanohybrids: Synthesis and excellent electromagnetic absorption properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 024314, 2013.
- [66] R. Costo Cámara, "Synthesis and characterization of ultrasmall iron oxide magnetic colloids for biomedical applications," Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [67] E. Bellido, N. Domingo, I. Ojea-Jiménez, and D. Ruiz-Molina, "Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices," *Small*, vol. 8, pp. 1465-1491, 2012.

- [68] J. Park, S. Lee, and H. H. Lee, "High-mobility polymer thin-film transistors fabricated by solvent-assisted drop-casting," *Organic Electronics*, vol. 7, pp. 256-260, 2006.
- [69] N. Shukla and M. M. Nigra, "Synthesis and self-assembly of magnetic nanoparticles," *Surface Science*, vol. 601, pp. 2615-2617, 2007.
- [70] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films," *Polymer Engineering & Science*, vol. 38, pp. 2039-2045, 1998.
- [71] T. J. Rehg and G. Higgins, "Spin coating of colloidal suspensions," *AIChE Journal*, vol. 38, pp. 489-501, 1992.
- [72] J. Keddie, R. Jones, and R. Cory, "Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 27, p. 59, 1994.
- [73] G. Van Dalen and M. Koster, "2D & 3D particle size analysis of micro-CT images," *Unilever Res Dev Netherlands*, 2012.
- [74] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, *et al.*, "Exchange bias in nanostructures," *Physics Reports*, vol. 422, pp. 65-117, 2005.
- [75] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, and T. Betley, "Monodisperse 3d Transition-Metal (Co,Ni,Fe) Nanoparticles and Their Assembly into Nanoparticle Superlattices," *MRS Bulletin*, vol. 26, pp. 985-991, 2001.
- [76] M. Varón, M. Beleggia, T. Kasama, R. J. Harrison, R. E. Dunin-Borkowski, V. F. Puentes, *et al.*, "Dipolar Magnetism in Ordered and Disordered Low-Dimensional Nanoparticle Assemblies," *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013.
- [77] D. L. Leslie-Pelecky, X. Q. Zhang, and R. D. Rieke, "Self-stabilized magnetic colloids: Ultrafine Co particles in polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 5312-5314, 1996.
- [78] R. A. O'Brien, T. Chen, and R. D. Rieke, "Chemical modification of halogenated polystyrene resins utilizing highly reactive calcium and the formation of calcium cuprate reagents in the preparation of functionalized polymers," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 57, pp. 2667-2677, 1992/04/01 1992.
- [79] V. Castel, J. B. Youssef, and C. Brosseau, "Broadband ferromagnetic resonance measurements in Ni/ZnO and Ni-Fe-O nanocomposites," *J. Nanomaterials*, vol. 2007, pp. 4-4, 2007.
- [80] G. Herzer, "Soft magnetic nanocrystalline materials," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, pp. 1741-1756, 1995.
- [81] G. Herzer, "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 26, pp. 1397-1402, 1990.
- [82] R. M. Bozorth, "Ferromagnetism," *Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August 1993.*, vol. 1, 1993.

- [83] D. S. Gardner, G. Schrom, P. Hazucha, F. Paillet, T. Karnik, S. Borkar, *et al.*, "Integrated on-chip inductors using magnetic material (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 07E927, 2008.
- [84] M. Yamaguchi, K. Hyeon Kim, and S. Ikedaa, "Soft magnetic materials application in the RF range," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 304, pp. 208-213, 2006.
- [85] B. Viala, M. K. Minor, and J. A. Barnard, "Microstructure and magnetism in FeTaN films deposited in the nanocrystalline state," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 3941-3956, 1996.
- [86] S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani, and T. Masumoto, "High-frequency magnetic properties in metal–nonmetal granular films (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 5130-5135, 1996.
- [87] S. Couderc, B. Viala, P. Ancey, G. Bouche, and R. Pantel, "FeHfN and FeHfNO soft magnetic films for RF applications," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 41, pp. 3319-3321, 2005.
- [88] W. Li, Y. Sun, and C. R. Sullivan, "High-frequency resistivity of soft magnetic granular films," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 41, pp. 3283-3285, 2005.
- [89] V. Bekker, K. Seemann, and H. Leiste, "A new strip line broad-band measurement evaluation for determining the complex permeability of thin ferromagnetic films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 270, pp. 327-332, 2004.
- [90] C. Niamien, S. Collardey, A. Sharaiha, and K. Mahdjoubi, "Compact Expressions for Efficiency and Bandwidth of Patch Antennas Over Lossy Magneto-Dielectric Materials," *Antennas and Wireless Propagation Letters, IEEE*, vol. 10, pp. 63-66, 2011.
- [91] R. K. Mongia, A. Ittibipoon, and M. Cuhaci. (1994, Low profile dielectric resonator antennas using a very high permittivity material. *Electronics Letters* 30(17), 1362-1363. Available: http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_19940924
- [92] H. Attia, L. Yousefi, M. M. Bait-Suwailam, M. S. Boybay, and O. M. Ramahi, "Enhanced-Gain Microstrip Antenna Using Engineered Magnetic Superstrates," *Antennas and Wireless Propagation Letters, IEEE*, vol. 8, pp. 1198-1201, 2009.
- [93] R. Ramprasad, P. Zurcher, M. Petras, M. Miller, and P. Renaud, "Magnetic properties of metallic ferromagnetic nanoparticle composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 519-529, 2004.
- [94] I. Stavarache, "Voltage percolation thresholds evidenced in the electrical behaviour of different nanostructures," *arXiv preprint arXiv:1106.4419*, 2011.
- [95] Y. Mamunya, *Carbon Nanotubes as Conductive Filler in Segregated Polymer Composites-Electrical Properties*: INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [96] C. Gau, K. Cheng-Yung, and H. S. Ko, "Electron tunneling in carbon nanotube composites," *Nanotechnology*, vol. 20, p. 395705, 2009.

- [97] M. F. Hansen and S. Mørup, "Models for the dynamics of interacting magnetic nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 184, pp. L262-274, 1998.
- [98] T. L. Gilbert, "A Lagrangian formulation of gyromagnetic equation of the magnetic field," *Physical Review*, vol. 100, p. 1243, 1955.
- [99] P. Gelin, "New consistent model for ferrite permeability tensor with arbitrary magnetization state," *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, vol. 45, pp. 1185-1192, 1997.
- [100] N. A. Buznikov, I. T. Iakubov, A. L. Rakhmanov, and A. O. Sboyshakov, "High-frequency magnetic permeability of nanocomposite film," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 293, pp. 938-946, 6// 2005.
- [101] N.-N. Song, H.-T. Yang, H.-L. Liu, X. Ren, H.-F. Ding, X.-Q. Zhang, *et al.*, "Exceeding natural resonance frequency limit of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via superparamagnetic relaxation," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 3161, 11/07/online 2013.
- [102] K. Garello, "Matériaux magnéto-diélectriques en couches minces à forte perméabilité et à forte permittivité pour les applications microondes," Thèse, Université de Limoges, 2009.
- [103] J.-C. Peuzin and J.-C. Gay, "La mesure de perméabilité magnétique radiofréquence dans les couches minces - Application aux alliages métalliques Co Zr Nb."
- [104] J. C. M. Garnett, *Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II* vol. 205, 1906.
- [105] O. Acher and S. Dubourg, "Generalization of Snoek's law to ferromagnetic films and composites," *Physical Review B*, vol. 77, p. 104440, 03/27/ 2008.
- [106] P. M. T. Ikonen, K. N. Rozanov, A. V. Osipov, P. Alitalo, and S. A. Tretyakov, "Magnetodielectric Substrates in Antenna Miniaturization: Potential and Limitations," *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, vol. 54, pp. 3391-3399, 2006.
- [107] D. Sette, "Functional printing : from the study of printed layers to the prototyping of flexible devices," 2014.
- [108] E. M. d. C. Lobato, "Determination of Surface Free Energies and Aspect Ratio of Talc," Master, VirginiaTech University, 2004.
- [109] R. Mukherjee, S. Das, A. Das, S. K. Sharma, A. K. Raychaudhuri, and A. Sharma, "Stability and Dewetting of Metal Nanoparticle Filled Thin Polymer Films: Control of Instability Length Scale and Dynamics," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 3709-3724, 2010/07/27 2010.

Production scientifique

1. Conférences internationales

Thin films of magnetic nanocomposites with zero effective conductivity for RF applications (Poster)

H. Takacs, B. Viala, C. Gourgon, F. Duclairoir, J.-H. Tortai

Journées Nationales sur les Technologies Émergentes en micro-nanofabrication (JNTE)

21 – 23 mai 2013, Évian-les-Bains, France

Magnetic films of metal-graphene-polymer nanocomposites (Poster)

H. Takacs, B. Viala, C. Gourgon, F. Duclairoir, J.-H. Tortai

Trends in Nanotechnology (TNT)

9 – 13 septembre 2013, Séville, Espagne

Structural, magnetic and dielectric properties of non-conducting nanocomposites for RF applications (Oral + Proceedings)

H. Takacs, B. Viala, J.-H. Tortai, J. Alarcon Ramos, M. Bousquet, F. Duclairoir, C. Gourgon

PhD Research in Microelectronics and Electronics (PRIME)

30 juin – 3 juillet 2014, Grenoble, France

New approach to closely-spaced disordered cobalt-graphene nanocomposites for non-conductive ferromagnetic films: from local structure to radio-electric properties (Oral)

H. Takacs, V. Hermán, B. Viala, J. Alarcon Ramos, J.-H. Tortai, F. Duclairoir

IEEE International Magnetics Conference (Intermag)

11 – 15 mai 2015, Pékin, Chine

Non-conductive ferromagnets based on core shell nanocomposites for radio-electric applications (Oral)

H. Takacs, B. Viala, V. Hermán, J.-H. Tortai, F. Duclairoir, J. Alarcon Ramos, P.-H. Jouneau, H. Okuno, G. Tallec

Nanotech – Advanced Materials & Applications

14 – 17 juin 2015, Washington DC, États-Unis

2. Articles avec comité de lecture

Core double-shell cobalt/graphene/polystyrene magnetic nanocomposites synthesized by in situ sonochemical polymerization

DOI : [10.1039/C5RA06847A](https://doi.org/10.1039/C5RA06847A)

V. Hermán, **H. Takacs**, F. Duclairoir, O. Renault, J.-H. Tortai, B. Viala

RSC Advances, 2015, **5**, 51371-51381

New approach to closely-spaced disordered cobalt-graphene nanocomposites for non-conductive ferromagnetic films: from local structure to radio-electric properties

DOI : [10.1109/TMAG.2015.2445824](https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2445824)

H. Takacs, V. Hermán, B. Viala, J. Alarcon Ramos, J.-H. Tortai, F. Duclairoir

IEEE Transactions on Magnetics, 2015, **51** (11)

Non-conductive ferromagnets based on core shell nanocomposites for radio-electric applications

H. Takacs, B. Viala, V. Hermán, J.-H. Tortai, F. Duclairoir, J. Alarcon Ramos, P.-H. Jouneau, H. Okuno, G. Tallec

SpringerPlus, à soumettre

3. Brevets

Procédé de fabrication d'un composant comportant un empilement d'une couche fonctionnelle sur un film composite

B. Viala, **H. Takacs**, J.-H. Tortai

E.N. 14 61939, Demande de brevet déposée le 04/12/14

Procédé de transfert d'au moins une partie d'un film composite sur une membrane souple en polymère

H. Takacs, B. Viala

E.N. 14 61940, Demande de brevet déposée le 04/12/14

Résumé – L’ultra-miniaturisation en RF bute sur le paradigme historique du magnétisme : la trop grande conductivité des métaux de transition (Fe, Co, Ni) et de leurs alliages présentant par ailleurs les plus fortes perméabilités. A l’opposé, leurs oxydes (ferrites) sont bien isolants mais leurs propriétés à haute fréquence sont drastiquement plus faibles. Dans ce contexte, l’idée de matériaux magnétiques artificiels à base de polymère encapsulant des nanoparticules magnétiques métalliques se pose en alternative. Dans cette thèse, deux formulations de ce type encore peu développé de nanocomposites ont été réalisées, l’une à base de cobalt/polystyrène, l’autre à base de nickel/polystyrène. La grande originalité de ce travail porte sur une structure « cœur-double coquille », constituée de prime abord par la nanoparticule métallique pour le cœur, garantissant des propriétés magnétiques élevées. La première coquille est constituée de graphène (quelques nanomètres) jouant un double rôle : assurer une protection efficace et durable du cœur contre l’oxydation et servir de plateforme de fonctionnalisation chimique pour la deuxième coquille. La deuxième coquille est une couche ultra-fine de polystyrène dont le rôle est d’assurer à son tour l’isolation électrique des nanoparticules et de promouvoir un ordre ferromagnétique dipolaire grâce à une distance interparticulaire faible et bien contrôlée. Enfin, les films sont constitués d’un polymère hôte, qui est également en polystyrène. Ce choix permet une compatibilité chimique optimale entre les nanoparticules fonctionnalisées et la matrice. Dans un souci d’optimisation du procédé (réalisé intégralement par sono-chimie), les formulations ont d’abord été largement caractérisées afin d’améliorer la dispersion des nanoparticules en solution (par ultra-sonication), d’augmenter les interactions de surface entre les deux coquilles, par greffage covalent ou non, ainsi que la stabilité des suspensions colloïdales. Ces formulations ont ensuite été utilisées pour réaliser des films d’épaisseur micrométrique par spin-coating. Le greffage sera la clé d’une excellente tenue mécanique des films. Des spin-curves originales sont établies sur une grande plage de composition et permettent l’obtention de façon reproductible de films homogènes et uniformes sur des substrats 4 pouces. Dans le prolongement du dépôt, deux briques technologiques très innovantes (brevets) s’appuyant sur les propriétés d’énergie de surface très particulières des nanocomposites métal-polymère seront développées visant la planarisation/densification des films sur substrats durs et leur transfert (continu ou localisé) sur substrats flexibles. Un effort très important a été consacré ensuite à la collecte du panel le plus complet possible de propriétés de structure de ces composites en raison de leur grande complexité. Tour à tour, nous avons exploré les propriétés hydrodynamiques, structurales, interfaciales, thermiques et physico-chimiques en ayant recours à un grand nombre de techniques de nano-caractérisation. Au final, les propriétés fonctionnelles, c’est à dire magnétiques, électriques et radioélectriques sont expliquées avec un effort constant de précision et d’analyse comparative. On retient de ce travail quatre faits marquants : 1) des taux de charge en volume proches des limites physiques (~ 20 vol.%), 2) une combinaison DC unique entre aimantation à saturation élevée (0,6 T) et très grande résistivité (10^{10} $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 3) un caractère électrique percolatif dual (ohmique et tunnel) révélant aussi des défauts de conduction locale par clusters, et enfin 4) des perméabilité et permittivité effectives de l’ordre de 1,5 et 3,0 qui ont pu être évaluées avec succès jusqu’à ~ 15 GHz.

Abstract – Ultra-miniaturization of RF components faces a historical paradigm in magnetism: on one hand transition metals (Fe, Co, Ni) display the highest permeabilities but are too conductive. On the other hand, oxides are insulating but their properties are extremely low at high frequency. In that context, artificial magnetic materials based on metallic magnetic nanoparticles embedded in a polymer matrix could be an alternative. In this work, two nanocomposites formulations using sonochemistry were studied: one based on cobalt/polystyrene and the other on nickel/polystyrene. The originality lays on a core-double shell structure. The core is the metallic nanoparticle that provides high magnetization. The first shell is graphene (a few nm) that both ensures an efficient protection against oxidation and serves as a chemical functionalization surface. The second shell is an ultra-thin layer of polystyrene which role is to electrically insulate the nanoparticles and to promote a strong dipolar ferromagnetic order thanks to a well-controlled and short interparticle distance. At last the matrix is also polystyrene for chemical compatibility between functionalized nanoparticles and the matrix. In order to optimize the process, the formulations were first thoroughly characterized with the aim of improving nanoparticles dispersion, increasing interactions between the shells – by covalent or non-covalent grafting – as well as the suspensions stability. These formulations were then used to obtain micron-thick films by spin-coating. Grafting is the key of a good mechanical cohesion. Original and reproducible spin-curves are established over a broad range of nanoparticles fraction in order to yield homogeneous and uniform films on 4-inch wafers. Two film deposition-related processes involving surface energy of the nanocomposites were developed for film planarization and transfer objectives. A great effort has been made for precisely understanding structural properties of such complex nanocomposites. A wide number of nanocharacterization techniques were used for determining hydrodynamic, structural, interfacial, thermal and chemical properties. Finally, functional properties – i.e. magnetic, electrical and radioelectric properties – are detailed with comparative analysis. Four results can be highlighted: 1) a high volume fraction of nanoparticles, close to physical boundary (~ 20 vol.%), 2) a unique combination of high magnetization (0.6 T) and high resistivity (10^{10} $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 3) a dual electrical percolative behavior (ohmic and tunnel) revealing at the same time local conduction defects by clusters, and 4) effective permeability and permittivity of around 1.5 and 3.0 up to ~ 15 GHz, respectively.