



HAL
open science

Synthèse et étude d'hétérostructures diélectrique/magnétique dans des membranes d'alumine nanoporeuses

David Sallagoity

► **To cite this version:**

David Sallagoity. Synthèse et étude d'hétérostructures diélectrique/magnétique dans des membranes d'alumine nanoporeuses. Matériaux. Université de Bordeaux; Université catholique de Louvain (1970-..), 2015. Français. NNT : 2015BORD0210 . tel-01325239

HAL Id: tel-01325239

<https://theses.hal.science/tel-01325239>

Submitted on 2 Jun 2016

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 EN COTUTELLE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE LOUVAIN
SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la Matière Condensée
Par David SALLAGOITY

**Synthèse et étude d'hétérostructures
diélectrique/magnétique dans des membranes
d'alumine nanoporeuses**

Sous la direction de Catherine ELISSALDE
et de Luc PIRAUX

Soutenances le 13 Novembre 2015 (privée), 17 décembre 2015 (publique)

Membres du jury :

M. KIAT, Jean Michel	Directeur de Recherche, Ecole Centrale Paris	Rapporteur
M. TEMST, Kristiaan	Professeur des Universités, KU Leuven	Rapporteur
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche, ICMCB Bordeaux	Examineur
Mme. VIGNERAS, Valérie	Professeur des Universités, IPB Bordeaux	Examineur
M. NYSTEN, Bernard	Professeur des Universités, UCL Louvain	Examineur
M. MAJIMEL, Jérôme	Chargé de Recherches, ICMCB Bordeaux	Invité
M. PIRAUX, Luc	Professeur des Universités, UCL Louvain	Directeur
Mme. ELISSALDE, Catherine	Directeur de Recherche, ICMCB Bordeaux	Directeur

A Eric, Patxi, Stéphane, Lucio, Peio, Tcheub, et Goico

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé en cotutelle entre deux universités (Université catholique de Louvain et Université de Bordeaux 1) dans le cadre de l'école doctorale IDS FunMat, issue du programme d'échange international Erasmus Mundus : mes remerciements s'adressent inévitablement vers un panel assez impressionnant de personnes... je vais donc tenter de procéder de manière structurée, dans le but de n'oublier personne. Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs et examinateurs de ce travail, les Pr. Jean-Michel Kiat, Pr. Kristiaan Temst, Pr. Valérie Vignéras et Pr. Bernard Nysten. Un grand merci pour avoir accepté d'accomplir ce double exercice particulier.

J'adresse ensuite mes sincères remerciements au Pr. Laurent Servant, directeur de l'école doctorale IDS FunMat, ainsi qu'au Pr. Jean Etourneau pour avoir accepté et soutenu ma candidature « locale » en 2012. Cette expérience internationale (même si la France et le Pays basque ne sont pas très dépayés pour un basque) m'aura permise d'évoluer de manière considérable et de rencontrer des personnes formidables de toute nationalité et de tout horizon, A ce titre, je n'oublie pas de remercier tous les acteurs de la réussite de IDS FunMat, parmi lesquels les membres de la « management team » bordelaise, Dr. Marie-Christine Durrieu, Pr. Thierry Toupance, Dr. Thierry Tassaing, Dr. Stéphane Carlotti, Mme Marianne Delmas, Mme. Audrey Sidobre et Dr. Bernhard Zeimetz, mais aussi les membres de la team belge, Pr. Karine Glinel et au Pr. Alain Jonas.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux directeurs respectifs des deux Instituts parmi lesquels j'ai pu effectuer mes travaux de recherche. Je commence par remercier le Pr. Xavier Gonze, qui m'a accueilli au sein de l'Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN) rattaché à l'université catholique de Louvain. Puis évidemment, le Dr. Mario Maglione, directeur de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), rattaché à l'université de Bordeaux. Au-delà des aspects administratifs, de la présidence de mon jury de thèse et autres points de détails, je remercie sincèrement Mario pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur. Ce fut un réel plaisir de pouvoir compter sur une telle personne, et de pouvoir discuter de ferroélectricité entre deux réunions, au milieu d'un couloir, en salle café, ou devant le pont d'impédance qui ne m'a jamais trop apprécié. Merci encore pour tout.

J'en viens maintenant à mes directeurs de thèses, ou mes promoteurs comme le disent les belges. La gestion de ce doctorat en cotutelle a certainement été rude, je remercie évidemment mes deux promoteurs principaux pour leur implication et leur patience, mais ils l'ont cherché aussi... Je commence donc par remercier le Pr. Luc Piraux, physicien légèrement hermétique à mes petits problèmes de chimiste, qui a malgré tout su me faire confiance, m'a encouragé et même me comprendre. Merci Luc d'avoir su me questionner, m'a fait réfléchir autrement, me faire douter (et parfois même me faire peur), mais aussi et surtout de m'avoir orienté vers des solutions qui ont finalement porté leurs fruits. Je remercie évidemment le Dr. Catherine Elissalde, qui a su non seulement être un pilier

et un moteur dans la conduite scientifique et organisationnelle de ces travaux, mais aussi jouer le rôle d'une seconde maman (je ne sais pas si elle va apprécier), qui a su faire face à mes humeurs, m'encourager, me conseiller et me motiver quand il le fallait. Merci infiniment à Cathy pour son sérieux, son humanité, et sa générosité. Enfin mes remerciements s'adressent au Dr. Jérôme Majimel, qui s'est logiquement joint à ces travaux en début de thèse par sa contribution gigantesque en microscopie et au-delà. Un grand merci à Jérôme pour avoir libéré beaucoup de son temps et de son énergie malgré les difficultés, de m'avoir écouté et encouragé pendant ces trois années, que ce soit en termes scientifiques ou autres.

Comme je dois encore remercier de nombreuses personnes, je vais poursuivre par mentionner mes plus proches collaborateurs, j'entends par là ces quelques collègues de groupe, belges ou français, qui ont fait la différence et se sont rendus indispensables. Je remercie ainsi le nouvellement Dr. Flavio Abreu Araujo, qui aura obtenu son diplôme à l'UCL seulement 9 mois avant le mien, lui qui a débuté sa thèse en 1994. Il faut dire qu'il a eu du boulot en plus par ma faute les trois dernières années. Je remercie immensément Flavio, qui a su servir de passerelle indispensable entre mon esprit de petit chimiste et le soleil brillant au firmament de la physique appliquée (je crois d'ailleurs savoir qu'au-dessus, il n'y a personne). Merci également au Dr. Gaël Hamoir, qui m'a initié à l'accent belge de manière très (voire trop) brutale (il est de Namur), et qui m'a accessoirement enseigné les rouages de l'électrodéposition et la FMR. J'en profite pour remercier le Dr. Vlad Andrei Antohe de l'UCL également, pour sa disponibilité à toute épreuve, sa clairvoyance et sa précision dans tous les domaines. Concernant mes collègues bordelais, je remercie tout d'abord le Dr. Marjorie Albino avec qui j'ai partagé une maman, deux bureaux et même une chambre d'hôtel. Marjorie a un peu été la grande sœur que je n'ai jamais eu, mais elle est partie trop tôt, beaucoup trop tôt. Je remercie ensuite le Professeur Quentin (alias Dr. Quentin Simon), mi-étudiant, mi-ingénieur, mi-enseignant, mi-permanent, mi-non permanent, mi-breton, mi-éducateur spécialisé, pour un total de 3.5 personnes en une. Je remercie sincèrement Quentin pour avoir engagé une part conséquente de son temps dans le développement du volet hétérostructures en couche mince de ce travail, et d'avoir mis à contribution son expertise en pulvérisation cathodique et en ferroélectricité en général. A ce titre, je remercie sincèrement son responsable le Dr. Sandrine Payan, qui a parfaitement joué le jeu et a été d'un apport considérable dans nos choix et orientations. Je remercie naturellement mon ami et collègue IDS FunMat, lui aussi fraîchement diplômé d'il y a quelques mois, Dr. Gilles Philippot pour son soutien, sa sincérité, sa générosité et son chalet dans les Alpes. Pour clôturer cette rubrique, je remercie mes derniers collègues de bureaux qui sont arrivés en cours de thèse, à commencer par Pedro Miguel Sa, avec qui j'ai pu échanger beaucoup de mauvaises idées qui n'ont naturellement jamais abouties. Je remercie également mon associé à parts égales et membre honorifique du très fermé groupe de réflexion prospective, dont le siège social est situé au 87, avenue du Dr. Schweitzer, Bureau F34, Thomas Hérisson de Beauvoir de la Villehoin, issu de la reproduction des élites, bourgeois de formation. Je remercie Thomas pour ce qu'il est, tout

simplement. Enfin je remercie Mr. Sergey Basov, sorte d'ovni tout droit sorti de la Sibérie profonde, qui a repris avec brio la poursuite de ce travail dans le cadre d'une seconde thèse IDS FunMat et m'a soutenu de manière intense pour décrocher certains résultats majeurs dans les derniers instants de la rédaction.

Pour revenir à des choses toutes aussi sérieuses mais plus formelles, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer de près ou de loin. Je pense notamment aux gestionnaires, techniciens et ingénieurs des services communs dans chacun des deux laboratoires dont Eric Lebraux, Nathalie Blangenois, Carole Malburet, Pascal Van Velthem, Olivier Nguyen, Stéphane Toulin, Etienne Durand, Christophe Cona, Sandrine Quillateau, Jacques Doumengie, Aurore Becquevort, Bernard Clavel, Cyril Dufour, Fabien Palencia, Luc Coquillard, Edgar Borg, Nicolas Penin, Delphine Magnin, Dominique Denux, Sonia Buffière, Sébastien Fourcade, U-Chan Chung-Seu, Dominique Michau ou encore, Lionel Teule-Gay. Mais également tous les autres membres de mes divers groupes et autres, en particulier et dans le désordre, Clément, Baptiste, Robert, Laurent, Stéphanie, Cyril, Aurélie, Jérémy, Aurélien, Pierre. B, Walter, Alexandre, Wael, Mathias, Alice, Mickael, Lucile, Quentin. V, Guillaume, Juan Manuel, Pierre. H, Delphin, Anthony, Sébastien, Olivier. T, Vivien, Sandeep, Solange et Kévin.

Enfin, mes derniers remerciements sont adressés à ma famille, qui m'a soutenu, m'a fait confiance et a surtout su rester discrète tout au long de mes études et ma formation en général. Un grand merci sincèrement MJ, Dgedge, et Xabiztar pour ne m'avoir jamais posé trop de questions, jamais trop essayé de comprendre, jamais mis de pression et de simplement m'avoir permis de me changer les idées les quelques weekends parmi vous depuis le lycée, c'était parfait. Je ne peux m'empêcher de remercier la dernière personne ayant rejoint cette famille. Cette finlandaise un peu perdue rencontrée lors de mon premier séjour en Belgique dans une colocation douteuse hors de prix. Merci ma Salla d'être apparu dans ma vie comme tu l'as fait, et d'y être resté pour m'apporter cette magnifique petite fille, Itsi.

TABLE DES MATIERES

<i>Publications et communications scientifiques</i>	11
<i>Liste des abréviations</i>	13
<i>Liste des Figures</i>	15
<i>Liste des Tableaux</i>	17
INTRODUCTION GENERALE	19
1 Contexte de l'étude	23
1.1 Définitions et nomenclature	23
1.2 Historique et évolution des matériaux magnétoélectriques.....	25
1.3 Hétérostructures magnétoélectriques en couches minces	32
1.4 Hétérostructures magnétoélectriques 3D par l'approche template.....	41
1.5 Objectifs et démarche de notre étude	52
2 Réseaux de nanofils métalliques dans AAO	57
2.1 Introduction aux templates d'alumine nanoporeux	58
2.2 Electrodeposition des nanofils métalliques.....	65
2.3 Contributions à l'énergie magnétique	71
2.4 Caractérisations des propriétés magnétiques	78
3 Synthèse et propriétés des nanotubes dans AAO	85
3.1 La technique sol-gel	85
3.2 Synthèse sol-gel de nanotubes dans AAO.....	89
3.3 Elaboration des nanotubes $BaTiO_3$ et $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$	95
3.4 Caractérisations morphologiques et structurales.....	103
3.5 Caractérisation des propriétés diélectriques	115
3.6 Conclusions et perspectives	124
4 Réseaux tridimensionnels de nanocables cœur-écorce dans AAO	127
4.1 Etude et caractérisation du système prototype Ni-BTO ⁷⁰⁰	127
4.2 Etude préalable de la synthèse de nanofils $CoFe_2O_4$ dans AAO	136
4.3 Etude et caractérisation du système cœur-écorce CFO ⁶⁰⁰ -PZT ⁷⁰⁰	152
4.4 Premiers résultats sur le système CFO ⁵⁰⁰ -3*PZT ⁵⁰⁰	163
4.5 Conclusions	168
5 Hétérostructures magnétoélectriques alternatives de type (1-3)	173
5.1 Electrodeposition des nanofils $CoFe_2$ dans AAO/Si	175
5.2 Oxydation des nanofils $CoFe_2$ supportés.....	177
5.3 Dépôt sol-gel de $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ sur CFO ⁶⁰⁰ /Si	181
5.4 Pulvérisation cathodique de $(Ba,Sr)TiO_3$ sur CFO ⁶⁰⁰ /Si	183
CONCLUSION GENERALE	189
Références bibliographiques.....	193

TABLE DES MATIERES

Publications et communications scientifiques

PUBLICATIONS

1. Q. Liu, **D. Sallagoity**, M. Josse et O. Toulemonde, "On the Anomalous Magnetic Behavior and the Multiferroic Properties in BiMn_2O_5 ", *Inorg. Chem.* (2013), **52**, pp. 7853–7861.

2. **D. Sallagoity**, C. Elissalde, J. Majimel, U-C. Chung, N. Penin, R. Berthelot, M. Maglione, V. A. Antohe, G. Hamoir, F. Abreu Araujo et L. Piraux, "Synthesis and magnetic properties of Ni-BaTiO_3 nanocable arrays within ordered anodic alumina templates", *J. Mater. Chem. C*, (2015), **3**, pp. 107–111

3. C. Elissalde, U-C. Chung, G. Philippot, J. Lesseur, R. Berthelot, **D. Sallagoity**, M. Albino, R. Epherre, G. Chevallier, S. Buffière, A. Weibel, D. Bernard, J. Majimel, C. Aymonier, S. Mornet, C. Estournès et M. Maglione, "Innovative architectures in ferroelectric multi-materials: Chemistry, interfaces and strain", *J. Adv. Dielect.* (2015), **5**, 1530001.

COMMUNICATIONS

1. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and processes (EUROMAT), Sévilles, Espagne, 9-14 septembre 2013, "Ferroelectric/ferromagnetic core-shell nanowires : template-assisted sol gel synthesis" (ORAL)

2. 23rd IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), State college, Etats-Unis, 12-16 mai 2014, "Tunable magnetic properties of coaxial $\text{BaTiO}_3@Ni$ nanocable arrays" (ORAL)

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
AGFM	Magnétomètre à Gradient de Force Alternative
Cp-D	Mesures de la capacité et des pertes diélectriques
EDX	Spectroscopie d'énergie X dispersive
EFM	Microscopie à Force Electrostatique
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEBHR	Microscopie Electronique à Balayage haute résolution
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MFM	Microscopie à Force Magnétique
PED	Déposition Electronique Pulsée
PFM	Microscopie à Force Piézoélectrique
PLD	Déposition Laser Pulsée
PVD	Déposition physique par phase vapeur
RIE	Attaque d'ions réactifs pour lithographie
RFM	Mesure de Résonance Ferromagnétique
SAED	Diffraction Electronique (Selected Area)
SPM	Microscopie à Champ proche (sonde locale)
STEM-BF	Balayage Electronique en Transmission champ clair
SQUID	Magnétomètre à bobine supraconductrices
VNA	Analyseur de réseau Vectoriel

SYSTEMES ET MATÉRIAUX

AAO	Oxyde d'aluminium anodique
BFO	BiFeO_3
BTO	BaTiO_3
BCFO	$(\text{Bi}, \text{Ce})\text{FeO}_3$
BNT0	$(\text{Bi}, \text{Nd})\text{TiO}_3$
BLFMO	$(\text{Bi}, \text{la})(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_3$
BSTO	$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$
CAO	CoAlO_3
CFO	CoFe_2O_4
EtOH	Ethanol
FAO	FeAl_2O_4
HSQ	Film d'hydrogène-silsesquioxane pour lithographie
LSMO	$(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$
NaOH	Hydroxyde de Sodium
ND	Nanodot individuel
NDs	Nanodots
NF	Nanofil individuel
NFs	Nanofils

TABLE DES MATIERES

NT	<i>Nanotube individuel</i>
NTs	<i>Nanotubes</i>
NC	<i>Nanocable individuel</i>
NCs	<i>Nanocables</i>
NFO	<i>NiFe₂O₄</i>
NZFO	<i>(Ni,Zn)Fe₂O₄</i>
NCZF	<i>(Ni,Cu,Zn)Fe₂O₄</i>
PTFE	<i>Polytétrafluoroéthylène (téflon)</i>
PZT	<i>Pb(Zr,Ti)O₃ nécessairement PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃</i>
PMT-PT	<i>Monocristaux Pb(Mg,Ta)O₃-PbTiO₃</i>
PVDF	<i>Polyfluorure de Vinylidène</i>
PTO	<i>PbTiO₃</i>
PC	<i>Polycarbonate</i>
PS-bPEO	<i>[Polystyrène-block-(polyéthylène/polypropylène)]</i>
STO	<i>SrTiO₃</i>
SRO	<i>SrRuO₃</i>
THF	<i>Tétrahydrofurane</i>

AUTRES ABREVIATIONS

AC	<i>Courant électrique alternatif</i>
DC	<i>Courant électrique continu</i>
FE	<i>Ferroélectrique</i>
FM	<i>Ferromagnétique</i>
GMR	<i>Effet de Magnétorésistance Géante</i>
ICMCB	<i>Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux</i>
IMCN	<i>Institut de la Matière condensée et Nanosciences</i>
MF	<i>Multiferroïque</i>
ME	<i>Magnétoélectrique</i>
MEIPIC	<i>Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals</i>
PLACAMAT	<i>Plateforme de Caractérisation des Matériaux de Bordeaux</i>
RF	<i>Onde Radiofréquence</i>
TFT	<i>Configuration « Target face Target » en Pulvérisation</i>
UCL	<i>Université catholique de Louvain</i>
UB1	<i>Université de Bordeaux 1</i>

TABLE DES MATIERES

Liste des Figures

Figure. 1.1. Diagramme de Wenn.....	26
Figure. 1.2. Interactions entre propriétés ferroïques.....	30
Figure. 1.3. Connectivité des composites massifs ME.....	31
Figure. 1.4. Hétérosystème précurseur (1-3) épitaxié.....	35
Figure. 1.5. Connectivité des hétérostructures ME.....	36
Figure. 1.6. Mesures hybrides de couplage ME.....	37
Figure. 1.7. Mesure de coefficient magnétoélectrique sur substrat.....	39
Figure. 1.8. Hétérosystème (1-3) alternatif par copolymérisation.....	40
Figure. 1.9. Hétérosystème (1-3) alternatif par PLD-PED.....	41
Figure. 1.10. Hétérosystème (1-3) alternatif par l'approche template.....	43
Figure. 1.11. Nanofibres cœur-écorce par electrospinning.....	44
Figure. 1.12. Connectivité 3D hybrides de fibres 1D.....	45
Figure. 1.13. Agencement 3D de fibres 1D dans AAO.....	46
Figure. 1.14. Synthèse de NTs double-écorce dans AAO.....	47
Figure. 1.15. NTs double-écorces CFO-PZT/AAO.....	48
Figure. 1.16. NTs double-écorces CFO-BCFO/AAO..... ;	49
Figure. 1.17. Synthèse de NTs triphasé dans AAO.....	50
Figure. 1.18. NTs triphasés BLFMO-BSTO-NZFO /AAO.....	50
Figure. 1.19. Synthèse de NCs cœur-écorce dans AAO.....	51
Figure. 1.20. NCs cœur-écorce NFO-PZT/AAO.....	52
Figure. 1.21. NCs cœur-écorce Co-BTO/AAO.....	53
Figure. 1.22. Evolution des matériaux ME.....	55
Figure. 1.23. Hétérosystème (1-3) par sol-gel et électrodéposition.....	57
Figure. 2.1. Les deux anodisations de l'aluminium.....	61
Figure. 2.2. Paramètres géométrique de AAO.....	62
Figure. 2.3. Fabrication de AAO autosupporté.....	63
Figure. 2.4. Fabrication de AAO supporté sur substrat Si.....	64
Figure. 2.5. Set-up d'anodisation typique.....	65
Figure. 2.6. Structure des pores AAO.....	67
Figure. 2.7. Electrodeposition "trois électrodes".....	68
Figure. 2.8. Méthodes d'électrodéposition.....	69
Figure. 2.9. Electrodeposition de NFs Ni/AAO.....	71
Figure. 2.10. Domaines de Weiss d'un matériau FM.....	74
Figure. 2.11. Interaction dipolaire d'un réseau de NFs FM.....	77
Figure. 2.12. Précession de l'aimantation d'un NF FM.....	77
Figure. 2.13. Valeurs expérimentales du champ dipolaire.....	78
Figure. 2.14. Cycle d'aimantation d'un matériau FM.....	81
Figure. 2.15. Mesure RFM appliquées aux NFs/AAO.....	83
Figure. 2.16. Relations de dispersion des NFs/AAO.....	84
Figure. 3.1. Hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	88
Figure. 3.2. Condensation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$	89
Figure. 3.3. Polymérisation sol-gel.....	90
Figure. 3.4. Imprégnation en voie liquide de AAO.....	92

TABLE DES MATIERES

Figure. 3.5. Equilibre capillaire d'un liquide.....	94
Figure. 3.6. Transformations structurales de AAO.....	96
Figure. 3.7. Imprégnation sol-gel mal maîtrisée.....	101
Figure. 3.8. ATG/ATD du gel BTO en fonction du milieu.....	103
Figure. 3.9. ATG du gel BTO/AAO après prétraitement thermique.....	104
Figure. 3.10. ATG comparative des gels BTO/AAO et PZT/AAO.....	105
Figure. 3.11. NTs BTO après élimination de AAO (MEB).....	107
Figure. 3.12. Mécanisme d'interdiffusion atomique dans AAO.....	107
Figure. 3.13. NTs BTO dégradés par NaOH (MEB).....	109
Figure. 3.14. Séquence de dissolution de AAO optimisée.....	109
Figure. 3.15. Influence de la porosité de AAO sur les NTs (MEB).....	110
Figure. 3.16. Morphologie des NTs BTO ⁷⁰⁰ et BTO ⁵⁰⁰ (MEBHR).....	111
Figure. 3.17. Morphologie des NTs PZT ⁷⁰⁰ et PZT ⁵⁰⁰ (MEBHR).....	112
Figure. 3.18. Microstructure des NTs BTO ⁷⁰⁰ (MET).....	114
Figure. 3.19. Microstructure des NTs PZT ⁷⁰⁰ (MET).....	115
Figure. 3.20. Diffraction électronique sur PZT ⁷⁰⁰ (MET).....	116
Figure. 3.21. Echantillon plan NTs/AAO en configuration condensateur.....	119
Figure. 3.22. Cycles de polarisation électrique issus de la littérature.....	121
Figure. 3.23. Capacités et des pertes diélectriques de BTO ⁷⁰⁰ /AAO.....	125
Figure. 3.24. Multi-imprégnation sol-gel de AAO.....	128
Figure. 3.25 Influence de la concentration initiale du sol.....	128
Figure. 4.1. Support e-beam alternatif.....	130
Figure. 4.2. Morphologie des NCs Ni-BTO ⁷⁰⁰ (MEBHR).....	132
Figure. 4.3. Morphologie des NCs Ni-BTO ⁷⁰⁰ /AAO et Ni-BTO ⁷⁰⁰ (MET).....	133
Figure. 4.4. Taux de compaction des NFs/AAO.....	134
Figure. 4.5. Cycles d'hystérésis magnétiques Ni-BTO ⁷⁰⁰ et Ni/AAO.....	135
Figure. 4.6. Mesure RFM de Ni-BTO ⁷⁰⁰ /AAO et Ni/AAO.....	136
Figure. 4.7. Relations de dispersion de Ni-BTO ⁷⁰⁰ et Ni /AAO.....	137
Figure. 4.8. Diagramme Potentiel/pH du Co et Fe.....	140
Figure. 4.9. Diagramme de phase de l'alliage Co _{1-x} Fe _x	141
Figure. 4.10. Electrodeposition de NFs CoFe ₂ /AAO.....	141
Figure. 4.11. Oxydation CoFe ₂ /AAO (SQUID).....	144
Figure. 4.12. Oxydation CoFe ₂ /AAO (DRX).....	146
Figure. 4.13. Suivi de l'oxydation CoFe ₂ /AAO (DRX in-situ).....	147
Figure. 4.14. Oxydation CoFe ₂ /AAO (MEBHR).....	149
Figure. 4.15. Morphologie des NFs CoFe ₂ et CFO ⁶⁰⁰ (MEBHR).....	150
Figure. 4.16. Description de l'effet Kirkendall.....	151
Figure. 4.17. Oxydation CoFe ₂ -BTO ⁷⁰⁰ /AAO (MEBHR).....	153
Figure. 4.18. Oxydation CoFe ₂ -BTO ⁷⁰⁰ /AAO (SQUID).....	154
Figure. 4.19. Oxydation CoFe ₂ -PZT ⁷⁰⁰ /AAO (MEBHR).....	155
Figure. 4.20. Morphologie des NCs CFO ⁶⁰⁰ -PZT ⁷⁰⁰ /AAO (MEBHR).....	156
Figure. 4.21. Morphologie des NCs CFO ⁶⁰⁰ -PZT ⁷⁰⁰ /AAO (MET).....	157
Figure. 4.22. Oxydation CoFe ₂ -PZT ⁷⁰⁰ /AAO (SQUID).....	158
Figure. 4.23. Suivi de l'oxydation CoFe ₂ -PZT ⁷⁰⁰ /AAO (DRX in-situ).....	159
Figure. 4.24. Mesure du couplage ME à l'AGFM.....	161
Figure. 4.25. Propriétés FM de CFO avec la température.....	163
Figure. 4.26. Mesure du couplage ME au SQUID.....	164
Figure. 4.27. Oxydation CoFe ₂ -3*PZT ⁵⁰⁰ /AAO (SQUID).....	165

TABLE DES MATIERES

Figure. 4.28. Suivi de l'oxydation $\text{CoFe}_2\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO}$ (DRX in-situ).....	166
Figure. 4.29. Morphologie des NCs $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO}$ (MEBHR).....	168
Figure. 4.30. Morphologie des NCs $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}$ (MET).....	170
Figure. 5.1. Stratégie de synthèse alternative multi-étape.....	176
Figure. 5.2. Electrodeposition des NFs $\text{CoFe}_2/\text{AAO}/\text{Si}$ (MEBHR).....	178
Figure. 5.3. Séquence de dissolution des membranes AAO/Si	179
Figure. 5.4. Influence de l'oxydation des NFs/Si (MEBHR).....	180
Figure. 5.5. Oxydation des NFs $\text{CoFe}_2/\text{AAO}/\text{Si}$ (AGFM).....	182
Figure. 5.6. Déposition de la matrice PZT par voie sol-gel.....	183
Figure. 5.7. Hétérostructure alternative $\text{PZT}^{600}\text{-CFO}^{600}/\text{Si}$ (MEBHR).....	184
Figure. 5.8. Principe de la pulvérisation cathodique.....	185
Figure. 5.9. Hétérostructure alternative 1 $\text{BSTO-CFO}^{600}/\text{Si}$ (MEBHR)....	187
Figure. 5.10. Hétérostructure alternative 2 $\text{BSTO-CFO}^{600}/\text{Si}$ (MEBHR)...	189
Figure. 5.11. Coefficient magnétoélectrique de $\text{BSTO-CFO}^{600}/\text{Si}$	190

Liste des Tableaux

Tableau. 1.1. Matériaux composites et coefficients ME.....	32
Tableau. 3.1. Caractérisations FE dans AAO.....	120
Tableau. 4.1. Paramètres d'électrodeposition Ni/AAO.....	131
Tableau. 4.2. Données littérature électrodeposition CoFe_2/AAO	138
Tableau. 4.3. Paramètres d'électrodeposition CoFe_2/AAO	139
Tableau. 4.4. Données littérature CFO/AAO et NFO/AAO.....	143
Tableau. 4.5. Condition des recuits (expérience magnétométrie).....	143
Tableau. 4.6. Données de diffractions CoFe_2	145
Tableau. 4.7. Données de diffractions CFO.....	145
Tableau. 5.1. Paramètres d'électrodeposition CoFe_2/AAO	177
Tableau. 5.2. Données morphologiques des NFs/AAO/Si.....	181
Tableau. 5.3. Paramètres de pulvérisation du BSTO.....	186

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux multiferroïques possèdent simultanément plusieurs propriétés "ferroïques" : ferromagnétisme, ferroélectricité et/ou ferroélasticité. Ces matériaux multifonctionnels suscitent un intérêt considérable au sein de la communauté scientifique et sont porteurs de nombreuses applications qui exploitent le couplage entre ces propriétés. Ainsi, certains matériaux multiferroïques sont susceptibles de modifier de manière contrôlée le moment magnétique à l'aide un champ électrique ou, réciproquement, la polarisation électrique sous l'effet d'un champ magnétique. Ces matériaux suscitent l'intérêt des chercheurs depuis plus d'une cinquantaine d'années, mais les travaux sont de portée limitée en raison de la difficulté d'établir un fort couplage entre les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques au sein des systèmes monophasés. Mais cette situation a changé de façon spectaculaire dans les années 90 grâce aux progrès réalisés dans les techniques de synthèse qui ont permis de réaliser des multiferroïques monophasés en couches minces et de développer des matériaux composites magnétoélectriques par la combinaison de matériaux magnétostrictifs et piézoélectriques, dont le couplage indirect des propriétés ferroïques est de nature mécanique. Le couplage entre les ordres ferroïques peut être amélioré de plusieurs ordres de grandeur et permettre ainsi leur intégration dans des dispositifs de nouvelle génération tels que les mémoires non volatiles, les capteurs, les dispositifs RF accordables, les récupérateurs d'énergie, etc.

Ce travail s'intègre dans la démarche d'exploration de nouveaux matériaux composites magnétoélectriques nanostructurés initiée au milieu des années 2000 avec l'engouement suscité par le développement accéléré des nanotechnologies. Il concerne plus précisément les problématiques de synthèse et de caractérisation associées à la réalisation d'hétérostructures composites magnétoélectriques organisées en réseaux de nanofils et nanocables unidirectionnels par le biais de membranes d'alumine nanoporeuses AAO (pour Anodic Alumina Oxide en anglais). La densité d'interfaces entre les constituants diélectrique/magnétique des nanocables cœur-écorces ordonnés au sein de moules tridimensionnels est un atout majeur pour favoriser des processus de couplage magnétoélectriques d'origine mécanique. Nous nous intéressons essentiellement à l'étude approfondie et à l'optimisation des mécanismes de synthèse des nanocables cœur-écorce/AAO magnétique/diélectrique par un processus de d'élaboration multi-étapes complexe qui associe i) imprégnation en voie liquide (sol-gel) de nanotubes diélectriques sur les parois internes des nanopores de la membrane AAO, suivie d'un recuit de cristallisation à haute

INTRODUCTION GENERALE

température de la phase diélectrique, ii) électrodéposition de nanofils métalliques à l'intérieur des nanotubes formés au cours de l'étape précédente, qui peut également être suivie d'un traitement thermique à haute température en fonction de la phase magnétique visée (métal ou oxyde). Le caractère critique des différents traitements thermiques mis en jeu est une problématique clé qui fera l'objet d'une attention particulière durant la grande majorité du manuscrit.

Le chapitre 1 nous permettra d'introduire quelques notions et définitions de base pour présenter les tenants et aboutissants de la recherche des matériaux multiferroïques par un historique complet qui retrace son évolution depuis la découverte des premiers systèmes monophasés jusqu'aux systèmes multiphasés complexes et nanostructurés actuels. Ensuite, une revue des hétérosystèmes unidirectionnels magnétoélectriques sera effectuée afin de cibler très précisément les problématiques liées à la synthèse, l'étude et la caractérisation de systèmes 1D obtenus par l'utilisation de membranes d'alumine à des températures élevées. Nous clôturerons ce chapitre par une partie succincte dédiée à la définition précise de nos objectifs et de la démarche particulière que nous avons entreprise pour y parvenir.

Le second chapitre sera consacré à la présentation préalable des techniques d'élaboration et de caractérisation physiques des réseaux ordonnés de nanofils métalliques magnétiques obtenus dans les templates AAO vierges à partir desquels les systèmes cœur-écorce ME seront ensuite élaborés. Il débutera par une description détaillée des caractéristiques géométriques et des techniques de fabrication des membranes AAO. Les outils de contrôle des morphologies et de la porosité des membranes seront ensuite introduits à travers le cas de l'élaboration de membranes d'alumine nanoporeuses minces supportées sur wafer de Si. Cette introduction nous permettra de souligner la versatilité liée à l'utilisation de membranes AAO pour la synthèse de nanostructures magnétiques. Puis nous détaillerons les bases théoriques nécessaires au contrôle de la croissance des nanofils métalliques à l'intérieur des membranes nanoporeuses lors de l'étape d'électrodéposition. Le chapitre se terminera par un état des connaissances des propriétés magnétiques des réseaux de nanofils suivi de la présentation des techniques de mesures magnétiques statiques et dynamiques qui seront majoritairement utilisées tout au long de ce travail.

Le chapitre 3 concerne l'étape de modification du template AAO par l'imprégnation en voie liquide et la cristallisation à haute température de l'écorce diélectrique (BaTiO_3 et $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$) à l'intérieur des pores. Une introduction à la chimie sol-gel sera livrée dans un premier temps afin de définir les mécanismes de base de la technique et comprendre les enjeux que suppose sa transposition en milieu confiné (intérieur des pores des membranes AAO). Nous discuterons en détail de chacun des mécanismes mis en jeu lors de la formation des nanotubes, que ce soit lors de l'imprégnation physique du template dans la solution de précurseurs, la formation des nanotubes une fois le template retiré du liquide, et les mécanismes de cristallisation *in-situ* afin de sélectionner des paramètres de synthèses optimums (type de précurseurs, concentration et pH du sol, temps d'imprégnation, etc.). Un suivi de la cristallisation de nanotubes de

INTRODUCTION GENERALE

composition BaTiO_3 et $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ par analyse thermogravimétrique nous permettra de discuter en détail du caractère critique de l'utilisation de températures élevées pour la synthèse d'objets tubulaires nanostructurés à l'intérieur des membranes AAO. Une étude systématique par microscopie électronique sera menée dans le but de révéler la morphologie et la structure des nanotubes. Pour clôturer ce chapitre, une discussion générale sur la ferroélectricité des matériaux nanostructurés permettra d'introduire les moyens de caractérisation disponibles afin d'étudier les propriétés diélectriques des nanotubes synthétisés en milieu confiné. Les résultats obtenus à partir de la mesure des capacités et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence et de la température seront discutés et corrélés avec les données morphologiques et structurales tirées des caractérisations préalables en microscopie. Ce chapitre sera conclu par une discussion autour des solutions à mettre en œuvre afin de minimiser l'impact du recuit de cristallisation et ainsi favoriser la ferroélectricité de l'écorce.

Le chapitre 4 présente l'étude et l'optimisation de la fabrication des réseaux de nanocables cœur-écorce complets dans AAO. Il se subdivise en plusieurs parties dont la première concerne la validation de la faisabilité de la synthèse multi-étapes sur un système cœur-écorce de base Ni-BaTiO_3 nécessitant un seul traitement thermique. Ainsi nous discuterons du développement nécessaire pour adapter les techniques de synthèse des nanofils métalliques introduites dans le cadre du chapitre 2, aux membranes AAO modifiées par la présence de nanotubes. Les nanocables cœur-écorce Ni-BaTiO_3 seront caractérisés morphologiquement par microscopie, et leurs propriétés physiques seront déterminées par l'étude comparative avec des réseaux de nanofils Ni dans une membrane AAO vierge. La suite du chapitre portera sur l'étude exploratoire du système complexe $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, très prometteur pour mettre en évidence un couplage magnétoélectrique via les interactions mécaniques présentes aux interfaces des deux constituants. La synthèse de ce système nécessite deux transformations thermiques à haute température (cristallisation des nanotubes et oxydation *in-situ* des nanofils métalliques CoFe_2 électrodéposés). Dans un premier temps, une revue bibliographique sur l'électrodéposition des nanofils CoFe_2 nous aidera à déterminer les conditions de dépôt optimales. Nous nous pencherons ensuite sur l'étude du caractère critique de l'oxydation *in-situ* des nanofils métalliques en oxyde CoFe_2O_4 dans une membrane AAO vierge par microscopie électronique, magnétométrie et diffraction des rayons X pour ensuite étendre la comparaison aux membranes modifiées par la présence de l'écorce $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. Nous discuterons enfin de la mise en place de solutions originales et adaptées aux hétérostructures cœur-écorce 1D dans AAO pour sonder l'éventuelle présence d'un couplage magnétoélectrique, ainsi que des optimisations futures pour améliorer les propriétés morphologiques et physiques des systèmes cœur-écorces CFO-PZT.

Pour terminer le manuscrit, un cinquième et dernier chapitre succinct sera consacré à la présentation d'une étude réalisée en parallèle sur l'élaboration de films minces composites magnétoélectriques supportés sur wafer de Si dérivés des premières hétérostructures de type (1-3) obtenues au milieu des années 2000 par pulvérisation laser. Nous proposons

INTRODUCTION GENERALE

l'utilisation des templates nanoporeux d'alumine fins et fabriqués sur des substrats solides pour synthétiser ces systèmes originaux à partir des techniques sol-gel et électrochimiques développées dans le cadre des systèmes cœur-écorce, et de la technique de pulvérisation cathodique.

1 Contexte de l'étude

1.1 Définitions et nomenclature

La recherche dans le domaine des matériaux multiferroïques est vaste et issu d'acteurs variés tels que théoriciens, chimistes, physiciens appliqués, ou encore industriels. Ce domaine s'affiche comme un candidat idéal aux détournements sémantiques et aux raccourcis. Il implique généralement la confusion entre les termes « multiferroïque » et « magnétoélectrique » dont le chevauchement est cependant incomplet (Figure. 1.1). D'après la définition originale, un matériau multiferroïque noté MF est un matériau qui possède au minimum deux des trois ordres ferroïques : ferroélectrique, ferromagnétique et ferroélastique. Mais la majorité des matériaux multifonctionnels considérés possèdent essentiellement les deux ordres ferroélectrique (FE) et ferromagnétique (FM). En toute rigueur, ces matériaux localisés à l'intersection des cercles gras, représentés en rouge sur la Figure. 1.1 devraient porter le nom de matériaux « magnétoélectriques », sous-ensemble particulier de l'ensemble des multiferroïques. Mais beaucoup d'auteurs ont largement usé du terme « multiferroïque » pour les définir au point de valider cette appellation. Le terme « magnétoélectrique » existe bien, mais il est lui aussi naturellement détourné de sa définition de base par l'ajout de la notion de « couplage » entre les deux propriétés FE et FM. D'après la nomenclature admise, un matériau magnétoélectrique (ME) est un sous-ensemble du groupe des matériaux multiferroïques (MF) qui possède le couplage ME et selon cette logique, il est représenté par la zone mauve définie par le recouvrement du disque bleu avec la surface rouge. En réalité les matériaux ME recouvrent un domaine bien plus large n'appartenant pas aux matériaux MF. On parle de systèmes de type « ferroélectriques magnétisables » ou « ferromagnétiques polarisables ». Ces matériaux ne sont pas MF dans le sens où les deux ordres ferroïques FE et FM ne sont pas natifs au sein de la structure. Mais il arrive qu'un cristal purement FE crée un moment magnétique et fasse apparaître une aimantation, notamment lors d'une transition d'ordre FE par le biais de modifications structurales ou d'échanges électroniques. Inversement, un matériau purement FM peut engendrer un moment dipolaire par le biais de phénomènes similaires.

Afin de lever toute ambiguïté la recherche dans le domaine des matériaux MF/ME se définit par la conception, l'observation, l'étude, la compréhension, et l'optimisation de matériaux ME appartenant au disque bleu. L'intérêt majeur réside dans le couplage des propriétés FE et FM qui

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

autorise la modification de la polarisation du matériau par le biais d'un champ magnétique externe ou à l'inverse la modification de son aimantation par le biais d'un champ électrique. Ainsi, un matériau ferroélectrique non MF dont la magnétisation est rendue possible quel que soit le type d'interactions entre les deux propriétés sera considéré alors qu'un matériau MF natif dont les propriétés ferroïques n'interagissent à aucun moment ne sera pas pris en compte.

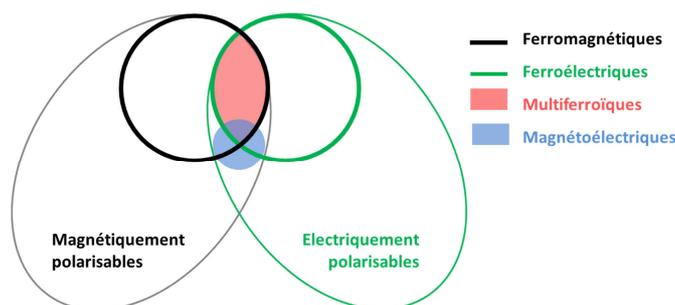


Figure. 1.1 Diagramme de Venn définissant le recouvrement des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques des matériaux multiferroïques et magnétoélectriques.

Un matériau FM est un matériau qui autorise une magnétisation stable et commutable sous l'influence d'un champ magnétique par le biais de phénomènes quantiques d'échanges électroniques. Les oxydes et alliages métalliques ferromagnétiques sont connus depuis des siècles, mais c'est seulement suite à la découverte et à la compréhension des Lois d'Electromagnétisme¹ que leur exploitation à l'échelle industrielle fut lancée : électro-aimants, aimants permanents, composants pour le stockage des données, électronique, etc. Des comportements plus complexes furent alors mis en évidence : dans le cadre de certains matériaux magnétisables, l'ordonnement des moments magnétiques individuels est antiparallèle. De ce phénomène particulier découlent deux cas de figures, i) la résultante des moments est nulle, on ne parle plus d'ordre ferromagnétique mais d'ordre antiferromagnétique, ii) la résultante des moments est différente de zéro, du fait d'une non-compensation des moments alignés dans un sens par ceux alignés en opposition, on parle d'ordre ferrimagnétique. Il faut savoir qu'il est rare de discriminer l'une ou l'autre tendance que l'on englobe dans l'appellation générale « ferromagnétique » lorsque l'on considère un matériau ME. D'une manière concomitante, un matériau ferroélectrique est un matériau isolant électrique dont la symétrie autorise une polarisation électrique stable et réversible par le biais de déplacement atomiques coopératifs. Les matériaux ferroélectriques appartiennent au sous-ensemble particulier de 10 des 32 groupes d'espaces non centrosymétriques possédant un axe polaire. Le caractère coopératif, ordonné et réversible de la polarisation des dipôles électriques sous l'action d'un champ électrique est similaire à la magnétisation des matériaux ferromagnétiques d'un point de vue phénoménologique. C'est pourquoi la nomenclature utilisée est

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

sensiblement identique. L'alignement antiferroélectrique existe et sera également considéré comme un ordre ferroélectrique à part entière.

1.2 Historique et évolution des matériaux magnétoélectriques

1.2.1 Matériaux magnétoélectriques monophasés

La recherche dans le domaine des matériaux ME initiée au 18^{ème} siècle se concentre sur les cristaux naturels. C'est l'allemand Rontgen qui observa pour la première fois un état d'aimantation dans un oxyde monophasé sensible au champ électrique en 1888². En 1894, le physicien français Pierre Curie fut le premier à prédire une corrélation possible entre propriétés électriques et magnétiques au sein d'un même cristal³. Selon lui *"les conditions de symétrie nous permettent d'imaginer qu'un corps peut se polariser magnétiquement lorsque l'on le place dans un champ électrique"* mais ce n'est qu'en 1926 que la notion de cristal « magnétoélectrique » est introduite par Debye⁴. De nouvelles considérations géométriques sont apportées en 1957 par Landau et Lifshitz⁵ qui marquent le début d'une période riche en découvertes : en 1959, Dzyaloshinskii⁶ prédit l'existence théorique d'un couplage ME au sein de l'oxyde antiferromagnétique Cr₂O₃, puis Astrov observe pour la première fois un état d'aimantation du même oxyde lorsqu'il le soumet à un champ électrique en 1960⁷. La réciproque est vérifiée un an plus tard par Folen⁸. A cette époque, l'excitation générale qui a suivi la mise en évidence d'une telle propriété a précipité la mise en place d'une série de conférences baptisées MEIPIC (pour MagnetoElectric Interaction Phenomena in Crystals). Entre les prédictions de Dzialoshinskii et la première édition du MEIPIC en 1973, plus de 80 nouveaux matériaux ME sont identifiés. Dès lors, la recherche s'est concentrée à découvrir de nouveaux candidats pour aujourd'hui en répertorier plus d'une centaine.

L'effet magnétoélectrique direct d'un matériau ME monophasé noté ME_H décrit la modification de la polarisation de l'échantillon par le biais d'un champ magnétique externe. A l'inverse, l'effet magnétoélectrique inverse noté ME_E décrit la modification de l'aimantation du matériau par le biais d'un champ électrique externe. L'expression du coefficient magnétoélectrique α découle de la théorie de Landau qui décrit l'énergie libre F du système en fonction du champ électrique et du champ magnétique appliqué^{9,10,11}. Cette expression se traduit par un développement en série d'Einstein de plusieurs termes d'ordres multiples. Selon l'expression de l'effet magnétoélectrique direct ME_H , la polarisation P du matériau est liée au champ magnétique appliqué H par la relation :

$$P = \alpha H \quad (1.1)$$

où le coefficient magnétoélectrique α est un tenseur de second rang qui représente la susceptibilité magnétoélectrique exprimée en s.m^{-1} en

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

unités SI ($\alpha = 4\pi P/H$ en unités gaussiennes sans dimension). Pour adapter ce paramètre aux spécificités géométriques des matériaux et aux dispositifs de mesures expérimentaux, on introduit un pseudo-coefficient ME appelé coefficient de potentiel magnétoélectrique, noté α_E et exprimé :

$$\alpha_E = \frac{\delta_P}{\delta_H} \times \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{\delta_E}{\delta_H} \quad (1.2)$$

avec ε_0 et ε_r respectivement les permittivités diélectriques du vide et du matériau. Ce coefficient exprimé en $\text{V cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ s'est imposé largement comme base comparative quantitative de la plupart des systèmes ME développés. Le coefficient ME indirect qui traduit la modification de l'aimantation M par le champ électrique E est rarement utilisé. Il est exprimé :

$$\alpha_H = \frac{\delta_H}{\delta_E} \quad (1.3)$$

A la suite de cette période faste, la découverte de nouveaux matériaux ME monophasés s'estompe peu à peu et les principales familles de systèmes monophasés les plus performants se comptent sur les doigts de la main^{12,13,14,15,16}. On essaie d'expliquer leur rareté et la faiblesse des effets ME relevés de multiples façons. D'une part, les phénomènes de couplage ne sont souvent possibles qu'à des températures difficilement accessibles ($< 150 \text{ K}$) pour les applications. Dépassé cette gamme, le matériau passe souvent d'un état ferroélectrique à paraélectrique, ou à l'inverse perd son ordonnancement magnétique. Les coefficients de potentiel magnétoélectrique α_E sont généralement faibles et sont souvent compris entre 1 et $20 \text{ mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$. En 1968, Brown énonçait déjà que le coefficient ME des systèmes monophasés resterait inférieur à la racine du produit de la susceptibilité magnétique et la susceptibilité électrique¹⁷. A cela s'ajoutent des problèmes d'ordres mécaniques et thermiques ou des limitations liées à la croissance et l'élaboration des cristaux¹⁵.

Une étape importante fut franchie en 2000 suite à la publication d'un article qui énumère et discute des phénomènes à l'origine des limitations des couplages ME dans les cristaux¹⁸. L'un des plus retenus concerne l'incompatibilité entre la présence d'un cation de transition d^0 en site B (d'une pérovskite) nécessaire à la formation d'une liaison covalente avec l'un des oxygènes environnant pour favoriser le caractère non-centrosymétrique du réseau FE, et le magnétisme qui repose sur la présence d'électrons non-appariés. D'un point de vue de la symétrie, la ferroélectricité exige une brisure de symétrie d'inversion spatiale figée tout en ayant une symétrie d'inversion temporelle variable. L'apparition d'une polarisation électrique spontanée est impossible jusqu'à ce que les distorsions de la phase paraélectrique soient suffisantes pour briser cette symétrie. A l'opposé, la brisure de la symétrie temporelle est essentielle pour l'établissement du magnétisme et de l'ordre de spin. Parmi les 233 groupes magnétiques de Shubnikov¹⁹, seuls 13 groupes (1, 2, 2', m, m', 3,

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6 et 6m'm') permettent l'apparition simultanée d'une polarisation électrique et d'une aimantation.

1.2.2 Matériaux magnétoélectriques composites

Des solutions technologiques sont recherchées pour surpasser les contraintes des matériaux monophasés et développer des matériaux ME assez performants pour les implémenter dans des dispositifs. La meilleure réponse fut la création de matériaux composites par l'association de deux composantes dont chacune porterait l'une des deux propriétés ferroïques, avec possibilité de couplage à température ambiante. Certains auteurs parlent d'abord d'approche pseudo-MF dans le sens où la double propriété n'est pas issue d'un seul et même matériau. Mais au fil des années, face aux performances des dits composites, ces matériaux ont su s'imposer et sont désormais considérés comme ME à part entière. L'idée de combiner deux matériaux qui présentent chacun l'un des deux ordres ferroïques FE et FM apparaît pour la première fois sous l'impulsion de Tellegen en 1948²⁰ mais ce n'est qu'en 1972 que Van Suchtelen propose un premier design composite réaliste d'un point de vue fabrication²¹. C'est alors que la première céramique composite ME vit le jour par une technique de solidification eutectique uniaxiale du système Co-Fe-Ba-Ti-O. Le matériau obtenu est un composé micrométrique multiphasé lamellaire au sein duquel la ferrite magnétostrictive CoFe_2O_4 est intimement liée à l'oxyde piézoélectrique BaTiO_3 (BTO). L'effet magnétoélectrique à température ambiante est mesuré à $130 \text{ mV cm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ et serait la conséquence des contraintes mécaniques concentrées aux interfaces des phases magnétostrictive et piézoélectrique des composites ME.

Par définition, un matériau piézoélectrique décrit une déformation linéaire en fonction du champ électrique externe appliqué et inversement une variation linéaire de sa polarisation sous l'application d'une contrainte mécanique. De la même façon, un matériau magnétostrictif décrit une déformation (non plus linéaire, mais quadratique par définition) en fonction du champ magnétique externe appliqué. La réciproque qui consiste en un changement de l'aimantation sous l'application d'une contrainte est appelé l'effet Villari. Martin et al.²² proposent alors une schématisation simple pour exprimer ce nouvel effet de couplage entre les propriétés FE et FM et le distinguer du phénomène rencontré dans les matériaux ME monophasés par l'introduction du couple contrainte/déformation (σ/ϵ) dans l'expression du phénomène (Figure. 1.2). D'après la définition de l'effet ME direct, l'application d'un champ magnétique génère une déformation mécanique sur les phases magnétostrictives, dépendante du coefficient magnétostrictif e^m tel que :

$$e^m = \frac{\partial \sigma}{\partial H} \quad (1.4)$$

Cette déformation est transmise aux phases piézoélectriques caractérisées par le coefficient piézoélectrique e^p via la contrainte σ dans

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

lesquelles apparaît alors une polarisation électrique P. Ce coefficient est exprimé selon l'équation :

$$e^p = \frac{\partial P}{\partial \sigma} \quad (1.5)$$

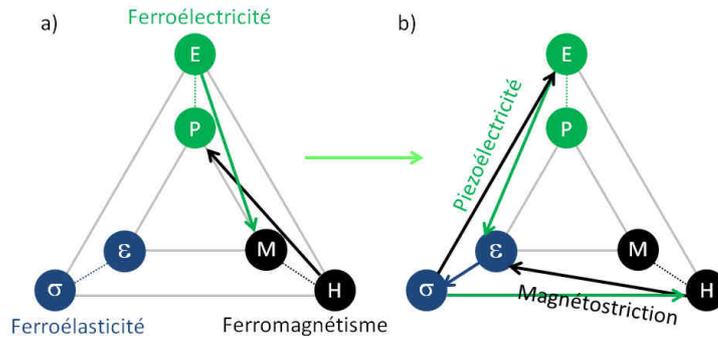


Figure. 1.2. a) Diagramme d'interactions intrinsèques entre les propriétés FE et FM d'un matériau ME monophasé. Le couplage et le contrôle réciproque des propriétés définissent le comportement magnétoélectrique du matériau, b) Diagramme d'interactions extrinsèques assistée par les phénomènes de contraintes/déformations présents à l'interface des deux constituants FE et FM d'un matériau composite ME. Le croisement des coefficients piézoélectriques et magnétostrictifs des matériaux définissent le coefficient magnétoélectrique.

Le coefficient magnéto-électrique est donc une propriété provenant du produit des coefficients piézoélectriques et magnétostrictifs. Nous pouvons l'exprimer de la manière suivante :

$$e^p e^m = \frac{\partial S}{\partial H} \cdot \frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial P}{\partial H} = \alpha_{ME} \quad (1.6)$$

D'après l'équation 1.7, l'association de phases disposant de coefficients magnétostrictifs et piézoélectriques les plus grands possibles est optimale. Cependant, l'expérience montre rapidement que cette expression est incomplète. Nan²³ introduit un facteur de couplage k^c avec $0 \leq k^c \leq 1$ qui traduit la contribution de phénomènes relatifs à la géométrie, à la qualité de l'assemblage, au nombre d'interfaces ou encore à la qualité microstructurale des constituants FE et FM tel que :

$$\alpha_{ME} = k^c e^p e^m \quad (1.7)$$

Malgré un facteur k^c élevé du fait du mélange dense et intime des deux phases, l'assemblage quasi parfait de Van Suchtelen était pour l'époque trop complexe d'un point de vue élaboration. Il l'est d'ailleurs resté pendant une vingtaine d'années durant lesquelles peu d'innovations en ce sens sont apparues, puisqu'en plus d'être complexe, le contrôle de la morphologie et la composition de tels systèmes n'est pas trivial.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

C'est dans les années 90 que des techniques de mises en forme innovantes, accessibles et adaptées sont développées et annoncent l'essor des matériaux composites ME. Dans un contexte scientifique plus global, cette période est marquée par le souhait d'influencer largement la structure et la morphologie des matériaux synthétisés, tendance plus connue sous le nom d'«engineering» des matériaux. Avec ces nouvelles technologies, il est possible d'assembler tout un panel de matériaux massifs aux propriétés individuelles intéressantes tels que les oxydes piézoélectriques BaTiO_3 (BTO) et $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), les ferrites magnétostrictives CoFe_2O_4 (CFO) et NiFe_2O_4 (NFO) ainsi que des alliages magnétiques tels que le Ni, et le Co. La technique de cofrittage de poudres dérivée de la synthèse d'oxydes en voie solide permet de stabiliser des particules polycristallines de dimensions micrométriques au sein de matrices 3D également polycristallines. Newnham décrit cette connectivité par l'annotation (0-3) selon le formalisme qu'il établit en 1978²⁴ (Figure. 1.3).

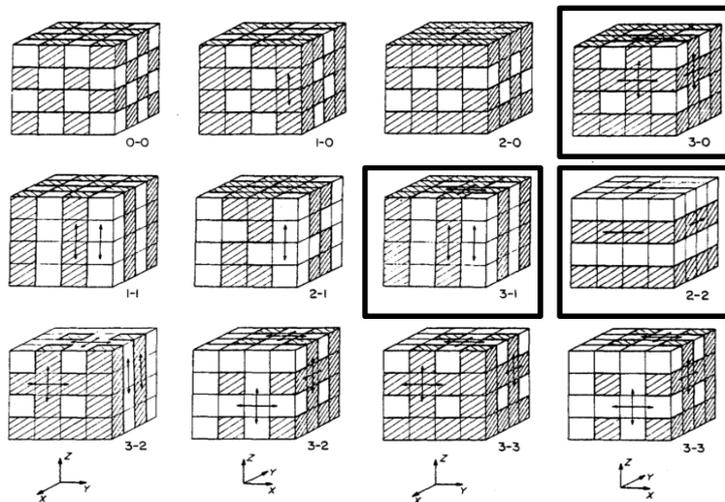


Figure. 1.3. La connectivité des assemblages composites ME selon le formalisme de Newnham, extrait de son article²⁴. Les connectivités des matériaux composites ME les plus fréquentes sont encadrées de noir : (0-3) pour des particules sphériques à zéro dimension dans une matrice 3D, (2-2) pour des couches laminaires superposées et (1-3) pour des entités unidirectionnelles ou des fibres dans une matrice.

L'annotation (0-3) symbolise l'inclusion de particules sphériques à zéro dimension à l'intérieur d'une matrice tridimensionnelle qui forme le matériau massif. L'effet magnétoélectrique mesuré expérimentalement dans ce type de composites est bien inférieur aux prédictions théoriques et le coefficient de potentiel magnétoélectrique ne dépasse pas des valeurs supérieures à $100 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ces faiblesses sont dues principalement à des problèmes de synthèse tels que la diffusion atomique interfaciale, les réactions chimiques entre les phases et les écarts des coefficients de dilatation thermique entre les deux constituants massifs. D'autre part, la

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

conductivité associée aux phases magnétostrictives (métalliques ou ferrites) dans les composites de type 0-3 peut entraîner la dégradation de l'isolation du composite et des problèmes de fuites de courant.

Les premiers composites de type 2-2 sont synthétisés dans les années 2000 par la superposition de couches massives d'oxydes (BTO, PZT, BFO, CFO, NFO), de l'alliage métallique à magnétostriction géante Terfenol-D, le Metglas ou encore de nouveaux polymères piézoélectriques. L'annotation (2-2) symbolise la superposition coplanaire d'une ou plusieurs couches laminaires pour former un film composite bidimensionnel. Leur élaboration offre un degré de contrôle élevé des morphologies : assemblage par cofrittage (c'est les cas des oxydes), par tape-casting, par collage physique ou par pressage uniaxial. L'orientation des couches selon le plan en font des matériaux composites anisotropes favorables à la diminution des pertes de courant en comparaison aux structures de type (0-3). Cette configuration permet d'atteindre des coefficients de potentiels magnétoélectriques très importants supérieurs à $10 \text{ V Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à l'image des composés à base de Terfenol-D. De nombreux articles récents dressent un état des lieux des systèmes composites ME massifs ^{22,25,26,27,28} parmi lesquels on retrouve les composés sélectionnés dans le tableau 1.1 avec leurs valeurs de coefficients ME.

Composite ME	Coefficients ME ($\text{mV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$)
(0-3) CFO/BTO ²⁹	50
(0-3) NZFO/PZT ³⁰	155
(2-2) NCZF/PZT/NCZF ³¹	782
(2-2) Terfenol-D/PMT-PT ³²	10 000
(2-2) Terfenol-D/PVDF ³³	1430
(1-3) Terfenol-D/epoxy-PZT ³⁴	500
(2-1) FeBSiC/PZT ³⁵	2200
(2-2) FeBSiC/PVDF ³⁶	21 460
(2-2) FeCoSiB/AlN ³⁷	31 000
(2-2) PZT-PVDF/Terfenol-D ³⁸	300
(0-3) CFO/P(VDF-TrFE) ³⁹	40

Tableau. 1.1. Liste des principaux matériaux composites ME et leur coefficient de potentiel magnétoélectrique

1.2.3 Hétérostructures magnétoélectriques

Au milieu des années 2000, la nouvelle tendance en ingénierie des matériaux pour la « nanostructuration » est à l'origine de l'éclosion de nouvelles techniques de croissances bottom-up (construction du matériau par le bas en opposition avec les techniques top-down classiques) de films en couches minces ou de matériaux nanostructurés parmi lesquelles on recense les dépôts physiques et chimiques de films minces, les synthèses par voie sol-gel, électrochimique et hydrothermale ou des synthèses en milieux fluides supercritiques. Le développement de moyens de caractérisations suit cette dynamique et se retrouve également en pleine expansion dans tous les domaines. Cet état de fait nous conduit à la dernière évolution en matière de recherche dans le domaine des matériaux

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

ME dans laquelle s'inscrivent nos travaux. Elle est née de la rencontre entre l'alternative ME composite et les nanotechnologies, précipitée par les spécifications toujours plus contraignantes de l'industrie microélectronique qui imposent la réduction drastique des tailles des systèmes embarqués dans les dispositifs. Le terme « hétérostructures » est justement introduit à cette époque pour marquer la séparation avec les technologies composites ME traditionnelles. Il symbolise la notion « d'architecturation » de structures complexes à petite échelle.

L'apport du caractère multifonctionnel des matériaux ME est indéniable, que le matériau soit monophasé, ou constitué d'un assemblage composite de matériaux massifs. Actuellement, les assemblages composites sont les seuls à présenter des propriétés ME suffisamment élevées, stables et contrôlables pour être intégrés dans des dispositifs. Mais ils sont grandement limités par leur géométrie et leur encombrement. Les avantages de la nanostructuration des composites ME sont multiples. Les composites massifs les plus performants sont réalisés par cofrittage ou sont associés par le biais de colles. Les interfaces entre les constituants piézoélectriques et magnétostrictifs sont polluées par la présence de phases secondaires dans le premier cas ou de couches physiques inactives ductiles dans le second qui affectent les effets ME mécaniques. D'une manière évidente, les interfaces sont la clé pour favoriser les processus de couplages via les contraintes élastiques et les déformations. Leur qualité et leur nombre sont limités dans les systèmes massifs quelle que soit la connectivité de l'assemblage, mais la construction de matériaux composites FE/FM à l'échelle du nanomètre permet de les découpler en augmentant le rapport volumique interface/matériau⁴⁰. Le pouvoir « d'engineering » de la matière déjà pressenti dans l'élaboration des composites massifs est maintenant décuplée. En effet, les paramètres tels que la forme, la taille, la densité, la composition ou encore l'orientation des phases piézoélectriques et magnétostrictives sont directement contrôlables par les conditions d'élaboration en nanosynthèse. La connexion intime des structures cristallines avec des paramètres de mailles cohérents, voire l'introduction de phénomènes d'épitaxie seraient à l'origine de nouveaux modes d'interactions : les modes de couplages élastiques ne suffisent plus pour expliquer la complexité des interactions entre les propriétés FE et FM attendues dans de telles structures.

Couplage par transfert de charges

Lorsque des structures magnétiques ultrafines sont soumises à des champs électriques par le biais d'électrodes métalliques, l'accumulation des charges à l'interface matériaux électrode (électrons de spins polarisés, trous d'électrons) peut provoquer des variations du comportement magnétique du film. C'est dans ce contexte un peu différent (spintronique) que de tels effets furent mis en évidence. Weisheit *et al*⁴¹ furent les premiers à observer un changement de la coercivité supérieur à 4.5% sur un film fin de FePt d'une épaisseur de 2nm suite à l'application d'un champ électrique. Ils associent cette variation de l'anisotropie magnétocristalline du matériau à la modification du nombre d'électron d non-appariés de la couche mince. Maruyama *et al*⁴² ont observé une variation de l'anisotropie magnétique

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

proche de 40% sur un assemblage Fe(001)-MgO(001) qu'ils attribuent à une variation de l'occupation relative des électrons au sein des orbitales 3^d du Fe. Cela devient intéressant lorsque cet effet est prédit⁴³ puis observé^{44,45} en 2009 au sein d'hétérostructures ME et qu'il est présenté comme responsable du couplage. Le nanocomposite consiste en une bi couche très fine de PZT (250 nm) et de LSMO (4 nm). Le caractère ultrafin de la couche magnétique (non magnétostrictive) la rend sensible aux variations des états électroniques fondamentaux de la couche ferroélectrique. Le système nanostructuré montre des variations claires de la courbe d'hystérèse ($M = f(H)$) sous l'impulsion d'un champ électrique par des modulations de l'aimantation à saturation. Le coefficient magnétoélectrique est alors différent des composites ME classiques d'un point de vue phénoménologique car aucune déformation mécanique n'intervient. Il est exprimé en mesurant directement le ratio $\Delta M/\Delta E$ et estimé à $8 \cdot 10^{-3}$ Oe cm V⁻¹.

Couplage par échange bias

Ce transfert résulte du couplage d'échange entre les spins non compensés concentrés à l'interface d'un matériau antiferromagnétique massif recouvert d'une couche magnétique. Il est largement considéré en spintronique pour contrôler électriquement les propriétés magnétiques du dit film. L'idée d'amorcer ce type d'échange au sein d'hétérostructures ME est issue des études réalisées dans le cas les matériaux ME monophasés (Cr₂O₃, YMnO₃, BiFeO₃) qui sont eux aussi antiferromagnétiques. La combinaison du système massif monophasé BFO avec une couche métallique ferromagnétique permettrait de moduler voire de contrôler les propriétés magnétiques de la couche sous l'application d'un champ électrique^{46,47}. Le champ électrique modifie la polarisation du BFO et affecte l'ordre antiferromagnétique intrinsèque à travers le couplage d'échange ferroélectrique-ferromagnétique, qui va provoquer des modifications des propriétés magnétiques de la couche métallique. Un tel effet a été observé pour la première fois dans une hétérostructure ME BFO-LSMO en couche mince epitaxiée⁴⁸. L'échange bias provient de l'ordre magnétique à courte échelle (quelques nanomètres) induit dans la couche BFO et serait la conséquence directe de la reconstruction électronique des orbitales interfaciales provoquée par l'épitaxie⁴⁹.

1.3 Hétérostructures magnétoélectriques en couches minces

1.3.1 Le système initiateur

La recherche d'hétérostructures magnétoélectriques est catalysée par le travail pionnier de Zheng *et al.* publié en 2004⁵⁰. Le bombardement par laser d'une cible céramique composée des cations Ba-Ti-Co-Fe-O positionnée en vis-à-vis d'un substrat monocristallin de SrTiO₃ (STO) [001] a

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

permis la formation d'un film mince composé de l'alternance des phases magnétostrictives CoFe_2O_4 (CFO) et ferroélectrique BaTiO_3 (BTO) à l'échelle nanométrique. La structure interne du film est décrite par l'enchaînement de nanopilliers unidimensionnels CFO encapsulés dans une matrice BTO. (Figure. 1.4. (b) et (c)).

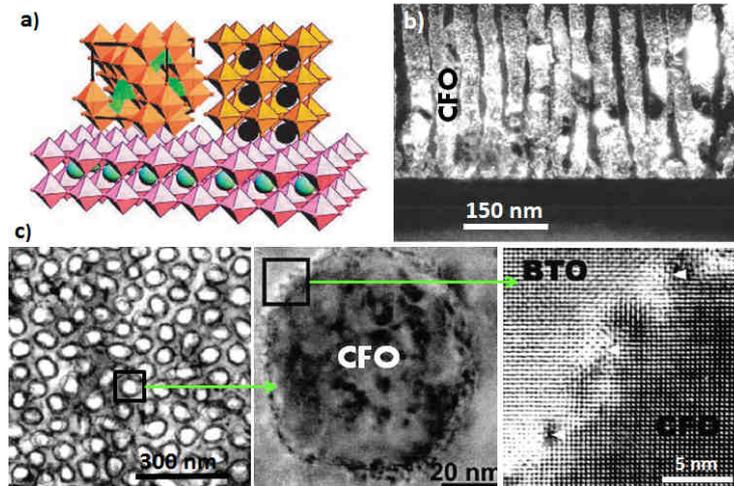


Figure. 1.4. a) Alignement épitaxial d'une phase cubique de type spinelle (haut gauche) avec une phase pérovskite (haut droit), sur un substrat orienté de type pérovskite (bas), b) Micrographie de Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution (MEBHR) en coupe transversale du dépôt auto-assemblé en nanopilliers de ferrite CFO encapsulés dans la matrice BTO, c) Micrographie MEBHR du film vu de dessus à divers grossissements.

Cette approche particulière est totalement inhérente à la technique de synthèse par dépôt laser (PLD). Elle se base sur deux concepts complémentaires. Le premier est lié aux affinités cristallographiques qu'il existe entre les phases cubiques de type pérovskite (BTO) et spinelle (CFO), toutes deux construites à partir d'un sous-réseau anionique tridimensionnel en coordination octaédrique. Cela conduit à des paramètres du réseau cristallin qui sont raisonnablement comparables. Le second aspect clé est lié au fait que la solubilité d'un composé dans l'autre (la pérovskite dans la spinelle et vice versa) est quasi-nulle, malgré le fait que la plupart des oxydes ternaires stables soient réputés pour admettre des lacunes cationiques et anioniques autorisant de multiples insertions atomiques. Ces deux aspects offrent alors l'opportunité intéressante de stabiliser spontanément des nanostructures hétérogènes alternées de phases pérovskite et spinelle par un processus de séparation de phases. Les deux phases CFO et BTO sont épitaxiées l'une par rapport à l'autre de même qu'elles le sont sur le substrat (Figure. 1.4. (a)). Le formalisme utilisé pour décrire ce nouveau type d'hétérostructures est calqué sur le modèle des composites massifs. Ainsi, le système en couche mince que nous

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

venons de décrire par l'enchainement vertical de nanopilliers est assimilé à des entités unidimensionnelles encapsulées dans une matrice tridimensionnelle appartient au formalisme (1-3) (Figure. 1.5. (c)).

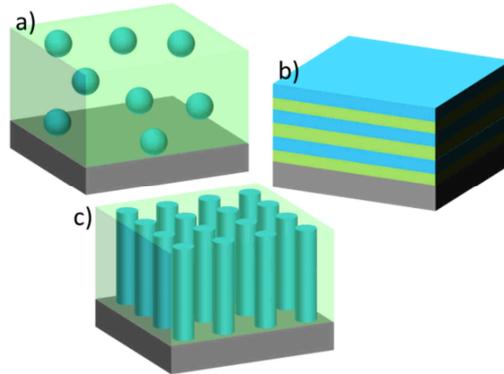


Figure. 1.5. Illustrations schématiques des 3 types de connectivités adaptées aux hétérostructures en couches minces supportées : (a) (0-3) film nanocomposite composé de nanoparticules (0) dans une matrice (3); (b) (2-2) hétérostructure horizontale alternant couches ferroélectriques (2) et magnétiques (2), ou dans certains cas une couche mince ferroélectrique (ou magnétique) déposée sur un substrat ferroélectrique (ou magnétique) et (c) (1-3) hétérostructure verticale avec des nanopilliers d'une phase encapsulée dans une matrice de l'autre phase (3).

En toute rigueur, le caractère tridimensionnel du matériau que l'on retrouve dans l'appellation (1-3) n'existe plus lorsque l'on considère des films minces bidimensionnels d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres : on opère un changement d'échelle pour modéliser des blocs de côtés équivalents à l'épaisseur du film pour définir la connectivité du nanocomposite (Figure. 1.5. c)).

1.3.2 Outils de caractérisation

La multiplicité des connectivités, des géométries, des compositions ainsi que des mécanismes de couplages mis en jeu dans le cas des systèmes composites nanostructurés est une force mais elle rend la compréhension ainsi que la mesure des coefficients ME difficiles. Les techniques conventionnelles de mesures directes adaptées aux matériaux massifs (monophasés ou composites) sont déviées vers des dispositifs de mesures hybrides de couplage magnétoélectrique. Ainsi selon l'architecture et le design d'une hétérostructure, on va cibler tel ou tel mode de couplage à révéler, selon telle ou telle direction, de manière directe ou indirecte, sur une petite surface ou une surface plus globale.

C'est ainsi que l'on introduit des mesures de magnéto-capacité, terme employé pour désigner une variation des paramètres diélectriques

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

sous l'effet d'un bias magnétique (Figure. 1.6.(b)) ou à l'inverse des caractérisations d'électro-aimantation pour désigner des mesures de modifications des paramètres magnétiques statiques (cycles d'hystérésis magnétiques) sous l'action d'une perturbation électrique (Figure. 1.6. (a)).

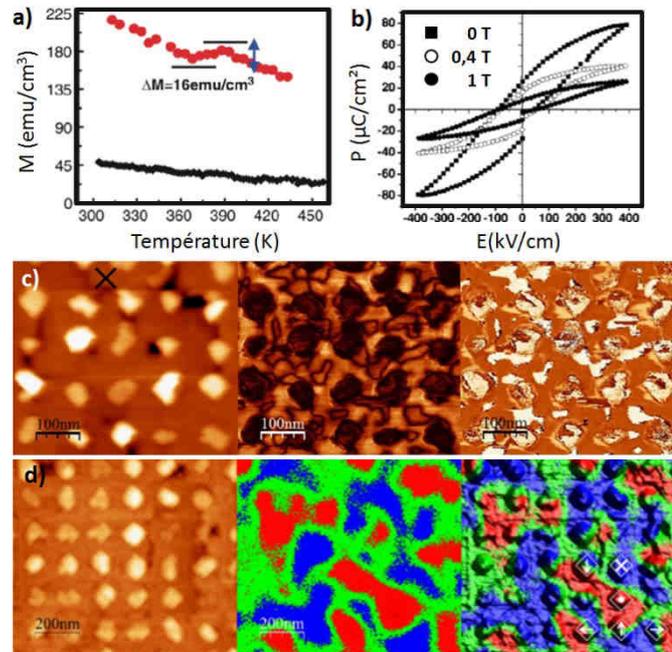


Figure. 1.6. a) observation d'une anomalie de l'aimantation de CFO à la température de transition ferroélectrique-paraélectrique de la matrice BTO⁵⁰ b) variation de l'hystérèse de polarisation sous l'influence d'un champ magnétique⁵¹, c) Images de topographie, d'amplitude et de phase ferroélectrique d'une surface d'une hétérostructure ME par PFM⁵², d) Images topographiques et cartographies d'aimantation MFM⁵².

Ces caractérisations se déclinent en multiples solutions mises en place selon les outils disponibles dans les laboratoires et il serait trop fastidieux de les décrire une à une. A titre d'exemple, Zheng et al ont mis en évidence le pseudo-couplage ME entre les deux constituants de leur système épitaxié CFO-BTO en observant une variation de quelques % de l'aimantation des nanopilliers de CFO sous faible champ magnétique (100 Oe)⁵⁰ à la température de Curie T_c de la matrice BTO (Figure 1.6. (a)). La transition de phase ferroélectrique-paraélectrique serait responsable des modifications du comportement magnétique de CFO.

Des mesures indirectes de couplage efficaces et locales ont été présentées sur des systèmes couches minces en couplant deux techniques de microscopie à champ proche PFM (Piezoresponse Force Microscopy) et MFM (Magnetic Force Microscopy) (Figure. 1.6. (c) et (d)). Elles sont bien adaptées aux hétérostructures planes sous forme de films et permettent de réaliser des images sous excitation électrique et magnétique. Les contrastes

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

renseignent sur le caractère FE et FM des constituants. D'autres techniques de mesures magnétiques dynamiques dérivées de la spintronique utilisent les phénomènes de résonance ferromagnétique (RFM) ^{28,53,54,55,56} sous polarisation électrique pour révéler des couplages ME. Il est connu depuis longtemps que les effets ME sont exaltés à la fréquence de résonance ferromagnétique des composites massifs, et il n'est pas rare d'associer deux valeurs pour comparer les coefficients magnétoélectriques de ces systèmes (l'une en conditions normales, l'autre à la fréquence de résonance). Les dispositifs RFM sont sensibles à des variations d'anisotropie magnétocristalline très discrètes de la composante magnétique responsables de déplacements plus ou moins marqués de la fréquence de résonance. Ils offrent la possibilité d'observer des phénomènes de réorganisation locaux très faibles en comparaison avec des techniques de mesures d'électroaimantation plus classiques qui nécessitent un renversement total de l'aimantation.

1.3.3 Hétérostructures couches minces de type (1-3)

Le nombre de publications concernant les nanostructures en couches minces de type (1-3) croît sensiblement comparativement à ses concurrents. La raison principale provient de l'accroissement significatif du nombre d'interfaces entre les phases piézoélectriques et magnétostrictives par rapport aux systèmes (0-3) et (2-2). La connectivité (1-3) permet également de s'affranchir des phénomènes de « bride » (traduction française de « clamping effect ») induit par le substrat à l'origine du blocage des déformations élastiques des systèmes laminaires (2-2) ^{57,58}. En effet, la majorité des interfaces FE et FM d'un système sur couche mince de type (1-3) n'ont aucun contact avec le support ce qui autorise leur expansion/contraction dans toutes les directions. Comme le succès du système initiateur auto-assemblé à partir de matériaux non-miscibles est largement tributaire de la technique PLD, la recherche s'est d'abord naturellement développée autour de cette technique pour comprendre en profondeur les mécanismes de croissance d'hétérostructures verticales et améliorer les propriétés ME. De nombreux articles sont parus au cours des dix dernières années pour étudier différentes combinaisons de pérovskites (BTO, BFO, PbTiO₃ (PTO), et PZT) et de ferrites de type spinelle (CFO et NFO) faisant varier les ratios volumiques des deux constituants (1/2, 1/1, et 2/1), ainsi que les types de substrats (LaAlO₃, SrTiO₃, MgAl₂O₄, MgO) avec des orientations différentes ([001],[110], et [111]) ^{57,58,59,60,61,62}.

Toutefois, les travaux qui relatent de la mesure de valeurs de coefficients ME des systèmes de type (1-3) sont rares. Les problèmes de fuites de courant sont récurrents à travers les nanopilliers à base de ferrite de résistivité relativement faible comparativement aux phases FE et entraînent la propagation de charges libres. De plus, la croissance de films oxydes épitaxiés sur des substrats orientés ne permet pas l'insertion d'un film conducteur métallique entre le substrat et la surface inférieure des films composite, nécessaire à la récolte d'un courant ou d'une tension.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

Deng et al ⁶³ sont les premiers à mesurer un coefficient ME direct sur un système en couche mince épitaxié NFO-BTO et BTO-NFO déposé sur substrat de type (111) 0.7 at.% Nb-SrTiO₃. (Figure. 1.7.). Ce système ne se présente pas comme un film mince de type (1-3) à proprement parler, mais plutôt sous la forme d'un film 2-2 dont l'interface entre les deux constituants est partiellement verticale en raison du caractère colonnaire très marqué du film de BTO (Figure. 1.7. (a)). Cette géométrie particulière permettrait de diminuer l'effet de « bride » du au substrat et de se rapprocher de la réponse magnétoélectrique des systèmes de type (1-3) tout en minimisant la propagation de charges libres.

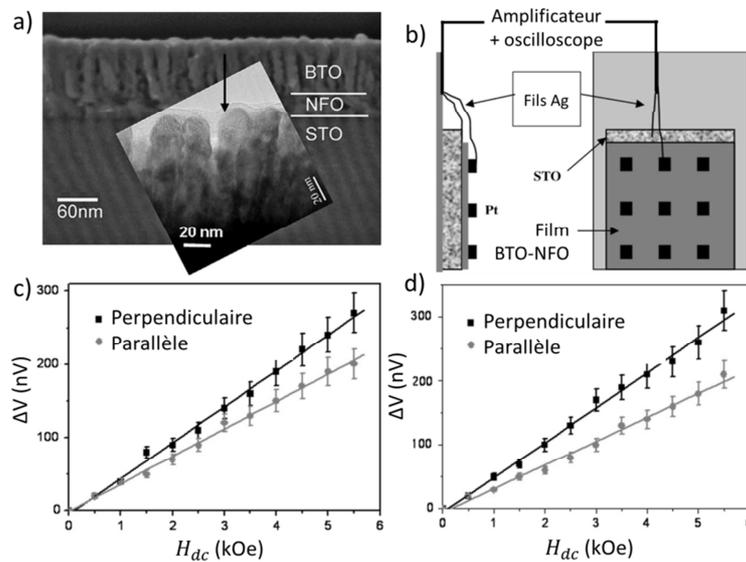


Figure. 1.7. a) Micrographie MEBHR de la tranche du film BTO-NFO/STO obtenu par deux dépôts PLD successifs ⁶³, b) principe de la mesure du coefficient magnétoélectrique, c) variation de la tension ME ΔV induite en fonction du champ magnétique bias continu H_{dc} pour un champ alternatif d'amplitude constante $\delta_H = 120e$, dans le cas du système BTO-NFO/STO et d) idem dans le cas du système NFO-BTO/STO ⁶³.

La Figure 1.7. (b) montre le schéma du dispositif de mesure mis en œuvre. Le film et son substrat sont fixés sur une plaque rigide suspendue en l'air qui prend place entre deux électro-aimants et un couple de bobines de Helmholtz qui permettent respectivement l'application de deux champs magnétiques parallèles dont i) un champ magnétique bias continu H_{dc} et ii) un champ magnétique alternatif δ_H de faible intensité. Afin de mesurer le signal induit δ_V , des plots de Pt de 300 μm de diamètre sont déposés sur la surface du film composite et sont connectés à un amplificateur par le biais de fils d'Ar. Le contact inférieur est réalisé par des fils d'Ar collés au niveau du substrat STO. Le coefficient magnétoélectrique est mesuré en termes de variations de la tension induite (à travers δ_V et ΔV) à température ambiante

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

en fonction des champs magnétiques H_{dc} et δ_H qui varient respectivement entre 0 et 5500 Oe et 0 et 12 Oe pour une fréquence de 1 KHz. Les auteurs publient des valeurs de coefficient magnétoélectriques de 79 et 44 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ pour le système NFO-BTO/STO selon l'orientation du champ appliqué et 37 et 31 $\text{mV cm}^{-1} \text{Oe}^{-1}$ concernant son homologue BTO-NFO/STO. Ces valeurs isolées restent assez faibles au regard des performances des systèmes composites massifs : l'effet majoritaire du substrat reste un frein important.

Des nouvelles hétérostructures imitent l'architecture des couches minces de type (1-3) obtenue par PLD mais se démarquent par les processus d'élaboration. Les solutions proposées sont assez rares mais les relever permet de souligner le potentiel et la créativité des chercheurs qui évoluent dans ce domaine de recherche. D'après certaines théories, l'énergie élastique épitaxiale induite par la méthode d'auto-assemblage classique pourrait être excessive et interférer localement avec les contributions magnéto- et électromécaniques à l'origine du couplage ME. Une équipe de chimistes moléculaires a développé le moyen d'empiler des couches laminaires d'or et de silice à l'aide de surfactants organiques⁶⁴. Ces recherches ont inspiré Ren *et al.* qui proposent en 2008 l'utilisation de copolymères à blocs [polystyrène-block-(polyéthylène/polypropylène)] amphiphiles notés PS-*b*PtEO pour élaborer un film CFO-PZT nanostructuré déposé sur substrat de Si par spin-coating⁶⁵ (Figure. 1.8).

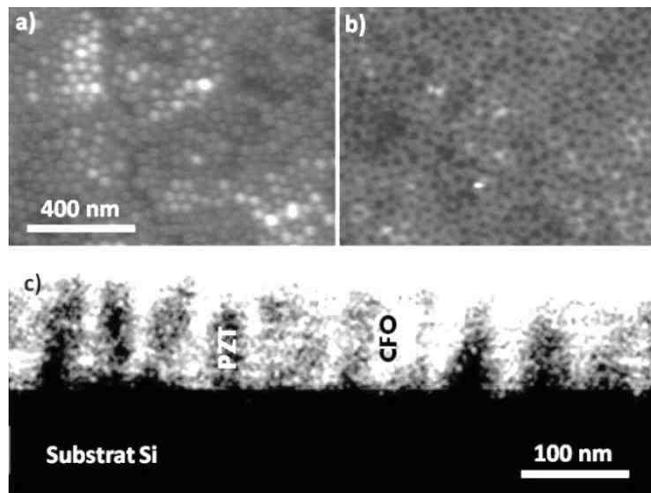


Figure. 1.8. a) image AFM de la surface du film copolymère PS-*b*PtEO imprégné des précurseurs CFO et PZT déposé sur substrat Si par spin-coating avant recuit de cristallisation, b) après cristallisation des précurseurs à 500°C pendant 24h, c) observation transversale du système cristallisé par Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Les précurseurs des phases PZT et CFO sont dissous séparément en présence de solvants organiques (l'un hydrophile, l'autre hydrophobe) puis mélangés dans du tétrahydrofurane (THF). Le polymère à bloc est

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

dispersé de son côté dans une seconde solution de THF. Lorsque les deux solutions sont mises en contact les précurseurs inorganiques s'organisent spontanément sur l'un ou l'autre bloc alterné le long des chaînes copolymères. Le dépôt par spin-coating sur un substrat de Si modifié est à l'origine de la formation d'un réseau hexagonal ordonné et un recuit à 500°C à 24h permet d'évaporer le solvant et de pyrolyser le polymère pour obtenir l'hétérostructure composite désirée. L'hétérostructure ainsi obtenue est décrite par une alternance quasi-parfaite de nanopilliers CFO et PZT non épitaxiés, à très large surface interfaciale, puisque le diamètre d'un pilier est estimé à une vingtaine de nanomètre pour une épaisseur de film totale de 100 nm. Les auteurs observent des variations de la réponse magnétique du CFO (variation de l'aimantation) lorsque qu'un champ électrique parallèle à la surface du film est appliqué à travers les zones riches en PZT.

Comes *et al.* proposent une autre voie alternative qui associe les techniques de croissance par PLD et PED (Pulsed Electron Deposition) avec la nanolithographie ⁵² (Figure. 1.9).

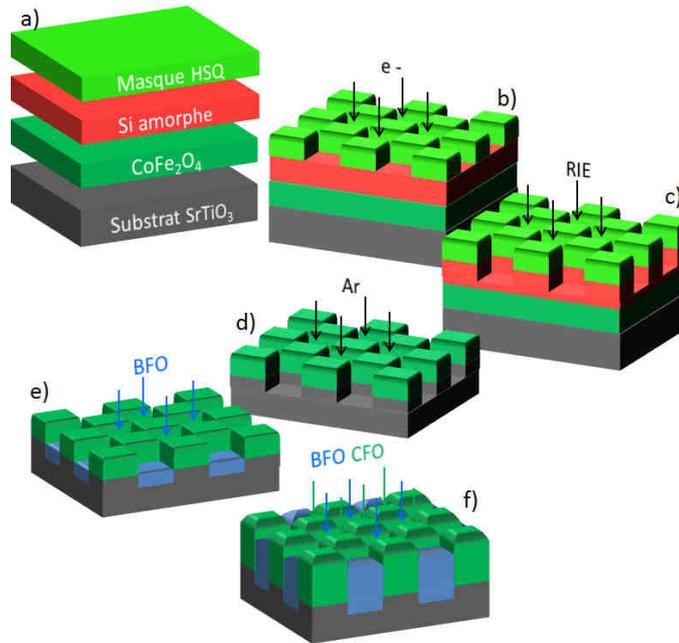


Figure. 1.9. Protocole de synthèse de couches minces CFO-BFO de type (1-3) par lithographie et PLD, a) Empilement des couches minces individuelles : CFO par PED, Si amorphe par PLD, film HSQ pour lithographie par spin-coating, b) Lithographie sélective du film HSQ par faisceau d'électrons et création du masque, c) décapage physique de la couche de Si amorphe par attaque aux ions réactifs (RIE), d) décapage par l'Ar du film de CFO, e) dépôt d'une fine couche directrice de BFO par PED, f) co-dépôt alterné de CFO et BFO par PED pour former le composite final.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

L'utilisation de techniques de patterning permet de limiter les phénomènes épitaxiaux mais surtout d'apporter un degré de contrôle supplémentaire de l'architecturation du nanocomposite. Les nanopilliers auto-assemblés par PLD sont majoritairement disposés aléatoirement sur le substrat alors qu'une croissance auto-assemblée dirigée localement par une empreinte permet d'obtenir des réseaux de nanopilliers ordonnés. Un substrat conducteur SrTiO_3 orienté [001] dopé Nb est préalablement modifié par la formation d'une couche d'accroche TiO_2 et permet le dépôt d'une fine couche de ferrite (12 nm) par PED. Une couche amorphe de Si épaisse de 20 nm est ensuite pulvérisée sur la surface de la couche CFO pour permettre une meilleure adhésion de la membrane résistive d'hydrogène-silsesquioxane (HSQ) déposée par spin-coating (Figure. 1.9 (a)). La gravure des motifs est réalisée par e-beam de manière à tracer un réseau de points de 50 nm de diamètre équidistants (Figure. 1.9 (b)) et l'empreinte est transférée à la couche Si par une attaque d'ions réactifs (RIE) en présence d'un flux gazeux SF_6 et O_2 (Figure. 1.9. (c)). Enfin, les volumes restant des couches Si et HSQ sont utilisés en tant que masques sacrificiels pour l'attaque à l'Ar de la sous-couche CFO pour former des îlots ordonnés de 3 à 4 nm de hauteur (Figure. 1.9. (d)). L'empreinte CFO est ensuite utilisée comme matrice pour diriger la croissance d'un film très fin de BFO (1 nm) par PED (Figure. 1.9. (e)). BFO est censé croître préférentiellement sur la surface du substrat pérovskite STO en laissant les nanopilliers CFO relativement propres en raison de la non-miscibilité des phases pérovskite et spinelle. Enfin, le co-dépôt BFO et CFO est amorcé lors d'une dernière étape par le bombardement simultané des deux cibles pour produire un film composite d'une épaisseur d'environ 25 nm (Figure. 1.9. (f)). Aussi étonnement qu'il puisse paraître, la couche mince obtenue présente une alternance verticale quasi-parfaite des phases BFO et CFO dont chacun des constituants présente les propriétés attendues mesurées par MFM et PFM.

Gao et ses collaborateurs présentent à leur tour leur système alternatif en couche mince de type (1-3) réalisé par un processus qui combine dépôt laser pulsé (PLD) avec l'utilisation de membranes d'alumine nanoporeuses ultrafines^{66,67}. La membrane est placée par collage sur la surface d'un substrat STO orienté [001] et modifié par le dépôt d'une couche conductrice de SrRuO_3 (SRO). Elle forme un masque physique qui permet de fabriquer des réseaux ordonnés de nanodots (NDs) très courts à partir d'oxydes tel que CFO et PZT que l'on peut recouvrir d'un film continu toujours par PLD (CFO ou PZT en fonction de la nature initiale des NDs) une fois la membrane et la couche de surface éliminées mécaniquement (Figure. 1.10). Les dépôts successifs sont conduits à 10^{-5} bar à des températures maximales de 550°C . Le couplage magnétoélectrique du système est sondé indirectement par le biais d'une mesure de magnéto-capacité en configuration condensateur entre l'électrode de SrRuO_3 pré-déposée et une électrode d'Au venant recouvrir la surface du film. Les auteurs montrent que la capacité (C_p) du matériau adopte un comportement dépendant du champ magnétique externe avec une variation mesurée à 0.03% sous 1T tandis qu'aucune variation n'est détectée pour un film PZT seul déposé sur un substrat identique dans des conditions similaires. Malgré la mise en relief de l'existence de relaxations de charges lors des mesures

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

d'hystérèse de polarisation, le couplage ME mesuré à faible fréquence (100 Hz) est attribué aux interactions élastiques aux interfaces des phases magnétostrictives et piézoélectriques du composé.

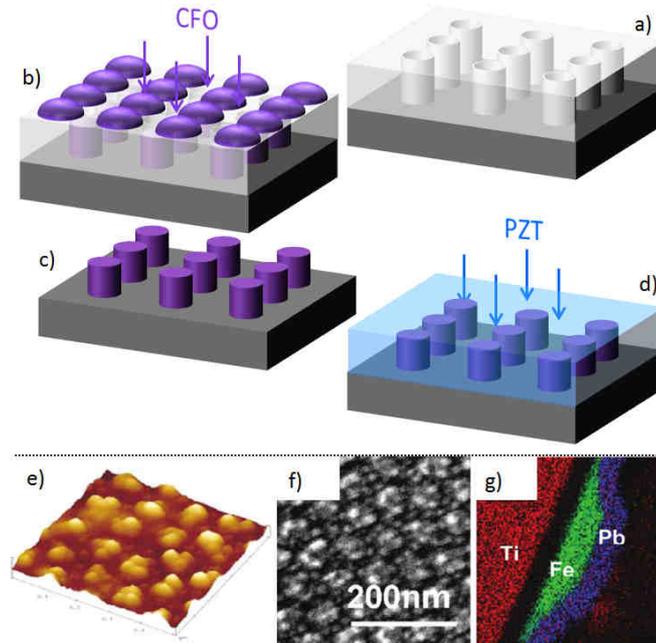


Figure. 1.10. a) Transfert du masque AAO sur le substrat par collage b) Dépôt du matériau qui constitue les nanodots par PLD, c) Elimination mécanique du masque et de l'excès de CFO pour révéler le réseau ordonné de nanodots, d) dépôt de la matrice PZT qui constitue le film mince par PLD, e) Image topographique tridimensionnelle AFM de la couche mince, f) Micrographie de la surface du film par MEBHR et g) Observation localisée sur un nanodot CFO recouvert de PZT en STEM-BF couplée EDX⁶⁷.

1.4 Hétérostructures magnétoélectriques 3D par l'approche template

1.4.1 Du nanodot, au nanofil et au réseau ordonné de nanofils

Pour développer de nouvelles hétérostructures à fort caractère unidimensionnel, on souhaiterait ne plus se limiter à l'étude de films minces bidimensionnels dont l'orientation 1D résulte de l'observation locale du matériau, pour évoluer en direction du système 1D optimal qu'est la fibre individuelle à très haut rapport de forme de section nanométrique et de longueur infinie. Zhang et al. ont récemment prédit qu'une fibre cœur-écorce isolée, de section nanométrique et constituée de deux phases FE et FM

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

libres de toute contrainte présenterait un couplage ME mécanique d'un ordre de grandeur supérieur aux valeurs les plus élevées jamais relevées sur les systèmes sous forme de couches minces⁶⁸. Xie et al. ont reporté l'utilisation d'une technique d'électro-extrusion (électrospinning en anglais) pour la production de NFs isolé infinis présentant une telle architecture cœur-écorce coaxiale de type (1-1)⁶⁹ (Figure. 1.11).

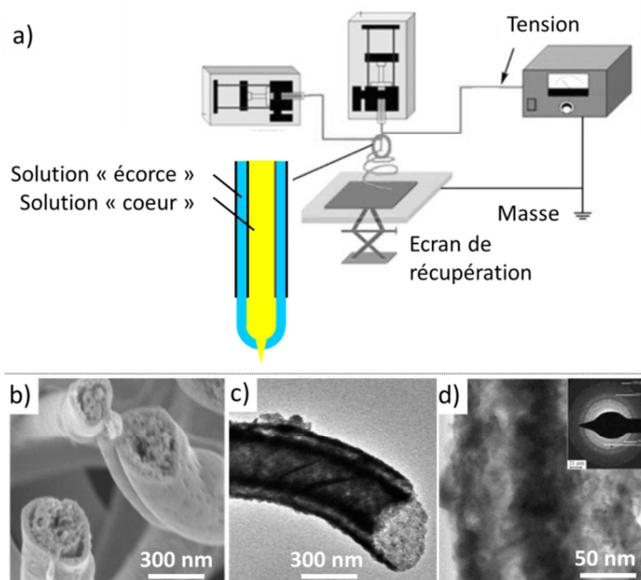


Figure. 1.11. a) Dispositif expérimental pour la synthèse de NFs cœur-écorce individuels par électrospinning, avec zoom sur la buse d'extraction, b) Micrographie MEBHR de fibres CFO-PZT isolées, c) et d) Micrographie MET à grandissement différents avec l'ajout d'un cliché de diffraction électronique en d)⁶⁸.

C'est une technique innovante qui dérive du savant mélange entre extrusion plastique, électrochimie et synthèse des matériaux par voie liquide. Si deux phases liquides compatibles sont électro-extrudées simultanément, la stabilisation de nanostructures solides biphasées oxyde/oxyde est possible sous le point d'électrification^{70,71}. Ce procédé est favorisé par les cinétiques d'évaporation des solvants et des processus de réactions chimiques qui sont plus rapides que le mélange entre les deux phases pourtant miscibles^{72,73}. Xie reporte la synthèse de NFs cœur-écorce ME individuels CFO-PZT d'un diamètre de 100 à 500 nm selon cette méthode, qui serait transposable à tous les matériaux FE et FM dans la limite de l'existence des précurseurs liquides. Le coefficient ME latéral (le long du fil) déterminé par PFM avec traqueur de résonance est estimé à $29.5 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$ ⁷⁴. Il est supérieur aux valeurs rapportées sur n'importe quelle hétérostructure composte massive ou en couche mince. En 2014, les mêmes auteurs transposent la synthèse vers l'élaboration de NFs cœur-

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

écorce CFO-BFO⁷⁵ sur lesquels ils relèvent un coefficient ME à l'échelle locale de $220 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Oe}^{-1}$.

Des concepts très actuels tels que les notions de « méta-matériaux » ou d'assemblages de matériaux tridimensionnels à partir de « blocs élémentaires »⁷⁶ s'inscrivent particulièrement bien dans cette logique car l'agencement ordonné et contrôlé de ces blocs élémentaires individuels dans l'espace permet l'élaboration de matériaux ME tridimensionnels alternatifs (Figure. 1.12). L'association verticale de nanofibres cœur-écorce performantes du point de vue des propriétés ME selon des configurations et orientations multiples permettrait de promouvoir des phénomènes de couplages inédits avec l'espoir de découpler les propriétés ME.

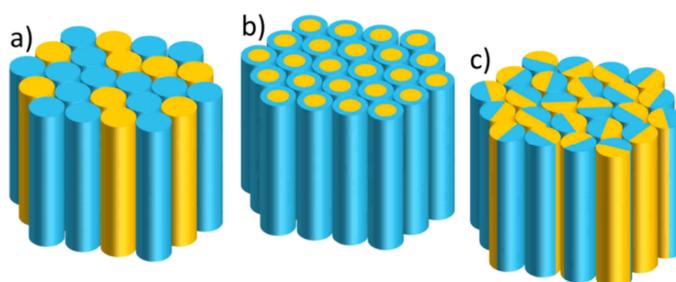


Figure. 1.12. Exemples de connectivités hybrides de composites ME assemblés à partir de blocs élémentaires filaires de type (1-1), a) Réseau tridimensionnel ordonné et compact de NFs aux propriétés alternées, b) Réseau tridimensionnel ordonné et compact de nanocables cœur-écorce et c) Réseau tridimensionnel ordonné et compact de nanocables de type Janus.

Nous introduisons précédemment l'utilisation de membranes nanoporeuses ultrafines pour élaborer des réseaux ordonnés de nanodots FM en couche minces encapsulés dans une matrice FE. L'utilisation des membranes nanoporeuses ne se limite pas à la synthèse de couches minces car elles sont élaborées à partir de processus accessibles et versatiles capables d'influencer largement les paramètres géométriques qui les définissent. Par exemple, l'augmentation de l'épaisseur des membranes nanoporeuses jusqu'à la dizaine ou la centaine de micromètres permet d'obtenir de véritables moules tridimensionnels traversés de dizaines de millions de canaux tubulaires. Ces templates nanoporeux (nomination courante que l'on reprendra souvent tout au long du manuscrit) sont particulièrement intéressants pour assembler et ordonner des objets filaires de type (1-1) en trois dimensions par des techniques de croissance bottom-up. Depuis dix ans, divers réseaux verticaux nanostructurés sont réalisés à l'aide de templates, sous forme de nanotubes creux (NTs) ou de nanofils pleins (NFs). Les voies de synthèses développées sont diverses, comme le dépôt en phase vapeur⁷⁷, l'imprégnation sol-gel^{78,79}, les voies liquides hybrides assistées par électrophorèse⁸⁰, ou encore la croissance électrochimique (électrodéposition)⁸¹. L'expérience montre qu'il est possible

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

de modéliser un large panel de matériaux avec des surfaces spécifiques importantes tels que les oxydes, les polymères et les alliages métalliques (Figure. 1.13).

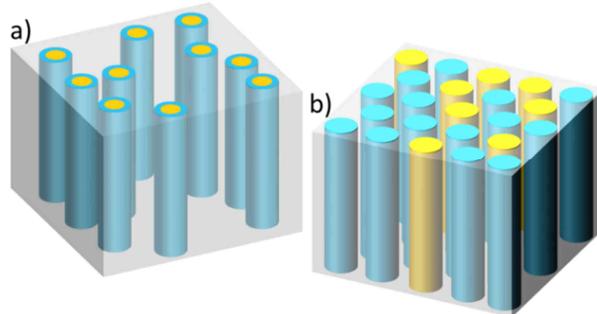


Figure. 1.13. Illustration schématique de l'agencement tridimensionnel de blocs élémentaires filaires de type (1-1) par moulage à l'intérieur des pores d'un template nanoporeux, a) cas arbitraire d'un réseau tridimensionnel désordonné de nanocables (NCs) cœur-écorce (jaune-bleu) à l'intérieur d'un template à base de Polycarbonate, b) cas arbitraire d'un réseau tridimensionnel ordonné à forte densité de deux types de NFs de compositions différentes (jaune et bleu) à l'intérieur d'un template nanoporeux d'alumine AAO.

Deux types de templates nanoporeux sont majoritairement utilisés. Les membranes à base de polycarbonate (PC) obtenues par bombardements d'ions lourds suivis d'une attaque chimique à partir d'un film polymère dense ont la particularité d'être facile à synthétiser. Elles présentent toutefois une faible porosité avec une répartition aléatoire des pores. Les membranes d'alumine amorphe plus communément appelées AAO (pour Anodic Aluminium Oxide) sont créées par anodisation de l'aluminium métallique. Le processus de synthèse est lourd mais particulièrement versatile. Les membranes AAO disposent de pores très bien ordonnés avec des taux de porosités importants pouvant atteindre 10^{11} pores/cm². Aussi, pour des questions de stabilité thermique évidentes, les membranes de type AAO ont tiré leur épingle du jeu et sont massivement utilisées aujourd'hui pour l'élaboration d'hétérostructures hybrides à base d'oxydes, qui nécessitent la mise en place de processus d'imprégnation complexes suivis de recuits de cristallisation à des températures élevées.

1.4.2 Réseaux 3D de nanotubes coaxiaux à double-écorce ferroélectrique-ferromagnétique

L'élaboration d'hétérostructures à l'intérieur de templates AAO est complexe et nécessite la mise en place de processus d'imprégnation bottom-up successifs suivis de recuits de cristallisation supplémentaires. Parmi les hétérostructures répertoriées dans la littérature, on relève

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

l'élaboration de systèmes double-écorce coaxiaux creux par l'enchaînement de deux imprégnations sol-gel successives des templates AAO (Figure. 1.14). Les objets (1-1) considérés individuellement sont des doubles NTs creux. Hua *et al.* rapportent la synthèse du système ME CFO-PZT en 2008⁸² immédiatement suivi du système CFO-BTO l'année suivante⁸³.

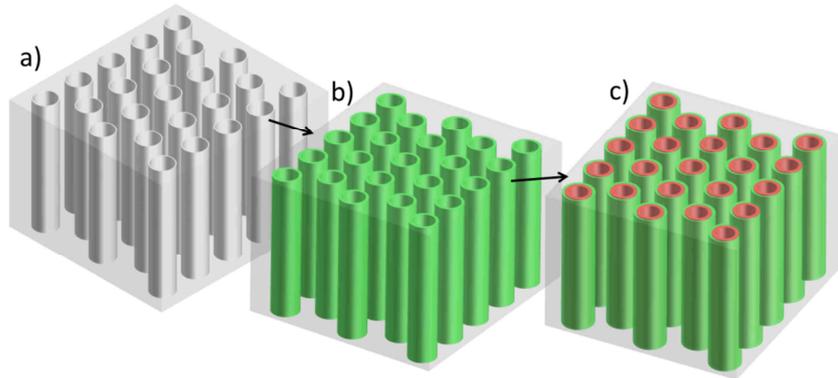


Figure. 1.14. Synthèse double-étape de NTs double-écorce dans AAO, a) Template AAO seul, b) Imprégnation et cristallisation de l'écorce externe FM (verte), c) Imprégnation et cristallisation de l'écorce interne FE (rouge).

Ils utilisent deux morphologies de templates AAO différentes (taille des pores de 300 et 80 nm). Les deux articles sont construits d'une manière similaire et présentent des analyses morphologiques par MEBHR et MET, structurales par diffraction électronique et des rayons X (DRX) et des mesures de propriétés FE et FM. (Figure. 1.15). L'imprégnation des NTs successifs est réalisée à partir de deux solutions i) minérales inorganiques (nitrates et chlorures) dans le cas de CFO et ii) organiques (alcoxydes et acétates) dans le cas de PZT. En réalité l'imprégnation d'une écorce individuelle (CFO ou PZT) est réalisée par la multi-imprégnation de trois sous-couches suivant le modèle double-écorce [CFO-CFO-CFO]-[PZT-PZT-PZT]. Les recuits intermédiaires mis en œuvre entre deux couches de même composition successives (CFO-CFO ou PZT-PZT) sont conduits à 400°C tandis que le recuit de cristallisation de l'écorce monophasée constituée des trois épaisseurs est conduit à 600°C pendant 10h. Les analyses morphologiques appuient la formation de NTs creux fins (30 nm) au sein desquels les deux phases CFO et PZT sont difficilement discriminables. L'analyse de diffraction électronique conduite au MET reste ambiguë tandis que la DRX confirme la présence des deux phases polycristallines. Des mesures des propriétés individuelles viennent compléter les résultats, mais nous n'insisterons pas plus dans leur interprétation dans ce chapitre d'introduction.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

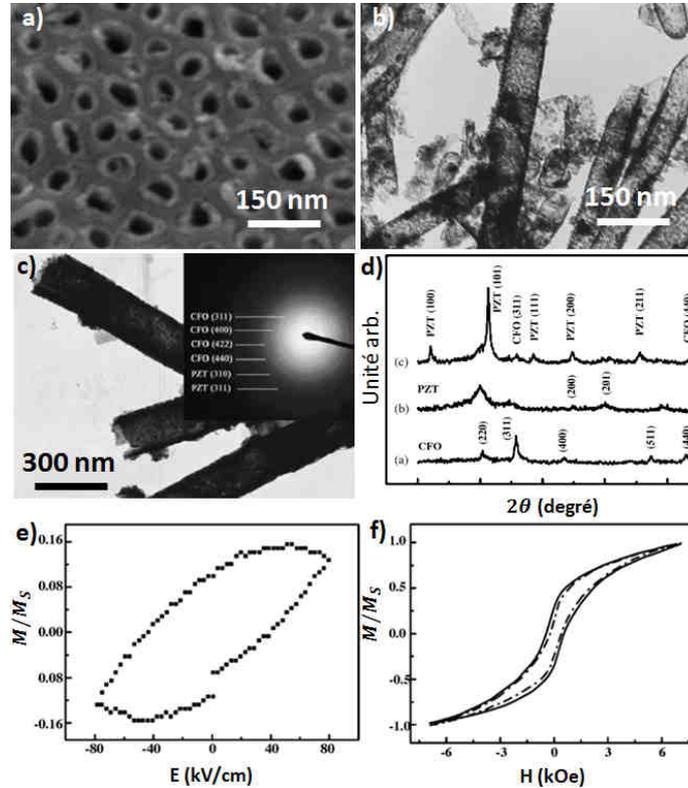


Figure. 1.15. a) Micrographie MEBHR d'un template AAO imprégné de NTs double-écorce CFO-PZT, b) Micrographie MET du système CFO-PZT 80nm après dissolution du template, c) Micrographie MET du système CFO-PZT 300nm avec cliché de diffraction électronique en insert, d) Diffractogramme DRX des NTs PZT, et CFO individuels puis du système double-écorce CFO-PZT 300nm, e) Hystérèse $P = f(E)$ du système CFO-PZT 300nm, f) hystérèse magnétique $M=f(H)$ de CFO-PZT 300nm⁸².

En 2012, Liu *et al.*⁸⁴ réalisent la synthèse d'un système de composition $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{FeO}_3$ (CFO-BCFO) à partir de précurseurs inorganiques (nitrates et chlorures) dans des templates commerciaux Whatman Anodisc avec un diamètre de pores de 200nm (Figure. 1.16). L'imprégnation de chaque écorce est effectuée en une seule étape et met en jeu des recuits de cristallisation de 600°C sous air pour des durées non spécifiées. Les morphologies des NTs obtenus sont similaires aux systèmes précédents malgré un processus d'imprégnation simplifié et les hystérèses FE et FM sont reportées de manière individuelle. Une comparaison des capacités et pertes diélectriques des nanotubes BCFO seuls avec présence ou absence de la seconde écorce CFO relèvent des variations de la constante diélectrique synonyme de couplage ME indirect. La même année,

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

les mêmes auteurs publient un second article dans lequel ils transposent leur savoir-faire au système $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNTO)⁸⁵

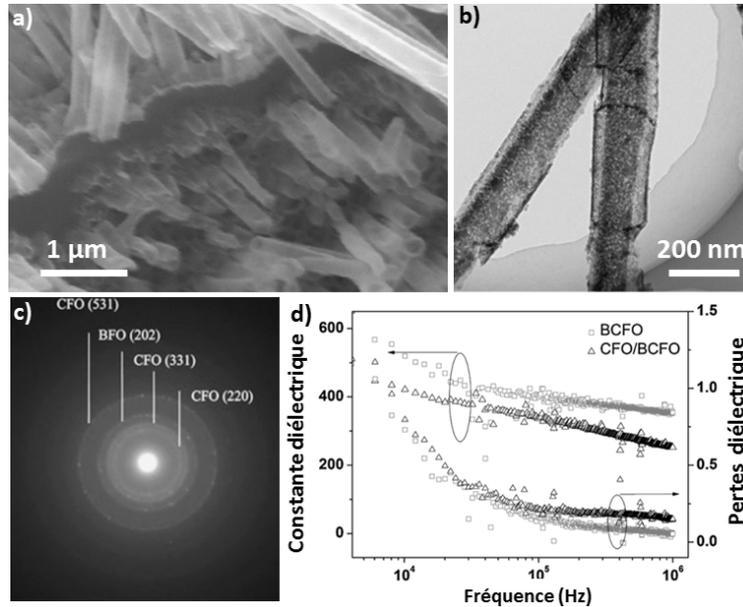


Figure. 1.16. a) Micrographie MEBHR des NTs double-écorce CFO-BCFO après dissolution du template, b) Micrographie MET de NTs CFO-BCFO isolés, c) Cliché de diffraction électronique d'un NT CFO-BCFO isolé et d) Mesure des capacités et pertes diélectriques de l'écorce BCFO en fonction de la fréquence et de la présence de CFO⁸⁴.

1.4.3 Réseaux 3D de nanotubes composés d'un mélange de phases ferroélectrique/ferromagnétique

Li *et al.* relayent une étude isolée sur l'élaboration d'un réseau ordonné de NTs constitués d'une écorce triphasée $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3\text{-Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BLFMO-BSTO-NZFO) et issus d'une unique imprégnation sol-gel à partir d'un mélange initial de précurseurs composé des tous les cations⁸⁶ (Figure. 1.17). Les auteurs se démarquent des études classiques par l'utilisation de templates AAO dont les nanopores (300 nm de diamètre) sont fermés sur l'une des surfaces dans le but d'augmenter l'épaisseur des objets tubulaires. Une imprégnation du template pendant 5h permet d'obtenir des NTs polyphasés d'épaisseur importante (80 nm). Le mélange de précurseur initial est réalisé à partir de la dissolution de nitrates, d'acétates et d'alcoxydes métalliques. L'article se résume à une description détaillée des paramètres expérimentaux mis en œuvre pour la synthèse des NTs polyphasés accompagnée d'une étude morphologique et structurale très complète par microscopie électronique (MEBHR et TEM) (Figure.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

1.18.(a), diffraction des Rayons X (DRX) (Figure. 1.18. (b)) et Spectroscopie Raman.

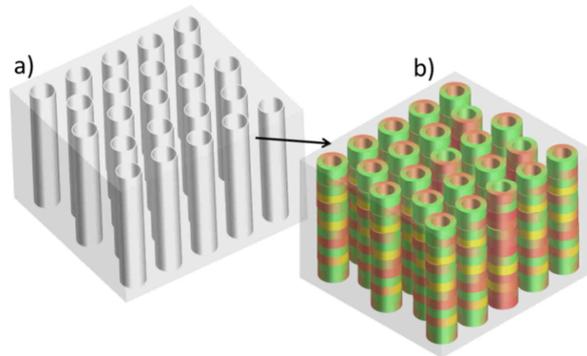


Figure. 1.17. Synthèse d'un réseau de NTs triphasé BLFMO-BSTO-NZFO par simple imprégnation sol-gel, a) Template AAO seul, b) Imprégnation et cristallisation de l'écorce polyphasée.

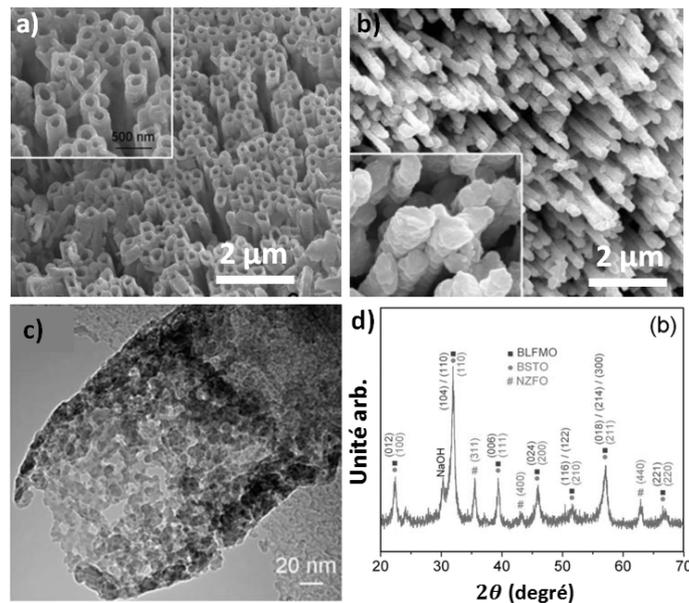


Figure. 1.18. a) Micrographie MEBHR du côté ouvert des NTs BLFMO-BSTO-NZFO après dissolution du template, b) Micrographie MEBHR du côté fermé des NTs BLFMO-BSTO-NZFO après dissolution du template, c) Cliché de diffraction électronique d'un NT BLFMO-BSTO-NZFO isolé et d) Diffractogramme DRX des NTs BLFMO-BSTO-NZFO après dissolution du template AAO.⁸⁶

Les NTs obtenus sont majoritairement polycristallins avec des tailles de grains équivalents à la quarantaine de nm et sont bien composés du

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

mélange des phases cristallines attendues. Une mesure d'hystérèse magnétique de l'ensemble des NTs dans le template vient compléter l'étude structurale et morphologique.

1.4.4 Réseaux 3D de nanocables cœur-écorce ferromagnétique-ferroélectrique

Ce type particulier d'hétérostructures 1D correspond aux systèmes ME d'intérêts de ce mémoire. Le premier réseau de nanocables (NCs) cœur-écorce NFO-PZT ordonné dans une membrane d'alumine nanoporeuse est reporté par Liu en 2007. Il est élaboré par le biais d'une synthèse multi-étapes qui associe i) imprégnation par voie sol-gel et cristallisation *in-situ* des NTs FE, ii) électrodéposition de NFs métalliques NiFe_2 à l'intérieur du template modifié et iii) oxydation *in-situ* des NFs métalliques pour obtenir la phase spinelle NFO⁸⁷ (Figure. 1.19). La complexité d'une telle réalisation est accentuée par la pluridisciplinarité associée à l'utilisation de deux techniques très différentes. L'incorporation de NFs métalliques par électrodéposition à l'intérieur des NTs synthétisés par sol-gel implique une qualité d'imprégnation irréprochable pour maintenir les surfaces du template et les parois internes des NTs relativement propres.

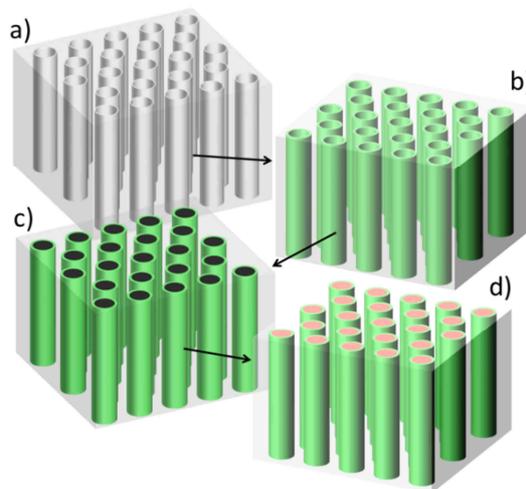


Figure. 1.19. Synthèse multi-étapes d'un réseau de NCs cœur-écorce (NFO-PZT), a) Template AAO seul, b) Imprégnation et cristallisation de l'écorce PZT, c) électrodéposition des NFs NiFe_2 et d) recuit d'oxydation des NFs NiFe_2 en spinelle NFO.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

L'utilisation de templates avec des diamètres de pores suffisants (supérieur à 100 nm) est donc préférable. Dans l'article de Liu, les templates AAO de diamètres de pores 200 nm sont imprégnés dans un sol réalisé à partir d'acétates et d'alcoxydes puis recuits à 650°C pendant 30 minutes afin de stabiliser l'écorce PZT. L'électrodéposition de l'alliage NiFe_2 est conduite à température ambiante après le dépôt d'une cathode de cuivre sur l'une des surfaces du template. Les NFs NiFe_2 obtenus sont oxydés à la température de 800°C pendant 24h pour assurer la transition métal-oxyde NiFe_2 -NFO. Les auteurs présentent des clichés de microscopie (MEBHR et MET) avec et sans dissolution du template qui révèlent la formation des objets 1D cœur-écorce attendus, ainsi qu'un diffractogramme RX de l'ensemble des NCs à l'intérieur du template pour confirmer la cristallisation du composite (Figure. 1.20.).

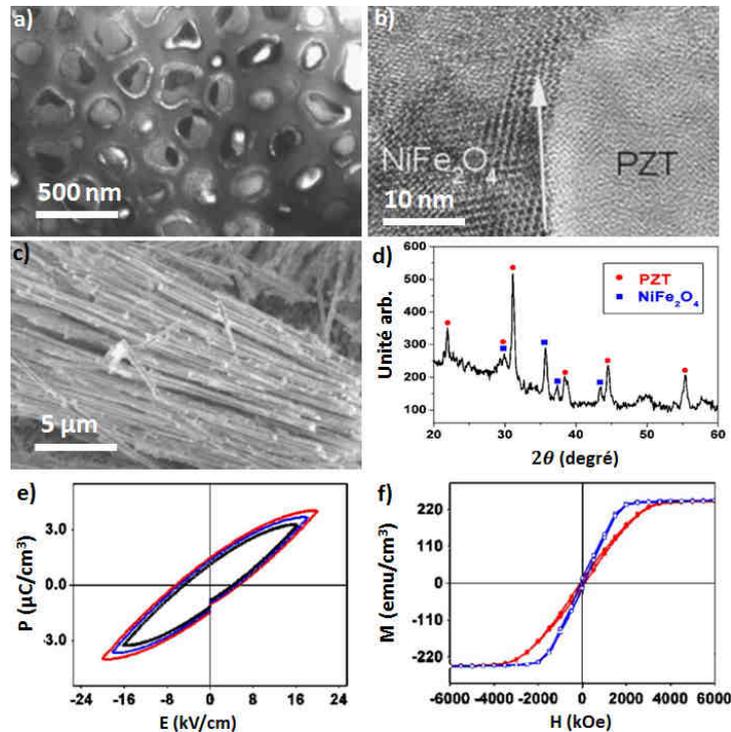


Figure. 1.20. a) Micrographie TEM des NCs NFO-PZT dans AAO, b) Micrographie MET de l'interface entre NFO et PZT, c) Micrographie MEBHR d'un ensemble de NCs NFO-PZT après dissolution du template, d) diffractogramme RX des NCs à l'intérieur du template, e) Hystérèse $P = f(E)$ du système NFO-PZT sous champ électrique bias de 80V (noir), 90V (bleu) et 100V (rouge) et f) hystérèse magnétique $M=f(H)$ sous champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des NFs (rouge) et sous champ magnétique perpendiculaire (bleu)⁸⁷.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

Toutefois, ils restent évasifs sur les conditions de préparation pour les caractérisations, notamment en ce qui concerne la dissolution du template AAO, connue pour être problématique lorsque les températures et temps de cristallisation mis en jeu sont importants comme c'est le cas ici. Deux mesures de cycle d'hystérésis magnétique et ferroélectrique sont rapportées. La forme en amande du cycle FE ainsi que la non-ouverture du cycle magnétique (absence de coercivité) sont anormales et contestables.

Il faut attendre cinq années pour qu'un second et dernier article fasse état de la synthèse de NCs cœur-écorce Co-BTO dans AAO ⁸⁸ (Figure. 1.21).

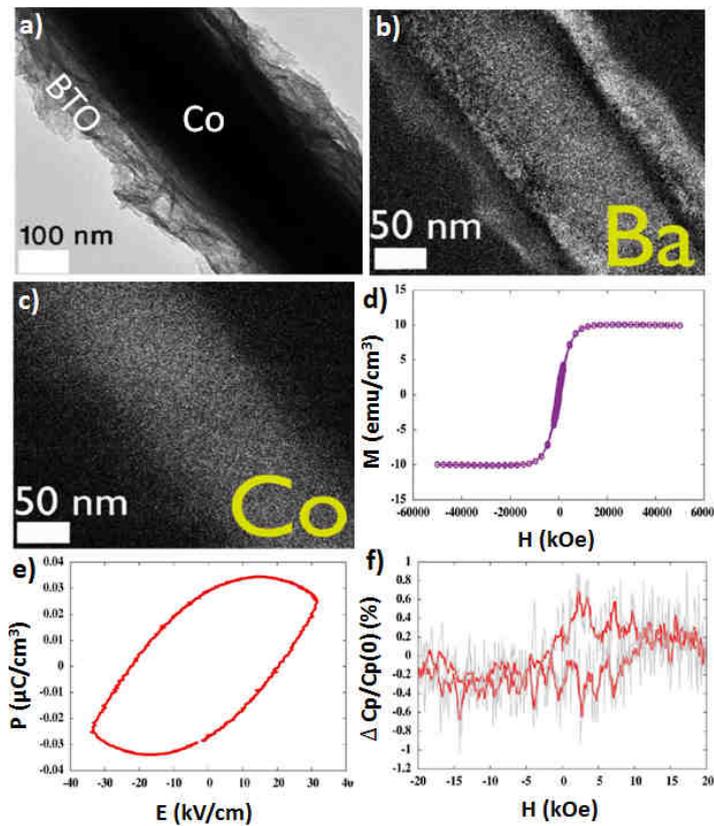


Figure. 1.21. a) Micrographie MET des NCs Co-BTO dans AAO, b) et c) Micrographies STEM-BF couplée EDX du NC révélatrice de la localisation des atomes Ba et Co, d) hystérèse magnétique $M=f(H)$ parallèle à l'axe de révolution des NFs, e) Hystérèse $P = f(E)$ et f) mesure hybride indirecte de couplage ME par magnéto-capacité ⁸⁸.

Le choix du Co est justifié par sa facilité de mise en œuvre (suppression de l'étape d'oxydation nécessaire à la stabilisation de la phase spinelle magnétostrictive (voir Figure. 1.19. (d))) mais aussi par le souhait d'explorer des modes de couplage ME différents (couplage par transferts de

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

charge, cf. 1.2.3). L'imprégnation de l'oxyde BTO est réalisée en une seule étape à partir d'un sol de type alcoxyde dans des templates de AAO de diamètre de pores équivalent à 200 nm. La cristallisation des NTs est conduite à 850°C (très haute température) tandis que les NFs Co sont électrodéposés à l'intérieur des pores imprégnés après le dépôt d'une cathode métallique sur l'une des surfaces du template. Une étude succincte de la morphologie des NCs centrée sur un seul objet est réalisée par MET et STEM-BF. Il est bienvenu de s'attarder sur ce point afin de cibler une part importante des problématiques qui seront les nôtres tout au long de nos travaux.

Le diamètre de cet objet isolé (Figure. 1.21 (a)), présenté comme un NC cœur-écorce Co-BTO par la différence de contraste entre ses deux constituants, est mesuré à 400 nm au lieu des 200 nm autorisés par le diamètre des pores du template (Figure. 1.21. (a)). L'analyse élémentaire fournie est trompeuse car elle livre l'impression d'une superposition totale des atomes de Ba et de Co avec l'écorce claire BTO et le cœur noir du cliché en transmission. En réalité, l'échelle n'est pas du tout la même. Ainsi sur la Figure. 1.21 (b), le diamètre extérieur de l'écorce BTO est mesurée à 250 nm au maximum, tandis que le diamètre du cœur de Co mesuré sur la Figure. 1.21. (c) est proche de 200 nm (Figure. 1.21. (c)). Il semble donc que le diamètre total du NC Co-BTO cœur-écorce révélé par STEM-BF soit plutôt équivalent à 250 nm et corresponde plus précisément au contraste foncé du cliché (a) dans sa globalité, pour lequel aucune distinction entre l'écorce et le cœur n'est possible. Il paraît donc prématuré d'affirmer que l'écorce faiblement contrastée visible par MET correspond bien à l'écorce BTO cristallisée. Il est par contre probable que l'utilisation de températures de recuits élevées pour la cristallisation (850°C) soient à l'origine de phénomènes d'interactions chimiques entre les constituants du composite et l'alumine à l'origine de la formation d'une couche de surface non désirable qui englobe le NC cœur-écorce fonctionnel. Pour terminer sur le système Co-BTO, une mesure hybride de magnéto-capacité est conduite à travers deux électrodes d'argent sous une tension alternative de 100 mV avec un champ magnétique bias variant entre -2T et 2T (Figure. 1.21. (f)). Les auteurs interprètent la variation de la capacité mesurée à 0.06% par la présence d'une interaction ME entre les deux constituants du nanocomposite.

1.5 Objectifs et démarche de notre étude

La Figure. 1.22 récapitule l'évolution de la recherche des matériaux ME afin d'introduire les tenants et objectifs à mener dans le cadre de la synthèse et l'étude d'hétérostructures diélectriques/magnétiques 3D assemblées par le biais de membranes nanoporeuses. Cette recherche n'en est qu'à ces débuts (2 articles sur les systèmes ME cœur-écorce) même si l'on rapporte déjà de nombreux travaux qui relatent de l'élaboration de NTs FE individuels (BTO, BSTO, PTO, PZT, BFO) ou de réseaux de NFs métalliques ou oxydes FM (Ni, Co, NFO, CFO) dans AAO. Les données

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

relatives aux coefficients ME des réseaux de NCs 3D dans AAO sont inexistantes car les moyens d'élaborations et de caractérisations sont encore en développement.

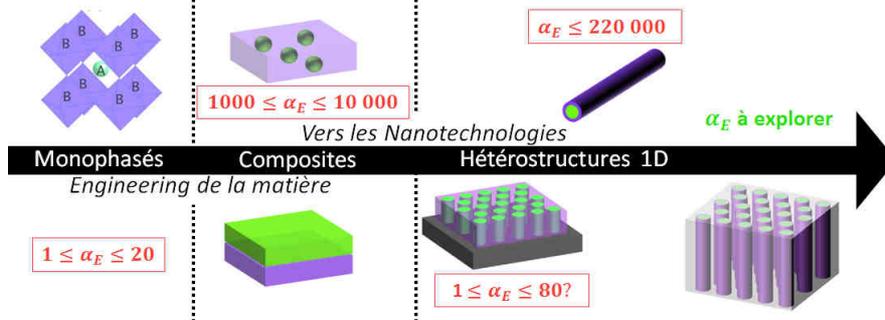


Figure. 1.22. Evolution de la recherche des matériaux magnétoélectriques depuis les premières études sur les matériaux monophasés représentés à gauche par le réseau pérovskite de phase la plus commune BiFeO_3 , jusqu'aux hétérostructures tridimensionnelles composées de nanocables cœur-écorce FM-FE ordonnés dans les membranes d'alumine nanoporeuses AAO. Les coefficients magnétoélectriques α_E sont exprimés en $\text{mV.Oe}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et récapitulent les données expérimentales relevées pour les différents systèmes, dispersées tout au long du chapitre.

Après une lecture approfondie de la plupart des études qui relatent de la fabrication de système 1D par voie sol-gel, il apparaît que beaucoup d'aspects très critiques liés à l'utilisation de températures élevées (supérieures à 700°C) et à la stabilité thermique discutable des membranes d'alumine amorphes ne sont pas approfondis voire omis, alors qu'en parallèle des études sérieuses focalisées sur l'aspect matériau confirment que des processus de modifications morphologiques et de diffusion atomique interviennent très tôt lorsque l'on chauffe ces membranes au contact d'espèces diverses^{89,90,91} (nous détaillerons ces phénomènes en profondeur tout au long du manuscrit). Il en résulte des interprétations ambiguës des morphologies et des structures publiées.

Nous sommes convaincus qu'un meilleur contrôle de la synthèse et des méthodes de préparations pour les caractérisations (dissolution sélective du template par exemple) ainsi qu'une meilleure compréhension des processus de croissance sont indispensables pour apporter de la valeur ajoutée et de la légitimité à ces systèmes. Notre étude s'inscrit donc dans une logique d'exploration des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse multi-étapes des réseaux de nanocables cœur-écorce FM-FE dans AAO qui associe i) formation de NTs FE par le biais d'une technique d'imprégnation sol-gel à partir de solutions organiques composées d'alcoxydes et d'acétates métalliques, suivie du recuit nécessaire à la cristallisation de la phase pérovskite attendue et ii) croissance des NFs FM par électrodéposition à partir de sulfates métalliques dispersés en milieu aqueux suivi ou non d'un second recuit d'oxydation en fonction de la phase

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

magnétique visée (voir Figure. 1.19). Une étude approfondie de chaque étape sera menée grâce à l'adaptation des moyens de caractérisations mis à disposition au sein des deux laboratoires partenaires pour la réalisation de cette thèse qui s'inscrit dans le cadre du programme d'échange et de cotutelles européen IDS FunMat. Les caractérisations seront essentiellement basées sur des techniques de microscopies (MEB, MEBHR et MET) et de diffraction (DRX, SAED pour Selected Area Electron Diffraction) qui sont les plus à même de livrer les informations morphologiques et structurales qui nous intéresseront. Nous consulterons les propriétés physiques des constituants lorsqu'il le sera techniquement permis (magnétométrie, RFM, mesures diélectriques) afin d'appuyer nos observations morphologiques.

La démarche entreprise pour la réalisation de ces travaux et la construction de ce manuscrit est un peu différente de ce que l'on a pu voir dans la littérature. La synthèse multi-étapes de NCs cœur-écorce dans AAO est habituellement décrite selon une vision chronologique. Nous introduisons une vision qui définit ces systèmes comme des réseaux ordonnés de NFs magnétiques dans des templates AAO-modifiés par l'imprégnation préalable d'une couche FE. Cette description sera notamment utile lorsqu'il sera question d'appliquer des principes physiques dérivés des systèmes purement magnétiques aux nanocomposites ME, telles que les mesures magnétiques dynamiques FMR. C'est pourquoi le second chapitre du manuscrit est dédié à la présentation des templates AAO et des techniques utilisées à l'IMCN (UCL) pour la réalisation et la caractérisation de réseaux de NFs FM métalliques dans AAO plutôt qu'à l'étude de la modification du template par l'imprégnation des NTs FE qui ne sera détaillée que dans un troisième chapitre. L'étude et l'optimisation de l'étape d'imprégnation et de cristallisation de NTs FE dans AAO par voie sol-gel concentre une part très importante de ce travail de thèse réalisé à l'ICMCB (UB1). Le chapitre 4 s'insère naturellement à la suite du manuscrit car il concerne l'étude de l'implémentation des systèmes NCs cœur-écorce complets dans AAO. L'objectif principal sera de valider la faisabilité du système école Ni-BTO, première étape vers l'étude des systèmes cœur-écorce PZT-CFO plus performants, dont la fabrication est plus difficile en raison de l'ajout d'un second traitement thermique à haute température pour former la ferrite de type spinelle.

Le dernier chapitre est à considérer en parallèle de l'étude principale sur les systèmes cœur-écorce. Nous y présentons les premiers résultats obtenus dans le cadre du développement d'un système sur couche mince alternatif de type (1-3), que nous avons eu l'idée de concevoir en cours de thèse, à partir des techniques de synthèse utilisées pour la fabrication des systèmes cœur-écorce (Figure. 1.23). L'unique lien direct entre le contenu des chapitres 2, 3 et 4 avec la réalisation du système alternatif du chapitre 5 concerne la présentation anticipée de la fabrication des membranes AAO supportées sur substrat de Si (cf. partie 2.1.3), que nous avons intégrée au chapitre 2 pour faciliter la compréhension du lecteur.

Nous avons enfin fait le choix d'intégrer la présentation et la description des techniques expérimentales dans le contenu du manuscrit plutôt que créer une section dédiée (chapitre indépendant ou annexes). Ce

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE

travail de synthèse exploratoire a souvent nécessité d'adapter certains aspects techniques liés aux méthodes de caractérisation utilisées. Cette phase de développement fait partie intégrante de ces travaux de thèse.

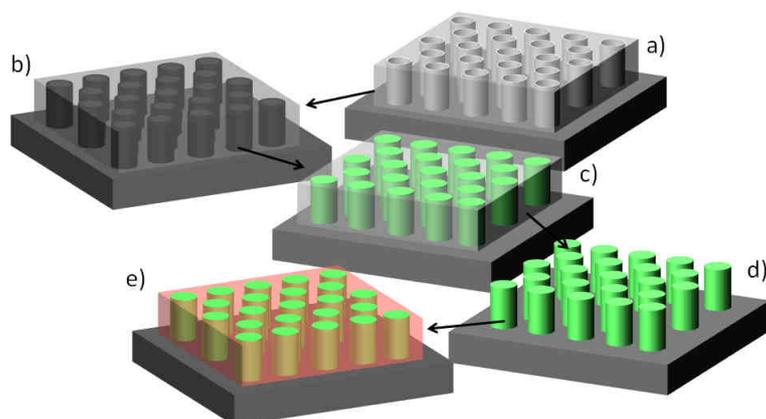


Figure. 1.23. Principe de synthèse du système de type (1-3) alternatif sur couche-mince supportée, a) Fabrication du template AAO mince sur substrat de Si, b) électrodéposition de NFs métalliques CoFe_2 , c) oxydation des NFs en ferrite CFO, d) élimination sélective du template et e) dépôt sol-gel ou PVD de la matrice FE.

2 Réseaux de nanofils métalliques dans AAO

Une branche conséquente des nanotechnologies est consacrée aux propriétés remarquables qui se dégagent lorsque la taille des matériaux est réduite à l'échelle nanométrique. D'un point de vue du magnétisme dont il est principalement question dans ce chapitre, de nouveaux phénomènes sont attendus dès lors que les dimensions des nanostructures atteignent des tailles dites critiques (de l'ordre de la dizaine de nanomètre). Il s'agit particulièrement de la taille des domaines magnétiques, des parois de domaines, du rayon de cohérence, ou encore du rayon de blocage super-paramagnétique^{92,93}.

Ce chapitre est une introduction aux réseaux ordonnés de NFs 1D purement magnétiques synthétisés dans des membranes d'alumine nanoporeuses. Une double approche électrochimique est utilisée à l'IMCN i) pour la synthèse des templates nanoporeux par anodisation de l'aluminium et ii) pour l'électrodéposition de NFs métalliques à l'intérieur des pores des membranes AAO. Cette double approche permet de contrôler les paramètres géométriques des réseaux de NFs magnétiques : longueur et diamètre des NFs isolés, structure cristalline, orientations préférentielles, arrangement des NFs dans l'espace tridimensionnel, espacement des NFs entre eux, et enfin la densité globale du réseau de NFs.

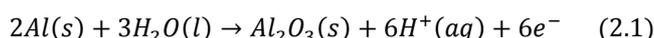
Ce chapitre s'inscrit donc dans une démarche particulière puisqu'il ne présente pas de résultats théoriques ou expérimentaux directement issus du travail réalisé dans le cadre de cette thèse. Son rôle est de mettre en exergue une partie de l'expertise détenue par l'équipe de l'IMCN concernant la fabrication et la caractérisation des nanosystèmes NFs/AAO. La synthèse des systèmes ME de cette étude sera appréhendée de façon détaillée au chapitre 4. Nous tâcherons en préambule de décrire avec précision chaque processus de fabrication ou technique de caractérisation liée à l'approche électrochimique afin de poser les prérequis nécessaires à l'étude des systèmes cœur-écorces. Le contenu du présent chapitre abordera ainsi des informations relatives à la littérature (principe de fonctionnement des techniques d'anodisation de l'aluminium et d'électrodéposition) ainsi que des exemples de fabrication ou de caractérisations magnétiques réalisés sur des systèmes de référence au laboratoire. Nous proposerons finalement, sur la base de nombreuses études menées à l'IMCN, une discussion centrée autour des propriétés magnétiques en lien avec la géométrie particulière des réseaux de NFs métalliques 1D fabriqués à l'intérieur des templates AAO.

2.1 Introduction aux templates d'alumine nanoporeux

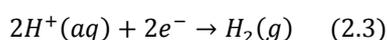
2.1.1 Présentation générale

A atmosphère et température ambiante, l'aluminium métallique se recouvre rapidement d'une couche compacte d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 d'une épaisseur équivalente à 2-3 nm. Ce phénomène de passivation natif agit à la manière d'une barrière qui empêche toute oxydation supplémentaire du métal. C'est pourquoi l'aluminium a toujours été considéré comme très résistant à la corrosion. Il est toutefois possible de forcer la corrosion de l'Al passivé en milieu plus agressif, contenant souvent des produits chimiques (par exemple, des chlorures ou des sulfates). En 1857, Buff *et al.* constatent que l'aluminium peut être oxydé électrochimiquement en solution aqueuse pour former une couche d'oxyde plus épaisse que la couche d'oxydation native⁹⁴. Ce phénomène est alors appelé « anodisation » parce que la pièce d'aluminium traitée lors de ces expérimentations constitue l'anode dans la cellule électrolytique. Au début des années 1920, le phénomène a été exploité pour des applications à l'échelle industrielle, comme par exemple la protection contre la corrosion des pièces d'hydravions⁹⁵.

²Il est aujourd'hui largement admis qu'à la fois les cations Al^{3+} et les anions oxygénés (OH^- et O^{2-}) sont mobiles au sein de l'oxyde d'aluminium lors de la croissance anodique sous potentiel électrique important^{96,97,98}. Les ions Al^{3+} migrent vers l'extérieur du matériau en direction de l'interface oxyde/électrolyte, tandis que les anions O^{2-} et OH^- se déplacent vers l'intérieur en direction de l'interface métal/oxyde. Par conséquent, on considère à la fois les interfaces métal/oxyde (2.1) et oxyde/électrolyte (2.2) pour exprimer le processus chimique associé à la croissance anodique :



Les ions H^+ sont réduits au niveau de la cathode suivant l'équation :



Il faut noter que le processus électrochimique réel est bien plus complexe et donne lieu à de nombreux débats dans la littérature.

Les films d'oxyde d'aluminium anodique AAO se déclinent en deux types de morphologies : les films d'oxydes compacts de type « barrière d'oxyde » et les films d'oxydes de type poreux (voir Figure. 2.1). Cette déclinaison est principalement fonction de la nature chimique de l'électrolyte qui sert à l'anodisation^{99,100}. Ainsi les films AAO compacts de type « barrière d'oxyde » sont généralement formés dans des électrolytes neutres (pH 5-7)

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

¹⁰¹ et sont pratiquement insolubles alors que les films AAO poreux sont formés dans des électrolytes acides ¹⁰². Les membranes nanoporeuses obtenues possèdent une densité de pores pouvant s'élever au-delà de 10^{11} pores/cm² et sont généralement solubles à pH acide et basique.

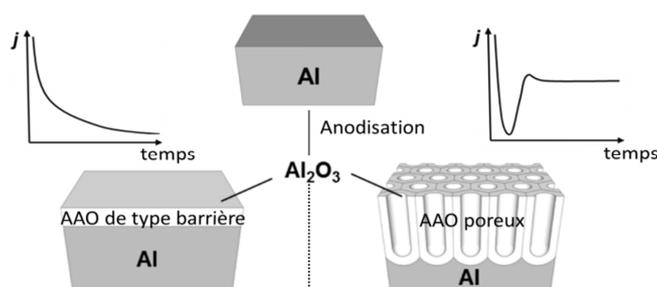


Figure. 2.1. Les deux types d'anodisation de l'aluminium. A gauche, les films d'oxydes compacts de type « barrière » et à droite les films d'oxydes nanoporeux utilisés dans le cadre de cette thèse.

En conditions d'anodisation potentiostatique, c'est-à-dire sous l'application d'une tension constante, les deux anodisations diffèrent par leur mode et leur cinétique de croissance. Dans le cas du film d'oxyde compact de type « barrière d'oxyde », la densité de courant diminue de façon exponentielle en fonction du temps (Figure. 2.1). Par conséquent, le taux de croissance du film diminue aussi de manière quasi-exponentielle avec le temps et son épaisseur est logiquement limitée. Du côté des membranes poreuses, la densité de courant reste à peu près constante dans une certaine plage de valeurs en raison de l'existence d'un « front d'anodisation » d'épaisseur constante localisé au fond des pores.

La formation de structures nanoporeuses assistée par anodisation n'a été rapportée que pour de rares matériaux métalliques, à savoir le Si ¹⁰³, le Ti ¹⁰⁴ et évidemment l'Al qui reste le système nanostructuré élaboré par cette technique le plus répandu, avec des applications orientées vers les dispositifs. Les recherches et développements constants en ont fait une méthode fiable permettant un contrôle précis et aisé de la géométrie des nanopores avec des niveaux de reproductibilité important à l'échelle industrielle.

La Figure 2.2. (a) illustre la structure idéalisée d'une membrane d'alumine nanoporeuse. C'est une structure en nid d'abeilles qui contient un grand nombre de pores parallèles entre eux. Dans ce cas idéal obtenu dans des conditions d'anodisation appropriées, chaque pore cylindrique et son oxyde alentours constituent une cellule hexagonale, en contact avec 6 cellules identiques voisines, et alignées perpendiculairement au plan de la membrane. Les cellules sont donc auto-organisées pour former une structure hexagonale compacte. Chaque pore est fermé par la couche barrière t_b au niveau de l'interface métal/oxyde. Les paramètres géométriques d'une membrane AAO (voir Figure. 2.2. (b)) comprennent en général la distance interpore D_{INT} , le diamètre d'un pore D_p , l'épaisseur de

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

la couche barrière t_b , l'épaisseur de paroi des pores t_w , la densité de pores ρ_p et la porosité P que l'on peut exprimer simplement selon les considérations géométriques suivantes :

$$D_{INT} = D_p + 2t_w \quad (2.4)$$

$$\rho_p = \left(\frac{2}{D_{INT}^2 \sqrt{3}} \right) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (2.5)$$

$$P = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{D_p^2}{D_{INT}^2} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

L'épaisseur finale de la couche poreuse anodisée est proportionnelle à la charge totale induite au cours de l'anodisation. Par conséquent, ce paramètre est modifiable en fonction du temps (de quelques centaines de nm à des centaines de μm).

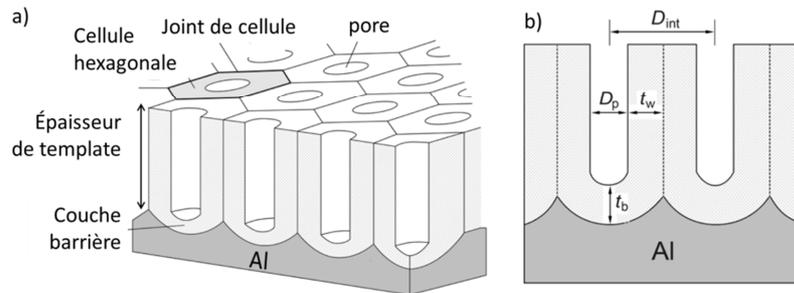


Figure. 2.2. Description détaillée des paramètres géométriques d'une membrane AAO, a) Vue d'ensemble en 3D, b) coupe transversale d'un template.

2.1.2 Membranes nanoporeuses AAO autosupportées commerciales pour la réalisation des systèmes cœur-écorce

Pour s'assurer de la qualité et de la reproductibilité des membranes utilisées dans le cadre de l'étude des systèmes cœur-écorce, nous utiliserons des templates commerciaux fournis par la Société américaine *Synkera Technologies, Inc*. Nous sélectionnons des membranes d'épaisseur équivalente à 50 μm pour des valeurs de porosités P de 15% ou 30% et des diamètres des pores D_p de 100 nm ou 150 nm. Pour faciliter la lecture, nous emploierons désormais l'annotation suivante : Sy150 30%, pour Synkera avec un diamètre de pores $D_p = 150 \text{ nm}$ et une porosité $P = 30 \%$.

Les membranes d'alumine nanoporeuses commerciales sont obtenues par la double anodisation de feuilles massives d'aluminium en

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

milieu acide sulfurique (Figure. 2.3). Une première anodisation est réalisée afin de créer une couche d'oxyde poreuse épaisse en surface (Figure. 2.3. (b)). Cette couche primaire est dissoute pour révéler l'empreinte laissée par le front d'anodisation t_b sur la surface selon une texturation ordonnée à motifs concaves. Une seconde anodisation guidée par l'empreinte est à l'origine de la formation ordonnée des pores qui constitueront le template final (Figure. 2.3. (c)). Un traitement chimique additionnel est ensuite opéré pour éliminer à la fois la couche d'aluminium métallique non anodisée et la couche barrière. Elle sert aussi à élargir les pores au diamètre désiré (Figure. 2.3. (d)).

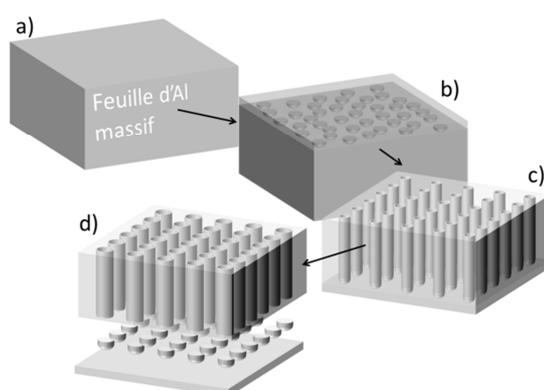


Figure. 2.3. Etapes de fabrication d'une membrane nanoporeuse autosupportée, a) feuilles d'aluminium massive de départ, b) 1^{ère} anodisation et élimination de l'oxyde pour révéler l'empreinte de guidage, c) 2^{ème} anodisation, d) élargissement des pores et élimination de l'aluminium non anodisé et de la couche barrière.

La souplesse du processus d'anodisation industriel permet le contrôle de la géométrie du template AAO : l'épaisseur initiale des feuilles d'Al régit l'épaisseur finale d' Al_2O_3 , la tension anodique dicte la distance interpore D_{INT} et donc leur densité ρ_p à savoir de 10^9 à 10^{12} pores / cm^2 . Le diamètre minimal des pores D_p est également lié à la tension d'anodisation et il est possible de le modifier précisément par le biais de l'étape d'élargissement. Le degré d'ordonnement des nanopores est amélioré à la guise du fabricant par l'adoption de stratégies d'anodisation pulsées ou par l'addition d'étapes supplémentaires.

2.1.3 Membranes AAO minces supportés sur wafer de Si pour la réalisation des systèmes alternatifs de type (1-3)

Différentes stratégies ont été explorées dans la littérature pour élaborer des membranes nanoporeuses d'alumine sous forme de films minces sur des supports solides à base de Si ¹⁰⁵. L'utilisation de substrats de natures différentes tels que le quartz, le verre ou le silicone souple est

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

envisageable ¹⁰⁶ ; toutefois le choix d'utiliser des wafers Si/SiO₂ orientés est souvent motivé par un degré de contrôle précis des dépôts métalliques multicouches nécessaires à la fabrication.

L'équipe de l'IMCN s'est lancée dans l'élaboration de membranes AAO supportées sur Si il y a un peu moins d'une dizaine d'années. La procédure mise en œuvre illustrée sur la Figure. 2.4 est complexe. Une description détaillée est donnée dans cette partie afin de souligner les degrés de libertés accessibles lors de la synthèse, dans le but de moduler la morphologie des templates.

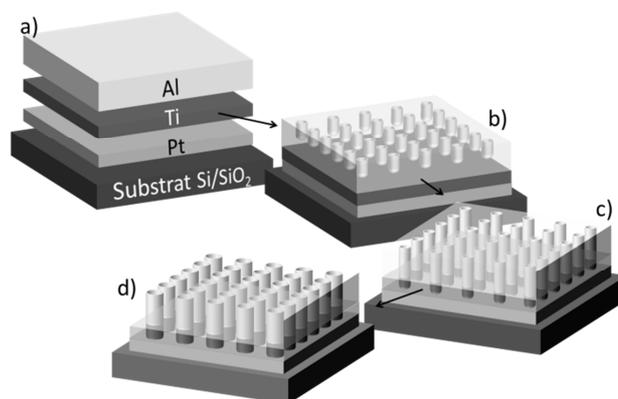


Figure. 2.4. Étapes de fabrication d'une membrane mince AAO supportées sur substrat Si, a) dépôt par PVD des couches métalliques successives Cr, Pt, Ti et Al, (la couche d'accroche à base de Cr n'est pas représentée pour faciliter la lecture), b) anodisation de la couche d'Al c) fin de l'anodisation après ajustement dans la couche de Ti, d) ouverture des pores et élimination de la couche barrière t_B de TiO₂

Une préparation minutieuse et précise du substrat est nécessaire avant de procéder à l'étape d'anodisation à proprement parler. Le processus débute par le dépôt PVD (magnetron sputtering Plassys MP500) d'une sous-couche conductrice (Pt ou Au) sur une pièce de Si soigneusement nettoyée. Cette couche métallique est anticipée et jouera le rôle de l'électrode de contact au cours de l'étape d'électrodéposition qui permettra la croissance des NFs à l'intérieur du futur template. Elle doit être chimiquement inerte pour supporter les conditions d'anodisation. On note qu'une couche intermédiaire à base de Cr est déposée au préalable sur une dizaine de nanomètre pour assurer le contact pontant entre le substrat de silicium et la couche de Pt. Une troisième étape permet de déposer une fine couche de Ti métallique sur la couche de Pt qui jouera un double rôle i) celui d'assurer la prolongation de l'électrode de Pt ii) celui de barrière protectrice pendant l'anodisation de l'aluminium. En effet, le front d'anodisation reste rarement homogène pendant la réaction d'anodisation. Dans le cas d'un film d'Al mince, ce phénomène aurait des conséquences catastrophiques. Comme l'anodisation du Ti s'établit dans une gamme de vitesse beaucoup plus lente que celle de l'Al, elle permet de ralentir le front de croissance des

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

pores avant qu'ils ne court-circuitent le processus au contact du Pt. La dernière étape concerne le dépôt de la couche Al (quelques centaines nm à $2\mu\text{m}$) dont l'épaisseur conditionnera l'épaisseur finale de la membrane poreuse. L'anodisation est réalisée en une seule étape pour des raisons évidentes associées aux faibles quantités de matières mises en jeu. Cela implique un ordonnancement amoindri des pores en comparaison avec les templates autosupportés. Toutefois, nous bénéficions d'un bon contrôle du processus en travaillant à des températures proches de 0°C pour diminuer la vitesse de la réaction d'oxydation. L'étape d'élargissement est bien présente afin d'accorder les diamètres et éliminer la couche barrière t_b isolante.

L'anodisation du film d'Al est réalisée dans une cellule électrolytique dont la configuration est similaire à un dispositif d'électrolyse classique, dans lequel la cathode (contre-électrode) est un barreau d'Al massif, l'électrolyte est une solution acide (dans notre cas l'acide oxalique) et l'anode (électrode de travail) est l'échantillon lui-même (Figure. 2.5. (a)). Une anodisation potentiostatique est préférée en raison de la relation linéaire qu'il existe entre la tension appliquée et les paramètres structuraux de la membrane AAO tels que D_p , D_{INT} et t_b . Dans ces conditions particulières, la mesure instantanée du courant généré par la réaction permet une gestion correcte du processus. Une courbe de courant typique d'anodisation est présentée dans la Figure 2.6 (b).

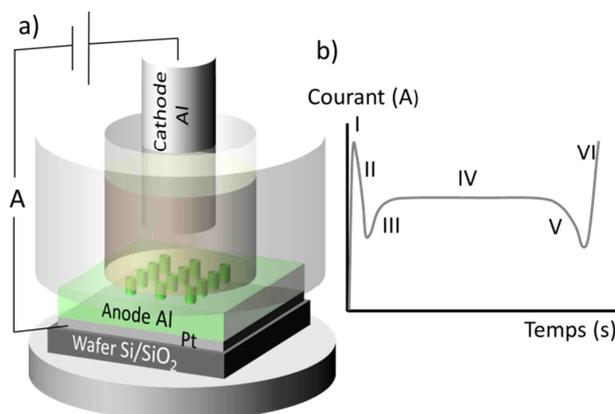


Figure. 2.5. a) Set-up d'anodisation réalisé dans une cellule électrolytique en présence d'acide oxalique, b). Courbe de courant d'anodisation typique pour une oxydation anodique complète de l'Al dans l'acide oxalique.

Six zones caractéristiques sont délimitées. L'application de la tension dans les premiers instants est responsable d'une augmentation drastique du courant qui peut atteindre des valeurs supérieures à la centaine de mA (I). On explique ce phénomène par le court-circuitage de l'anode conductrice purement métallique (la couche d'aluminium) et la cathode. Très vite une couche d' Al_2O_3 très mince se forme à la surface de l'anode et augmente la résistance totale du circuit, ce phénomène est responsable de

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

la diminution rapide du courant qui suit la première augmentation (II). La courbe de courant atteint sa valeur minimale lorsque la couche d'oxyde atteint une épaisseur caractéristique (de l'ordre de grandeur de t_B), à partir de laquelle la dissolution localisée est initiée pour former les premiers pores. La compétition entre les processus de dissolution et de formation d'oxyde d'aluminium induit une augmentation progressive du courant (III), jusqu'à atteindre un équilibre caractérisé par le palier (IV). Le processus de formation des pores en régime continu est alors amorcé et se poursuit jusqu'à atteindre la couche de Ti protectrice. La diminution soudaine de la courbe de courant en zone (V) est le signe que toute la couche d'Al est oxydée. Elle s'explique par la faible vitesse d'anodisation du Ti en comparaison à l'Al et donc une diminution de la charge globale de la réaction. Au fur et à mesure que les pores se forment à travers la couche Ti, les inhomogénéités d'anodisation de l'Al sont corrigées pour assurer une distribution parfaite des pores. La dernière augmentation graduelle du courant (VI) est la signature de l'arrivée des premiers pores au contact de la cathode de Pt. En contrôlant ce courant en fin de processus, il est possible d'ajuster la quantité de pores ouverts. Une surveillance attentive de la courbe de courant d'anodisation donne donc des informations utiles tout au long du processus. Par exemple, en connaissant la concentration et la nature de l'électrolyte, la tension d'anodisation, ainsi que la surface anodisée, l'épaisseur d'oxyde anodique est facilement estimée par l'intégration de l'aire sous la courbe de courant jusqu'au point onsets de la zone (IV).

Le mécanisme de formation des pores est basé sur l'apparition d'un gradient de potentiel sur la couche d'oxyde isolante initiée en (II). Cela signifie que les lignes de champ électrique ne vont pas être réparties uniformément mais localisées de manière discrète sur l'espace x,y défini par le plan de la couche oxydée. Ce phénomène est lié à l'état de surface de la couche d'oxyde qui lui est directement lié à la rugosité de la couche d'Al initiale. Ainsi la couche d'aluminium obtenue par pulvérisation cathodique est composée d'agrégats et de clusters métalliques nanométriques inégalement répartis, provoquant de légères fluctuations d'épaisseur. Les lignes de champ vont se concentrer préférentiellement sur les zones les plus fines. En parallèle, la dissolution de l'oxyde se produit parce que les atomes d'oxygène de surface préfèrent être solvatés en milieu aqueux. La vitesse de solvatation des atomes d'oxygène de surface augmente avec l'intensité du champ électrique. La coexistence synergique de ces phénomènes est à l'origine de la nucléation auto-catalysée des nanopores.

Une fois le processus d'anodisation terminé, les pores ont généralement des diamètres D_p compris entre 5 nm et 20 nm selon la tension anodique appliquée. Toutefois ces diamètres peuvent être facilement modifiés par un processus d'élargissement chimique qui permet aussi d'ajuster la porosité P . Une telle étape est typiquement réalisée en milieu H_2SO_4 (0,5 M) à des températures qui oscillent entre 30°C et 40°C. Dans ces conditions précises, une étape d'élargissement d'une durée de 100 minutes conduit par exemple à un diamètre moyen de pores de 90 nm. Pour comprendre le mécanisme d'élargissement, il faut considérer la structure chimique complexe de l'alumine formée durant l'étape

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

d'anodisation. Comme le montre la Figure. 2.6, chaque cellule hexagonale est composée de deux formes distinctes d' Al_2O_3 . L'oxyde externe est à base d'alumine relativement pure en comparaison avec le taux de contamination et d'hydratation élevés de la zone interne qui représente la paroi active du template Cette double structuration est la conséquence de l'incorporation d'anions provenant de l'électrolyte ^{107,108}.



Figure. 2.6. Représentation schématique de la double structuration des pores d'une membrane AAO en fin d'anodisation, selon une coupe verticale (gauche) et transversale (droite) ¹⁰⁷ : en noir la structure externe relativement pure, et en gris clair la structure interne contaminée par l'incorporation d'anions et la présence de lacunes d'oxygène.

Dans le cas de l'anodisation opérée en milieu acide sulfurique, l'incorporation des anions SO_4^{2-} et H^+ se produit à l'interface électrolyte/oxyde. Elle est souvent accompagnée par la formation de lacunes d'oxygène. Ce double phénomène influence les propriétés mécaniques, chimiques du template ¹⁰⁹. L'élargissement est possible grâce à l'existence de cette couche interne. Au cours de l'attaque chimique, l'oxyde contaminé est gravé préférentiellement selon une direction radiale.

2.2 Electrodeposition des nanofils métalliques

2.2.1 Présentation générale

L'électrodeposition est une technique d'élaboration de matériaux relativement ancienne, dont les premières observations expérimentales remontent au début du 19^{ème} siècle. C'est la technique la plus utilisée aujourd'hui pour élaborer des entités métalliques dans des templates nanoporeux. D'une manière simple, elle consiste à faire migrer des ions métalliques en solution, sous l'effet d'un courant électrique, pour les amener à cristalliser sur une surface ¹¹⁰ (le plus souvent elle aussi métallique).

Dans le cadre d'une synthèse typique de réseaux de NFs/AAO réalisée à l'IMCN, une membrane nanoporeuse est introduite dans un bain électrolytique en présence des cations à déposer qui peuvent pénétrer librement à l'intérieur des nanopores. En pratique, on utilise une cellule polymère de polytétrafluoroéthylène (PTFE) aussi appelé Téflon, afin de sceller la membrane au fond du dispositif (Figure. 2.7). Des masques de caoutchouc servent à déterminer la forme et la surface de la zone de croissance tout en prévenant les fuites d'électrolyte ¹¹¹. L'application d'un potentiel entre l'électrode de travail (la cathode située sous l'échantillon) et

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

la contre-électrode (anode typiquement un film de Pt) est à l'origine du processus de diffusion cationique à l'intérieur des pores imbibés ainsi que de la réduction cationique sur la surface de la cathode. On utilise un potentiostat (EG&G Princeton Applied Research) auquel on associe une électrode de référence Ag/AgCl afin de contrôler la différence de potentiel entre l'anode et la cathode. Ce dispositif « trois électrodes » permet de compenser la chute ohmique due à la conduction entre l'anode et la cathode

112

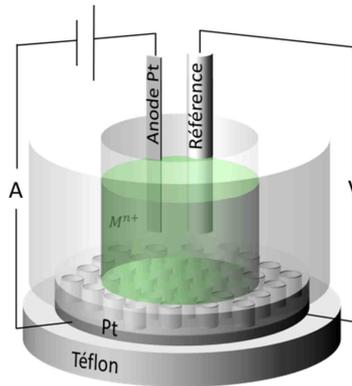
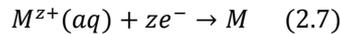
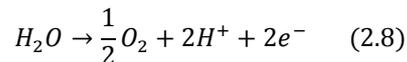


Figure. 2.7. Schéma du dispositif d'électrodéposition potentiostatique "trois électrodes".

Lorsque l'on applique une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, les ions en solution vont se déplacer et être réduits à la surface de la cathode selon la réaction :



où M est une espèce métallique quelconque de charge z . Dans le même temps, la réaction suivante se produit à l'anode de Pt :



De manière quantitative, on définit la charge déposée Q , comme le produit :

$$Q = \frac{mN_A Q_e z}{M} \quad (2.9)$$

avec m la masse de l'espèce métallique électrodéposée, M sa masse molaire, z le nombre d'électrons nécessaire à la réduction d'une espèce métallique (équivalent à la charge du métal dans l'équation (2.7)), Q_e la charge électrique d'un électron et N_A le nombre d'Avogadro. Le produit $N_A Q_e$ est appelé constante de Faraday noté F , ainsi la quantité de matière totale déposée peut s'écrire :

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

$$n = \frac{Q}{Fz} \quad (2.10)$$

La charge est également le produit du courant de dépôt par le temps de dépôt. Ainsi, si le courant est enregistré en fonction du temps lors de l'électrodéposition, on peut calculer la charge totale en intégrant le courant sur le temps :

$$Q = \int_0^t Idt \quad (2.11)$$

Nous précisons que les équations ci-dessus supposent que l'efficacité du dépôt est de 100%, c'est à dire que chaque électron réduit, va correspondre à un ion réduit. Expérimentalement, l'efficacité du dépôt n'est jamais de 100%, et des différences notables seront observées si l'on veut déterminer la masse totale déposée à partir de la charge mesurée pendant le dépôt.

Deux modes d'électrodéposition sont couramment utilisés au laboratoire. Le mode galvanostatique (courant constant) permet généralement d'obtenir des dépôts de meilleure qualité structurale, mais nécessite au préalable de bien connaître la surface effective de la cathode sur laquelle seront déposés les ions (lié à P). Le mode potentiostatique (potentiel constant) est le modèle le plus répandu car c'est le plus simple à mettre en œuvre. Il suffit de connaître le potentiel de réduction du ou des métaux à déposer.

Lorsque l'on parcourt la littérature, trois méthodes d'électrodéposition sont principalement mises en œuvre en fonction de la géométrie du template, la qualité structurale et chimique des NFs à synthétiser ou le type de métal à déposer (Figure. 2.8)⁹⁸. Chacune des méthodes se décline dans les deux modes galvanostatique et potentiostatique.

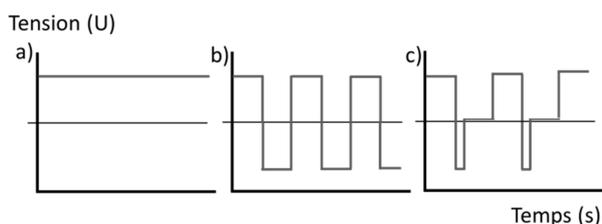


Figure. 2.8. Les trois méthodes d'électrodéposition pour la croissance de NFs à l'intérieur de templates AAO a) méthode continue, b) méthode alternative et c) méthode pulsée.

La méthode continue (DC) qui privilégie l'utilisation de tensions faibles est considérée comme la plus adaptée aux templates dont la couche d'Al métallique rémanent ainsi que la couche barrière isolante t_B ont été éliminées au préalable par une attaque chimique (Voir figure. 2.3). Elle est donc nécessairement utilisée pour électrodéposer dans des membranes

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

autosupportées d'épaisseur conséquente (supérieure à 20 μm). Le remplissage est régi par la loi de Faraday telle que nous l'avons introduite ci-dessus et tient compte des caractéristiques géométriques des membranes $D_p, \rho_p, \text{ et } P$. Cette méthode se révèle puissante en termes de rendement de dépôt et de contrôle de la composition et de la cristallinité des NFs. Elle permet également d'opérer des modulations de composition le long des NFs.

Les deux autres méthodes (alternatives et pulsées) sont plus adaptées aux membranes à dimensions réduites (couches minces). En effet, il a été montré que l'étape d'attaque chimique ne permet pas d'assurer une élimination totale de la couche barrière t_B ¹¹³, ce phénomène étant accentué lorsque le template est supporté sur un substrat. Les méthodes qui utilisent des tensions alternatives ou pulsées permettent d'injecter de forts potentiels sinusoïdaux durant des laps de temps très courts, capables de transpercer et d'éliminer la couche barrière et l'Al rémanent avant de procéder à la réduction électrochimique à proprement parler. La procédure de dépôt à tension AC est évolutive et permet de produire des NFs de très petites longueurs bien cristallisés (énergie des atomes favorisée par les fortes tensions). Le contrôle de la fréquence permet d'assurer un remplissage plus lent et homogène des pores. Néanmoins, le remplissage réel des nanopores reste généralement limité en tension AC en raison d'un taux de redissolution important et d'une évolution critique de l' H_2 durant la réaction¹¹⁴, qui peut provoquer l'arrêt du processus.

C'est pour contrer ce phénomène que la méthode pulsée hybride fut développée⁹⁸. Il s'agit d'appliquer le potentiel de réduction pendant un court intervalle, puis pendant un temps plus long un potentiel juste inférieur de manière à maintenir un faible courant (limite la dissolution du métal). Pendant l'intervalle de temps où le métal n'est pas déposé, la concentration en ions au niveau de la cathode s'homogénéise, réduisant ainsi les gradients de concentration ionique dans la solution. Dans le cadre de la fabrication de NFs par électrodéposition, ceci entraîne une croissance plus régulière des NFs, réduisant ainsi l'écart type par rapport à la longueur moyenne.

2.2.2 Evaporation préalable de la cathode

Le fonctionnement du processus d'électrodéposition « trois électrodes » tel qu'il est utilisé à l'IMCN nécessite le dépôt préalable d'une cathode conductrice sous le template. Le dépôt d'une couche de Pt est anticipé dans le cas des systèmes supportés sur wafer Si. Dans le cas des templates commerciaux autosupportés utilisés pour la réalisation des systèmes cœur-écorce, il est nécessaire de procéder à une étape d'évaporation métallique supplémentaire. Cette étape est réalisée par une technique d'évaporation métallique de type "e-beam" (electron beam) qui permet d'obtenir rapidement des couches minces de qualité moyenne. Généralement le métal à évaporer est placé sous forme de bâtonnets dans un creuset de graphite, le tout placé dans une enceinte sous vide. Celui-ci est ensuite chauffé à l'aide d'un faisceau d'électrons jusqu'à sa température

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

d'évaporation et le nuage métallique ainsi créée se dépose sur l'échantillon à métalliser, placé à la verticale du creuset. L'échantillon est fixé sur un plateau dont la vitesse angulaire est contrôlable au besoin. La vitesse de dépôt est déterminée par l'intensité du faisceau d'électrons, en fonction du courant typiquement de l'ordre de quelques mA à quelques dizaines de mA. Côté pratique, le dispositif de dépôt est équipé d'un plateau tournant à quatre empreintes permettant l'association de plusieurs métaux par le biais de dépôts multicouches.

Il a été validé empiriquement que l'épaisseur métallique à déposer doit être supérieure à quatre fois le diamètre des pores pour assurer le recouvrement des templates dont la densité de pores ρ_p est supérieure à $4 \cdot 10^9/\text{cm}^2$ dans le cas de notre étude. Une séquence de dépôt typique mise en œuvre dans le cadre de ce travail est de type multicouche Cr(10 nm)/Cu(900 nm)/Au(100 nm) pour atteindre une épaisseur globale de 1 μm . Le Cr/Cr_xO_y est utilisé comme agent métal/oxyde pontant, le Cu pour ses bonnes performances en terme de conduction. L'Au agit comme couche protectrice afin d'éviter l'oxydation du Cu. Une vitesse limite est établie (de l'ordre de 4.5 nm/s) afin d'éviter la projection de gouttes de métal en fusion sur les membranes quel que soit le type de matériau.

2.2.3 Croissance électrochimique contrôlée de nanofils métalliques dans AAO

Une description détaillée de la croissance électrochimique des NFs/AAO telle qu'elle est réalisée à l'IMCN est livrée afin d'identifier les points clés du processus permettant de contrôler la morphologie des systèmes. On considère l'électrodéposition du Ni métallique selon la méthode DC en mode potentiostatique dans un template commercial Sy150 30%. Dans ces conditions, le dépôt est facilement géré par le suivi du courant qui circule entre l'anode et la cathode (Figure. 2.9. (a)).

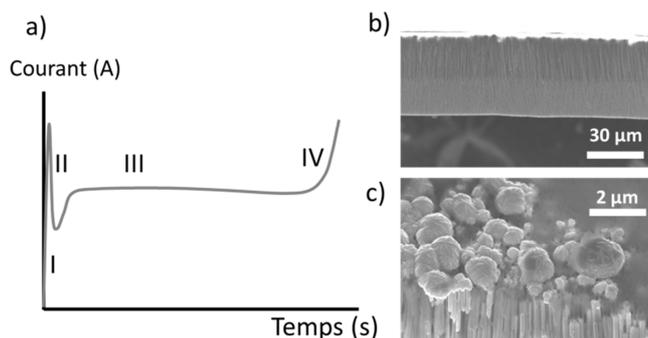


Figure. 2.9. a) Suivi de l'électrodéposition du Ni dans un template AAO Sy150 30%, b) Micrographie MEBHR d'un remplissage figé en zone (III), c) Micrographie MEBHR d'un remplissage figé en début de zone (IV).

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

Quatre étapes distinctes sont identifiées. Lorsque le potentiel est appliqué, une couche de diffusion est formée par l'accumulation d'espèces ioniques au niveau de la cathode. Elle est responsable de l'augmentation soudaine du courant observée (I). Juste après la phase de nucléation, le courant met quelques secondes à se stabiliser, le temps que le gradient de concentration ionique s'équilibre (II). Durant le pallier (III), on assiste à la phase de remplissage des pores par les nanofils métalliques. Le mécanisme de croissance est caractérisé par une valeur de courant pratiquement constante qui dépend de la surface efficace du dépôt (définie par le masque en caoutchouc) et de la porosité du template AAO. L'augmentation du courant en fin de pallier (IV) est le signe du débordement des premiers fils en surface de la membrane. Physiquement, ce saut traduit la croissance tridimensionnelle du métal qui forme petit à petit une couche continue à la surface de la membrane. La surface conductrice efficace en contact avec la solution augmente. La Figure. 2.9 (b) et (c) montre deux images MEBHR d'un template AAO autosupporté dont l'électrodéposition a été figée en zone (III) puis en début de zone (IV). En pratique, nous prendrons toujours garde d'arrêter les dépôts avant le débordement pour éviter de briser le caractère unidirectionnel des NFs et éviter les court-circuits ultérieurs, notamment pour assurer un dépôt homogène des électrodes pour les caractérisations physiques.

Enfin, pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes, on peut se baser sur l'équation 2.7 qui régit le processus général de réduction. Ce processus complexe peut être divisé selon les étapes suivantes ¹¹⁵: (I) le transfert des ions métalliques M^{n+} de la solution vers la cathode, (II) son adsorption sur la surface de l'électrode, (III) le transfert de charge pour former l'atome métallique M et (IV) la nucléation et la croissance du cristal. Les étapes (II) et (IV) ne sont pas influencées par la géométrie du template, mais l'étape (I) qui est un processus de transport de masse est largement tributaire de la longueur des nanopores et la diffusion à l'intérieur des pores. D'après la loi de Fick, la densité de courant limite de diffusion j_{lim} est exprimée :

$$j_{lim} = nFD \frac{C^0}{\delta_N} \quad (2.12)$$

où n est le nombre de charges, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active, C^0 la concentration de l'espèce métallique et δ_N l'épaisseur de la barrière de diffusion. L'expression de la couche de diffusion δ_N est

$$\delta_N = 2 \sqrt{\frac{DT}{\pi}} \quad (2.13)$$

avec D coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et T le temps d'application du courant. En considérant δ_N comme équivalent à la longueur des nanopores L , on peut considérer que:

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

$$j_{\text{lim}} \propto \frac{1}{L} \quad (2.12)$$

Dans le cas de templates AAO épais, le courant limite diminue rapidement et rend le dépôt de NFs compacts et denses difficile. D'après 2.12 la diffusion des espèces à l'intérieur des pores dépend aussi de la concentration en ion métalliques de la solution C^0 . L'augmentation de la concentration en ions provoque l'augmentation de la densité de courant limite car plus d'espèces sont disponibles dans le milieu (si toutefois les phénomènes de transfert de charge sont plus rapides que la diffusion). Les étapes (II) et (IV) vont être fortement affectées par D_p : le diamètre des NFs est logiquement prédéterminé par ce paramètre. La croissance latérale est limitée et peut générer des contraintes dans les dépôts. La diminution de D_p réduit le nombre de sites de nucléation actifs et peut provoquer des modes de croissances remarquables (structure de type bambou, ou même des monocristaux). Toutefois, en règle générale, les NFs électrodéposés dans des templates à D_p réduit sont polycristallins et de tailles nanométriques.

Le pH optimal du bain électrolytique dépend du matériau à déposer et des précurseurs métalliques utilisés. Les métaux comme Ni et Fe nécessitent habituellement des valeurs de pH proches de 3, alors que le Co peut être déposé dans une plage de pH plus large. On note que les valeurs de pH ont tendance à augmenter au voisinage de la cathode et des parois des pores. Elles sont responsables de la formation d'hydroxydes métalliques, qui peuvent dans certains cas recouvrir la totalité du template. Pour pallier ces problèmes on utilise généralement un tampon à base de H_3BO_3 .

2.3 Contributions à l'énergie magnétique

Nous intégrons ici une discussion centrée autour des propriétés magnétiques particulières des réseaux de NFs/AAO, issue de la compilation des nombreuses études menées à l'IMCN dans le cadre de thèses et de travaux divers, expérimentaux comme théoriques. Ces considérations techniques vont parfois au-delà du cadre expérimental et exploratoire de ce travail de thèse (synthèse et étude d'hétérostructures ME), mais il nous a semblé cohérent de donner au lecteur les moyens d'appréhender quelques phénomènes intrinsèques et extrinsèques qui détermineront la réponse magnétique des réseaux de NFs. Cette partie est aussi un tremplin vers l'introduction des techniques de caractérisation des propriétés magnétiques des réseaux de NFs/AAO utilisées telle que la Résonance Ferromagnétique (FMR).

2.3.1 Rappel de notions de base en magnétisme

Un matériau magnétique possède des électrons non-appariés localisés et en rotation autour de leur noyau. Le moment magnétique par

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

atome provient alors de la compétition entre la contribution orbitale μ_L définie par la rotation de ces électrons autour du noyau et la contribution de spin μ_S , qui traduit le sens de la rotation des électrons individuels sur eux-mêmes. Dans le cas des métaux 3^d, comme les spins individuels appartiennent à la couche électronique de surface, la contribution orbitale est négligée et le magnétisme provient essentiellement de l'interaction coopérative intense des spins qui vont s'aligner selon une même direction pour minimiser l'énergie du système. Cette interaction d'échange spin-spin est une interaction forte et de courte portée qui se limite aux premiers voisins. On lui associe une énergie d'échange et un champ magnétique d'échange notés respectivement E_{ech} et H_{ech} dont les origines sont purement quantique et de type coulombien ¹. L'énergie d'échange s'exprime comme suit :

$$E_{ech} = -J \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.14)$$

où J est une énergie, appelée intégrale d'échange et \vec{S}_{ij} les spins dont la somme est restreinte aux sites i, j premiers voisins. Si l'alignement est parallèle, alors J est positif et l'arrangement est ferromagnétique. Si l'alignement est antiparallèle alors J est négatif et l'arrangement est antiferromagnétique.

Dans la pratique, un échantillon ferromagnétique se subdivise spontanément en petits volumes élémentaires appelés domaines magnétiques élémentaires (ou domaines de Weiss D_w) afin de minimiser son énergie globale.

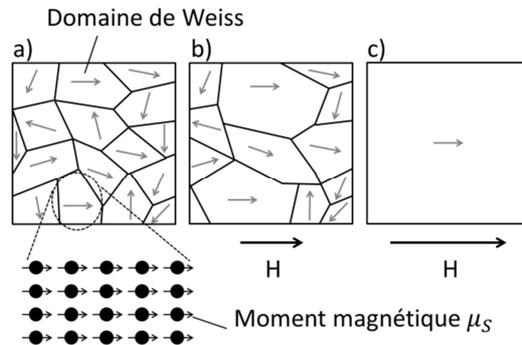


Figure. 2.10. Domaines magnétiques d'un matériau FM, a) sans champ magnétique, b) après l'application du champ magnétique H , c) en fin d'aimantation.

Chaque domaine dont le volume peut atteindre le micromètre est aimanté à saturation dans une direction de faible aimantation qui diffère de celle des domaines voisins, si bien que l'aimantation résultante du matériau peut être nulle (Figure. 2.10 (a)). Deux domaines adjacents sont séparés par une couche de transition appelée paroi de Bloch, à l'intérieur de laquelle

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

l'aimantation tourne progressivement de la direction facile du premier domaine vers celle du deuxième domaine selon des phénomènes complexes. Un champ magnétique extérieur est nécessaire pour permettre l'alignement des domaines magnétiques dans tout le volume du matériau et créer une aimantation macroscopique M mesurable. Les parois de Bloch des domaines dont l'aimantation initiale est alignée avec la direction du champ magnétique externe vont se déplacer au sein du matériau pour « imposer » leur orientation de spins à tous les autres domaines (Figure. 2.10 (b) et (c)).

Les phénomènes transitoires responsables des modes de déplacement et de réorganisation des domaines de Weiss obéissent à la même loi : lorsque l'on applique un champ magnétique à un matériau magnétique, la direction d'équilibre de l'aimantation, autrement dit la direction de l'alignement coopératif des domaines, ou encore les modes de déplacements des parois de Bloch, est déterminée par la minimisation de l'énergie du système. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que l'on s'éloigne du caractère massif du matériau considéré, et que l'on induit diverses anisotropies géométriques et structurales, comme c'est le cas des NFs métalliques magnétiques dans AAO.

Pour exprimer ces différentes contributions, Landau et Lifshitz définissent l'énergie d'anisotropie effective E_{eff} d'un système magnétique. On lui associe un champ d'anisotropie effectif H_{eff} qui caractérise la réponse magnétique intrinsèque du matériau face à la sollicitation magnétique. Cette énergie est considérée comme étant la somme de différentes contributions qui sont liées à la géométrie de l'échantillon considéré (énergie démagnétisante E_{dem}), à des interactions magnétiques (énergie d'interaction dipolaire E_{dip}), à la structure cristalline (champ d'anisotropie magnétocristalline E_U), à d'éventuels effets magnétostrictifs (énergie d'anisotropie magnéto-élastique E_{me}), ou encore à l'interaction entre le champ externe appliqué et l'aimantation du système (énergie Zeeman E_{Zee}). L'énergie libre totale du système s'écrit donc simplement comme la somme de ces contributions :

$$E = E_{ech} + E_{Zee} + E_{dem} + E_{dip} + E_U + E_{me} \quad (2.15)$$

L'énergie d'échange E_{ech} à l'origine des phénomènes d'ordres spin-spin est intégrée dans l'expression de l'énergie libre du système.

2.3.2 Energie Zeeman

L'énergie Zeeman est commune à tout type de matériaux magnétiques. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur H_{ext} , l'aimantation d'un système a tendance à s'aligner selon la direction de ce champ. L'expression de l'énergie qui en découle est donnée par l'équation :

$$E_{Zee} = - \int \overrightarrow{H_{ext}} \times \overrightarrow{M} \quad (2.16)$$

2.3.3 Energie de démagnétisation

En raison de leur rapport de forme élevé, les NFs peuvent être assimilés à des cylindres infinis. L'énergie démagnétisante E_{dem} , est associée à la tendance qu'à l'aimantation à s'aligner selon la plus grande dimension d'un échantillon, c'est à dire le long de l'axe d'un NF infini. Elle trouve sa source dans les charges créées aux pôles de l'échantillon lorsqu'il est polarisé. Cette répartition de charges en surface crée un champ dit "démagnétisant" (ou magnétostatique, ou encore de forme) auquel est associée une énergie démagnétisante. Dans le cas particulier d'un NF, l'énergie démagnétisante s'écrit :

$$E_{dem} = \pi(M_x^2 + M_y^2) = \pi(1 - M_z^2) \quad (2.17)$$

A cette énergie est associé un champ démagnétisant dont l'expression est :

$$H_{dem} = 2\pi M_S \cos \theta \quad (2.18)$$

Pour l'ensemble des expériences menées dans cette thèse, nous avons appliqué le champ magnétique parallèlement à l'axe des NFs (c'est-à-dire $\theta = 0$) de sorte que l'aimantation soit toujours selon cet axe. Ainsi, nous écrirons systématiquement le champ démagnétisant comme suit :

$$H_{dem} = 2\pi M_S \quad (2.19)$$

2.3.4 Champ d'interaction dipolaire

Une fois polarisés selon leur axe, les NFs se comportent comme des dipôles magnétiques. Le champ magnétique généré par chaque NF entre en interaction avec celui généré par ses voisins via une action de couplage. On peut modéliser ce champ d'interaction à partir de considérations magnétostatiques. Premièrement, cette interaction est de longue portée et essentiellement perpendiculaire à l'axe des NFs. Chaque NF est ainsi sous l'influence d'un champ d'interaction dipolaire moyen qui, de par sa configuration (voir Figure 2.11), peut être vu comme le champ démagnétisant d'une couche magnétique infinie ($4\pi M_S$), pondéré par la fraction volumique des NFs, autrement dit par la porosité de la membrane P :

$$H_{dip,moyen} = -4\pi M_S \times P \quad (2.20)$$

Le signe négatif dans l'expression précédente traduit le fait que le champ d'interaction dipolaire s'oppose au champ démagnétisant des NFs.

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

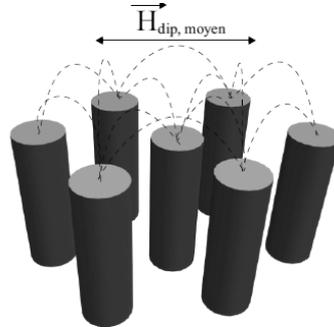


Figure. 2.11. Représentation schématique décrivant l'interaction dipolaire moyenne entre des NFs polarisés selon leur axe.

Une deuxième source d'interaction dipolaire à prendre en compte vient des charges créées en périphérie des NFs suite à la précession de l'aimantation (Figure. 2.12).

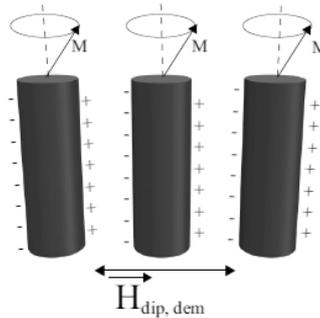


Figure. 2.12. Précession uniforme de l'aimantation. La périphérie des NFs est en permanence légèrement polarisée, créant ainsi un champ d'interaction dipolaire contrebalançant le champ magnétostatique de chaque fil.

L'inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe des NFs va polariser légèrement les fils sur leur périphérie. Il en résulte un champ d'interaction dipolaire qui est cette fois assimilé à un champ démagnétisant, réduisant le champ magnétostatique de chaque fil, et pondéré par la porosité de la membrane. L'expression de cette contribution est donnée par la relation :

$$H_{dip,dem} = -2\pi M_S \times P \quad (2.21)$$

Finalement, en regroupant ces deux contributions à l'interaction dipolaire dans une seule et même expression (2.22), nous définissons le "champ d'interaction dipolaire" tel que :

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

$$H_{dip} = -6\pi M_S \times P \quad (2.22)$$

Il est intéressant d'exprimer les deux cas limites : le fil isolé et le film infini. Pour un fil isolé, il revient à considérer un template AAO de porosité P qui tend vers zéro, d'où $H_{dip} = 0$ et une valeur de champ effectif égale à $2\pi M_S$. A l'inverse, lorsque l'on se place dans le cas d'un film infini, on considère un template dont la porosité P tend vers 1. On obtient alors $H_{dip} = -6\pi M_S$ et le champ effectif s'écrit $H_{eff} = 2\pi M_S - 6\pi M_S = -4\pi M_S$. Le champ d'interaction dipolaire H_{dip} calculé à partir de l'équation 2.22 est représenté Figure. 2.13. pour des réseaux de NFs de Ni, Co et Py ($Ni_{80}Fe_{20}$) et des valeurs de porosité jusqu'à 35%.

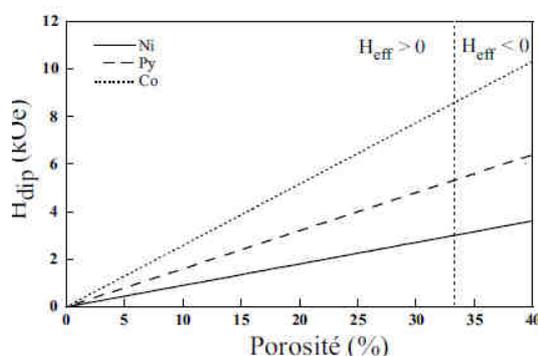


Figure. 2.13. Champ d'interaction dipolaire calculé à partir de l'équation 2.16, pour des réseaux de NFs de Ni ($M_S = 480 \text{ emu/cm}^3$), Co ($M_S = 1370 \text{ emu/cm}^3$), et $Ni_{80}Fe_{20}$ (noté Py, $M_S = 850 \text{ emu/cm}^3$). La limite entre anisotropie parallèle et transverse est indiquée sur le graphe par un trait pointillé vertical.

Il apparaît que pour une valeur de porosité égale à 1/3 un ensemble de NFs sera anisotrope ($H_{eff} = 0$). Au-delà de cette valeur, l'anisotropie effective devient négative et la direction préférentielle perpendiculaire à l'axe des NFs.

2.3.5 Energie d'anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline est présente dans un matériau magnétique lorsqu'il est plus aisé de l'aimanter selon certains axes cristallographiques. Ces directions sont appelées directions faciles d'aimantation. L'anisotropie magnétocristalline résulte principalement de l'interaction spin-orbite entre les orbitales électroniques qui constituent le réseau (μ_L) et les mouvements des électrons non-appariés à l'origine du magnétisme (μ_S). Les orbitales électroniques sont déformées et ont tendance à s'aligner selon certaines directions cristallographiques bien définies. Une anisotropie magnétocristalline de ce type est donc

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

généralement faible dans le cas des systèmes magnétiques de métaux de transitions. Une seconde contribution à l'anisotropie magnétocristalline pourrait être l'effet de couplages (dipôle-dipôle) très locaux des moments élémentaires à l'intérieur d'une même maille cristalline, dont l'orientation et l'intensité sont similaires¹¹⁶. Cette contribution dépend de l'orientation des moments par rapport aux axes du réseau. Une troisième origine de l'anisotropie magnétocristalline est envisagée si l'on se place à l'échelle atomique. Chaque cation constituant le réseau possède un spectre d'énergie caractérisé par une dégénérescence propre de ses niveaux électroniques. Cette dégénérescence est fonction de l'environnement (champ cristallin, atomes voisins) et donc de la structure du réseau. La densité d'énergie (distribution de type Boltzmann) impactera directement l'énergie magnétique du système. Cette énergie est calculée à partir d'un développement en série prenant en compte les symétries du cristal dont les coefficients sont tirés de l'expérience. Pour des raisons de symétrie, seules les puissances paires dans le développement en série de l'énergie d'anisotropie cristalline sont conservées :

$$E_U = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta + K_3 \cos^6 \theta + \dots \quad (2.23)$$

θ est l'angle que forme la direction cristallographique considérée dans le terme avec le vecteur d'aimantation M . L'expérience montre que l'importance des termes d'ordre supérieur décroît rapidement. Ainsi, dans la plupart des cas, le terme K_2 peut être négligé. Si $K_1 > 0$ alors l'axe c'est un axe facile (c'est-à-dire un axe d'énergie minimale). En revanche si $K_1 < 0$ alors c'est un axe de difficile aimantation. Si l'on néglige les termes supérieurs à K_1 , on exprime l'énergie magnétocristalline associée comme suit :

$$E_U = K_U \left[1 - \left(\frac{\vec{M}}{M_S} \cdot \vec{n} \right)^2 \right] \quad (2.24)$$

où M est le vecteur d'aimantation, M_S l'aimantation à saturation, n la direction de l'axe d'anisotropie cristalline et K_U est la constante d'anisotropie du cristal. Le champ d'anisotropie cristalline correspondant s'écrit :

$$H_U = \frac{2K_U}{M_S} \quad (2.25)$$

2.3.6 Energie magnéto-élastique

Lorsque un matériau FM est refroidit au-dessous de son point de Curie (T_C), il apparaît une déformation spontanée du réseau due à l'ordre magnétique qui, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, induit une déformation des orbitales électroniques : c'est la magnétostriction spontanée. Le matériau soumis à un champ magnétique peut alors se déformer donnant lieu à la magnétostriction linéaire que l'on caractérise par l'allongement relatif $\lambda = \Delta L/L$ et qui tend vers une valeur limite à

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

saturation λ_S pour les forts champs. Dans le cas des métaux de transition, le moment magnétique orbital étant pratiquement bloqué en présence d'un couplage spin-orbite relativement réduit, l'orientation des spins dans la direction du champ n'a que peu d'influence sur les déformations. Toutefois, elle peut apparaître dans des systèmes fortement anisotropes. L'anisotropie magnétique qui en découle s'écrit généralement comme suit :

$$H_{me} = \frac{2k_{me}}{M_S} \quad (2.26)$$

avec

$$k_{me} = \frac{3}{2}\lambda_S\sigma \quad (2.27)$$

où k_{me} ($J.m^{-3}$) est la constante d'anisotropie magnéto-élastique et λ_S la constante de magnétostriction du matériau indiquant dans quelle mesure il est déformable. L'énergie magnéto-élastique est donc reliée à la contrainte mécanique subie par le matériau. Cette dernière peut être estimée à partir de la déformation (en %) par la relation :

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.28)$$

où E est le module d'Young (GPa) pour la direction considérée (par exemple 230 GPa pour Ni dans la direction $\langle 110 \rangle$). Lorsqu'elle est due à une variation thermique, la déformation du matériau est reliée au coefficient d'expansion thermique α_{th} (K^{-1}) :

$$\epsilon = \alpha_{th}\Delta T \quad (2.29)$$

2.4 Caractérisations des propriétés magnétiques

La description détaillée des contributions à l'énergie magnétique donne une vue d'ensemble des phénomènes intrinsèques et extrinsèques qui détermineront la réponse magnétique des réseaux de NFs soumis à diverses excitations magnétiques. Dans le cadre de ce travail, nous ne nous focaliserons pas sur la mise en évidence et la compréhension de ces phénomènes mais nous nous attacherons essentiellement à mesurer les propriétés magnétiques des NFs par le biais de deux techniques habituellement mises en œuvre à l'IMCN. Notre principal objectif est de corréler les propriétés magnétiques macroscopiques des réseaux de NFs synthétisés dans les templates modifiés par la présence de l'écorce (BTO ou PZT) à leurs caractéristiques microscopiques (morphologiques et structurales), sur la base d'études comparatives avec les réseaux de NFs magnétiques dans les templates vierges. Pour terminer ce chapitre, une présentation des deux techniques utilisées dans le cadre de cette thèse est proposée.

2.4.1 Mesures magnétiques statiques

Cette approche mesure le moment magnétique global d'un échantillon sous l'influence d'un champ extérieur. Dans le cas d'un réseau de NFs, le champ magnétique est d'abord appliqué dans une direction donnée, parallèle ou perpendiculaire à l'axe de révolution des NFs, dans le but de saturer l'aimantation de l'échantillon. Puis il est inversé jusqu'à saturation opposée et enfin à nouveau saturé dans la première direction. Il s'agit du type de mesures magnétiques le plus répandu pour tracer des cycles d'hystérésis magnétiques $M = f(H)$ dans le but de déterminer les paramètres classiques tels que la coercivité H_C , l'aimantation à saturation M_S et la rémanence M_R (Figure. 2.14).

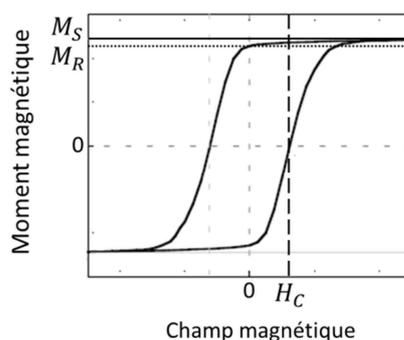


Figure. 2.14. Allure générale d'un cycle d'aimantation montrant le moment magnétique (normalisé) mesuré en fonction d'un champ magnétique extérieur. L'aimantation à saturation M_S , l'aimantation rémanente M_R et le champ coercitif H_C sont indiqués sur le graphe

La rémanence M_R est l'aimantation résiduelle du matériau après coupure du champ externe. La coercivité, ou champ coercitif H_C , correspond à la valeur de champ qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation. On estime que pour un volume et une taille de grains donnés, un matériau atteindra toujours une même valeur d'aimantation à saturation M_S quelle que soit sa géométrie. Toutefois, les chemins de magnétisation caractérisés par la forme de l'hystérésis et les paramètres H_C et M_R peuvent varier.

Nous utilisons deux techniques complémentaires pour les mesures de cycles d'hystérésis magnétiques. La première est un magnétomètre à gradient de force alterné (Alternating Gradient Force Magnetometer, AGFM) pour des mesures à température ambiante. L'échantillon est monté sur un support mobile comportant un quartz piézoélectrique, puis est soumis à un gradient de champ magnétique (1.4T max). La force résultante est directement proportionnelle à l'état d'aimantation de l'échantillon et elle peut être mesurée à partir de la tension aux bornes du quartz avec une sensibilité de 1 μemu . Cet appareillage acquis à l'IMCN en cours de thèse sera surtout utilisé en fin d'étude.

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

Le dispositif utilisé majoritairement tout au long de nos travaux est un magnétomètre supraconducteur à interférences quantiques (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID). Théoriquement, cet appareil permet des mesures plus précises que la précédente (sensibilité de l'ordre de 10^{-7} emu), jusqu'à une température de 4K, au prix d'un temps d'acquisition bien plus long. Grâce à la bobine supraconductrice utilisée pour générer le champ magnétique, il est possible d'atteindre des champs relativement élevés (5T) avec une faible consommation électrique. L'échantillon est monté sur une canne qui subit une translation à travers deux bobines supraconductrices, entraînant ainsi une variation de flux, captée par les bobines, sous forme d'une variation de potentiel. La plupart des mesures seront réalisées à basse température (20K).

2.4.2 Mesures dynamiques de résonance ferromagnétique par la technique micro-ruban

La résonance ferromagnétique permet de mesurer de nombreux paramètres magnétiques sensibles avec une grande précision tels que le facteur gyromagnétique ou le champ d'anisotropie magnétocristalline¹¹⁷. C'est une méthode originale initialement développée à l'IMCN dans le but de mesurer les propriétés hyperfréquences de dispositifs rf basés sur l'interaction entre NFs métalliques FM dans les membranes nanoporeuses.

Si l'on considère un ensemble de spins d'un point de vue statique, ces spins seront figés dans l'espace et dans le temps. D'un point de vue dynamique, on s'aperçoit que pour chacun d'entre eux, l'aimantation est en précession autour de la direction du champ magnétique externe à sa fréquence de précession de Larmor $\omega = \gamma H_{eff}$ où γ est le facteur gyromagnétique donné pour un matériau. Le terme H_{eff} correspond au champ effectif local qui a tendance à maintenir l'aimantation à l'équilibre et regroupe des contributions dipolaires et d'anisotropies.

Lorsqu'une onde électromagnétique hyperfréquence est injectée avec son champ magnétique H_{AC} perpendiculaire à l'aimantation des spins, celui-ci va sortir l'aimantation hors de sa position d'équilibre en exerçant un couple $\vec{M} \times \vec{H}_{AC}$. En retour, le champ effectif va exercer à son tour un couple $\vec{M} \times \vec{H}_{eff}$ sur l'aimantation qui aura tendance à revenir vers sa position d'équilibre en suivant une trajectoire spirale qui sera d'autant plus courte que l'amortissement sera fort. Si l'excitation hyperfréquence est appliquée de manière continue, alors la précession de l'aimantation sera entretenue, puisqu'elle ne peut pas revenir dans sa position d'équilibre. Le phénomène dit de résonance ferromagnétique (RFM) est atteint lorsque la fréquence de l'excitation est égale à la fréquence de précession propre de l'aimantation (fréquence de Larmor ω). Lorsque cette condition est respectée, alors l'énergie absorbée par le système est maximale. Pour observer un phénomène de résonance ferromagnétique, la direction du champ hyperfréquence doit être perpendiculaire à l'aimantation. Ceci est nécessaire pour que le champ puisse exercer un couple sur l'aimantation.

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

Le template AAO rempli de NFs est préalablement recouvert d'une ligne de transmission en Au, pour assurer la transmission du signal hyperfréquence à travers l'échantillon (Figure 2.15). Le procédé d'évaporation de la ligne métallique est identique à celui du dépôt de la cathode. Cependant, dans ce cas nous utilisons des masques dont l'empreinte linéaire est parfaitement calibrée (60 μm , 150 μm ou 500 μm de largeur) pour une épaisseur de 1 μm .

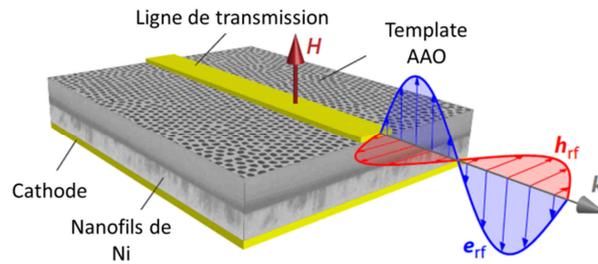


Figure. 2.15. Schéma de principe de la mesure RFM par la technique micro-ruban appliquée aux templates AAO remplis de NFs magnétiques.

L'acquisition du signal hyperfréquence est réalisée par le biais d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA, pour Vector Network Analyzer) opérant jusqu'à 65 GHz. L'onde hyperfréquence est générée par la source micro-onde intégrée dans la VNA, et l'analyseur mesure les coefficients de transmission/absorption du signal traversant la ligne de transmission. Il suffit donc de mettre en contact chacun des ports de l'analyseur sur chacune des entrées de l'échantillon (contact par pointes). La génération du champ magnétique H est assurée par un électro-aimant, alimenté par une source pouvant délivrer une tension de 220 V pour 40 A, soit un champ maximum de 1,1 T.

La mesure consiste à injecter une onde à travers l'échantillon de manière à ce que sa composante magnétique H_{AC} soit perpendiculaire à l'axe des NFs et permette la résonance. L'amplitude et la phase du signal transmis sont mesurées en parallèle, la gamme de puissance typique correspond à ± 10 dB. Deux types de mesures sont alors possibles : un balayage fréquentiel sous champ magnétique constant ou à l'inverse un balayage du champ magnétique pour une fréquence fixe. On préférera la seconde option qui est idéale pour obtenir des informations fines sur l'absorption FMR sans tenir compte de certaines contributions parasites (conduction, polarisation). La fréquence de l'onde est fixée et la transmission du signal est mesurée en fonction du champ extérieur parallèle à l'axe des NFs généré par l'électro-aimant. En répétant cette opération à différentes valeurs de la fréquence d'excitation, on obtient une relation de dispersion dont un exemple est donné Figure 2.16. Après un ajustement linéaire, on peut extraire les différents champs d'anisotropie à partir des relations définies précédemment.

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

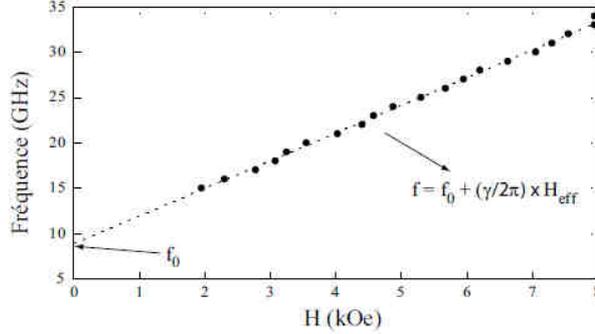


Figure. 2.16. Relation de dispersion tracée expérimentalement pour un réseau ordonné de NFs de Ni ($P=4\%$). Un ajustement linéaire permet d'obtenir le champ effectif à partir des relations établies au chapitre précédent et l'intersection de cette droite avec l'axe des fréquences donne la fréquence de résonance du système.

Quelques expression des relations de dispersion

Pour un réseau de NFs sans anisotropie magnétocristalline, le champ effectif H_{eff} s'écrit :

$$H_{eff} = 2\pi M_S \times (1 - 3P) \quad (2.30)$$

avec M_S l'aimantation à saturation du métal constituant les NFs et P la porosité du template. La relation de dispersion équivalente à la fréquence de résonance ω est exprimée :

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = H + H_{eff} \quad (2.31)$$

avec γ le rapport gyromagnétique du métal exprimé en GHz/Oe et H le champ de résonance.

Pour un réseau de NFs avec anisotropie magnétocristalline parallèle à l'axe des NFs, le champ effectif est exprimé :

$$H_{eff} = 2\pi M_S(1 - 3P) + H_U \quad (2.32)$$

Avec H_U le champ d'anisotropie cristalline. La relation de dispersion associée sera identique à (2.31).

Pour un réseau de NFs avec anisotropie magnétocristalline perpendiculaire à l'axe des NFs, le champ effectif est identique à (2.32) avec $H_U < 0$, puisque la direction de cette contribution est perpendiculaire à celle de l'anisotropie de forme, conformément aux conventions choisies. Deux cas sont à distinguer selon la valeur de l'anisotropie magnétocristalline. En effet, si elle est plus faible que l'énergie magnétostatique (qui rassemble l'anisotropie de forme et le couplage

CHAPITRE 2 : RESEAUX DE NANOFILS METALLIQUES DANS AAO

dipolaire), l'anisotropie effective totale du système sera toujours selon la direction parallèle aux NFs ($H_{eff} > 0$). En revanche, si elle est plus importante, alors l'anisotropie effective sera perpendiculaire.

En conclusion, ce second chapitre dédié aux réseaux de NFs magnétiques dans AAO nous a permis d'introduire les techniques développées et utilisées à l'IMCN (UCL) depuis une vingtaine d'années pour la fabrication et la caractérisation des systèmes purement magnétiques dans AAO. Nous avons souligné la fiabilité, la reproductibilité et la versatilité de la double approche électrochimique qui permet de fabriquer des réseaux ordonnés de NFs aux géométries variées dont les propriétés magnétiques complexes ont fait l'objet d'études approfondies. La compréhension préalable de ces systèmes de référence est un prérequis essentiel à l'étude des systèmes cœur-écorce diélectrique/magnétique obtenus par une étape supplémentaire de modification du template.

3 Synthèse et propriétés des nanotubes dans AAO

3.1 La technique sol-gel

3.1.1 Présentation et généralités

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux qui permet des mises en forme diversifiées (solides poreux, poudres, aérogels, fibres, films, etc) avec une grande pureté et homogénéité à partir de précurseurs inorganiques en solution. Elle opère dans des conditions dites douces, c'est-à-dire à des températures nettement plus basses que celles des voies de synthèse d'oxydes classiques. La première « polymérisation » sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs hybrides organique-inorganique pour former des réseaux d'oxydes tridimensionnels. Ces réseaux peuvent être à leur tour traités thermiquement afin d'obtenir des matériaux tridimensionnels nanostructurés denses et stables. L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Elle décrit les deux états par lesquels passe le milieu réactionnel pendant le processus. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères, de petites macromolécules ainsi que de différents monomères métalliques partiellement hydrolysés. Cette suspension stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde tridimensionnel covalent ou iono-covalent gonflé par le solvant, lui conférant son caractère semi-rigide déformable mais insoluble.

Il existe deux voies de synthèses sol-gel. La voie inorganique ou colloïdale obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler. La voie seconde voie métallo-organique (ou polymérique) est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

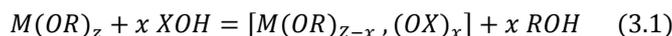
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

Cette voie est relativement coûteuse mais permet un meilleur contrôle des paramètres réactionnels, tels que la viscosité du sol et la température de gélification, facilitant la fonctionnalisation de surfaces complexes telles que les pores d'un template AAO.

3.1.2 Polymérisation minérale par voie alcoxyde

L'élaboration de réseaux d'oxydes se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple Si, Ti, Zr, Al, Sn) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation des alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH .

On exprime la réaction d'hydrolyse sol-gel (Figure. 3.1) par la relation suivante :



Dans les cas les plus courants, $X=H$ et l'hydrolyse du précurseur alcoxyde est activée par l'ajout d'eau en quantité contrôlée tel que :

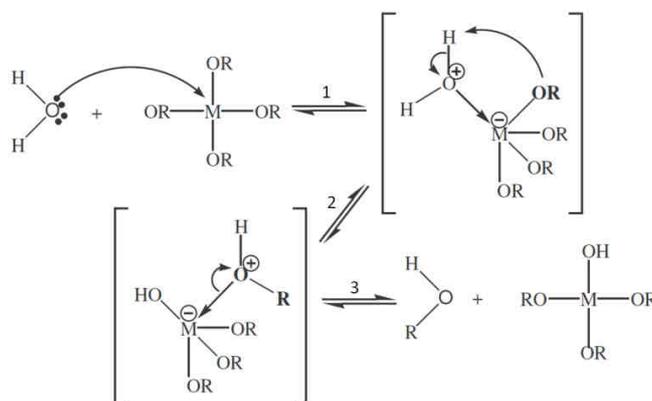
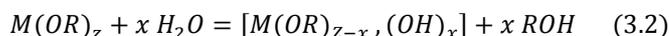
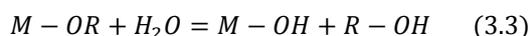


Figure. 3.1. Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$.

L'hydrolyse a pour but d'engendrer des fonctions réactives $M - OH$ par la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol. Dans le cas d'une hydrolyse totale de l'alcoxyde de départ, on retombe sur la réaction de base :

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO



Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une attaque nucléophile sur un site de coordination vacant du centre M (étape 1) suivie d'un transfert de proton (étape 2) et un départ du groupement OR (étape 3).

La réaction de condensation débute souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy préalablement stabilisées en espèces $M - O - M$ (Figure. 3.2).

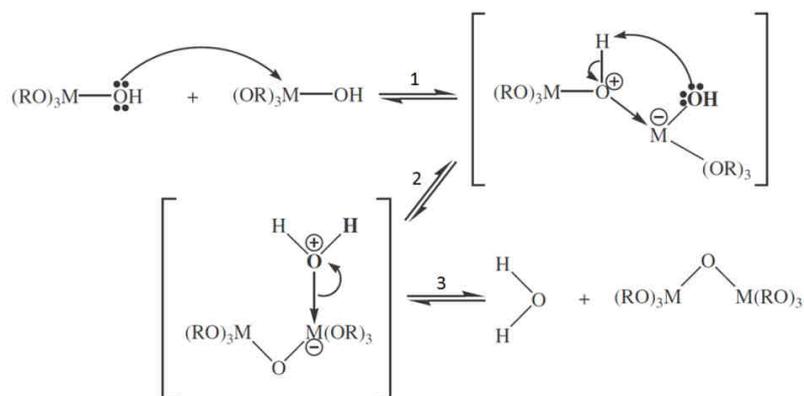
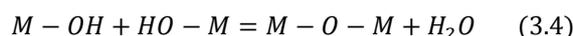


Figure. 3.2. Mécanisme de condensation par oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ partiellement hydrolysés.

Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral amorphe selon des réactions de polycondensation qui se traduit par la formation de ponts oxo entre les espèces M avec élimination d'eau selon le mécanisme :



Ces réactions sont à l'origine de la formation de chaînes $M - O - M$ responsables de l'augmentation progressive de la viscosité du sol jusqu'à la transition sol-gel (Figure. 3.3 (c) et (d)). Le gel obtenu est alors décrit comme un «squelette» réticulé tridimensionnel qui piège la phase liquide. Le vieillissement du gel permet l'évaporation du liquide (Figure. 3.3. (e)). Ce processus se traduit par des modifications physico-chimiques importantes.

3.1.3 Paramètres influant les mécanismes sol-gel

Les paramètres intrinsèques influençant les différents mécanismes de la réaction sol-gel sont nombreux. Température, pH du milieu, taux d'hydrolyse, nature du précurseur et du solvant, concentrations des réactifs, chacun de ces paramètres aura une influence majeure sur la morphologie

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

du gel obtenu. La température va contribuer à augmenter les cinétiques des deux réactions de manière à peu près proportionnelle. Le pH du milieu contribue à des modes de catalyse particuliers de l'hydrolyse. Dans le cas d'une catalyse acide, un groupe alcoxyde, portant une charge partielle négative est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Pour les catalyses basiques, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif. L'étape 1 de la Figure. 3.1 se retrouve ainsi accélérée. Les réactions d'hydrolyse successives seront donc favorisées dans le cas d'un pH basique.

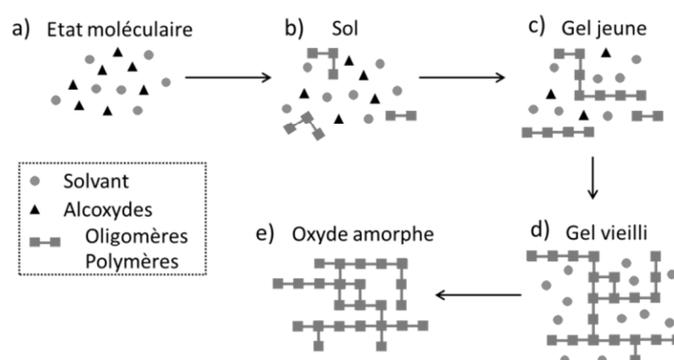


Figure. 3.3. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel à partir d'alcoxydes métalliques, a) solution initiale après dispersion des précurseurs dans le solvant, b) initiation des réactions d'hydrolyse/condensation et formation des premiers oligomères, c) polycondensation en chaîne, formation du gel par l'enchevêtrement de chaînes polymères, d) Apparition du réseau $M-O-M$ infini après vieillissement du gel et e) rétractation volumique et formation du réseau d'oxyde compact après séchage.

Le taux d'hydrolyse correspond au rapport de la quantité de molécules H_2O ajoutées sur la quantité de fonctions propoxydes hydrolysables de chacune des molécules d'alcoxyde précurseur (soit n pour $M(OR)_n$). Il va fortement influencer le caractère dominant de l'un ou l'autre mécanisme (hydrolyse ou condensation) durant la réaction. Ainsi un taux d'hydrolyse fortement inférieur à 1 (typiquement 0.25) implique que H_2O est introduite par défaut et que seulement quelques-unes des fonctions propoxydes du précurseur seront hydrolysées. Un tel taux d'hydrolyse favorise la condensation mais conduit rarement à un réseau polymérique infini tant l'étape d'hydrolyse est limitée. Un taux d'hydrolyse contrôlé entre 0.25 et 1 permet d'obtenir des chaînes $M-O-M$ linéaires et conduisent à un réseau polymérique faiblement réticulé. Le matériau formé possède alors une structure aérée et poreuse. Un taux d'hydrolyse élevé ≥ 1 (toutes les fonctions du précurseur $M(OR)_n$ sont hydrolysées) conduit à des réseaux très ramifiés favorisant la formation de systèmes denses. La nature des

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

précurseurs est évidemment prépondérante. La vitesse d'hydrolyse décroît notamment lorsque la taille du groupement (OR) augmente. Concernant le centre métallique M , son électronégativité et l'insaturation de sa coordinance impacteront également les cinétiques d'hydrolyse. Sans détailler plus longuement les paramètres intrinsèques cités plus haut, il faut également considérer certains paramètres externes dont l'influence sur la structuration des chaînes $M-O-M$ et sur la qualité finale des matériaux est toute aussi importante, comme par exemple le temps et les modes de séchage qui accompagnent le vieillissement du gel. Selon les conditions de séchage on obtiendra des réseaux polymériques amorphes (voir Figure. 3.3. (e)) plus ou moins denses et fracturés. Le volume de sol, la forme et l'état de surface du contenant jouent un rôle prépondérant pendant l'étape de polycondensation puisqu'ils conditionnent la forme finale du gel et donc l'agencement des chaînes $M-O-M$ dans l'espace. Enfin, l'influence du recuit de cristallisation qui permet l'élimination des espèces organiques résiduelles et la formation du réseau d'oxyde cristallin est évidente.

3.2 Synthèse sol-gel de nanotubes dans AAO

3.2.1 Présentation générale

Le procédé sol-gel et ses dérivés ont permis le développement de protocoles polyvalents pour la synthèse de matériaux nanostructurés. Outre un contrôle des morphologies avancé, le procédé permet d'assurer une stœchiométrie précise et homogène dans tout le volume du matériau, quelle que soit sa complexité. Les pionniers de la méthode d'imprégnation sol-gel de templates AAO poreux pour la réalisation de nanostructures 1D sont Martin et ses collaborateurs¹¹⁸. Ils ont étudié la synthèse de diverses nanostructures semi-conductrices ou isolantes sous forme de NFs et de NTs à base d'oxydes binaires TiO_2 , ZnO , WO_3 , V_2O_5 , MnO_2 , Co_3O_4 et SiO_2 . Depuis, de nombreux chercheurs ont utilisé la méthode d'imprégnation sol-gel pour préparer une grande variété de nanostructures d'oxyde plus complexes et notamment des NTs d'oxydes ferroélectriques de structure pérovskite tels que BTO, PTO, PZT et BFO^{119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129}.

Typiquement, un dépôt sol-gel dans un template nanoporeux AAO est réalisé par l'immersion du template dans la solution contenant les précurseurs alcoxydes durant un laps de temps donné. Une étape de traitement thermique permet la cristallisation du gel polymérique séché sous forme de NTs pour stabiliser l'oxyde désiré (Figure. 3.4). Les mécanismes introduits préalablement seront fortement impactés lors de la synthèse sol-gel dans AAO et seront majoritairement gouvernés par des paramètres externes (géométrie du template, quantité de liquide imprégné, état de surface des cavités internes, conditions des recuits de cristallisation). C'est pourquoi une simple transposition des techniques connues dans le cas du massif est insuffisante, voire inadaptée. Les phénomènes de polycondensation par exemple, se produisent à des cinétiques plus rapides

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

en milieu confiné en raison de l'augmentation locale de la concentration du sol au niveau des parois du template et de l'existence de chemins de réactionnels beaucoup plus courts. L'évaporation du solvant organique au niveau de la surface des pores sera également plus rapide durant l'étape de séchage, de même que les phénomènes de réorganisation atomique pendant l'étape de cristallisation.

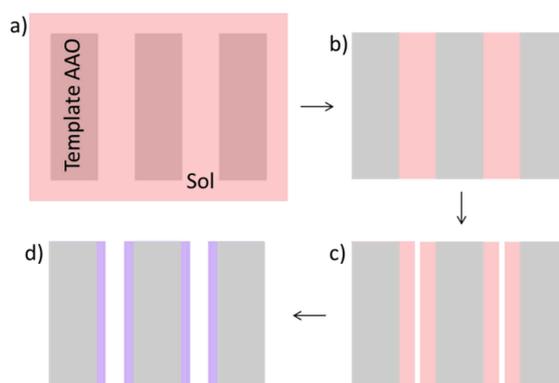


Figure. 3.4. Description schématique de l'imprégnation d'un template AAO par voie liquide, a) immersion du template dans la solution de précurseur b) stabilisation du liquide à l'intérieur des pores après retrait du template, c) gélification et vieillissement, d) cristallisation et formation des NTs d'oxyde.

Les cinétiques de cristallisation se rapprochent des cinétiques relevées dans le cas de films minces mais la présence du template aura des conséquences importantes sur les modes de croissances et la structuration interne des objets. Ainsi l'effet de confinement d'une membrane nanoporeuse de diamètre de pore D_p inférieur à la cinquantaine de nanomètres et d'une épaisseur de $50\ \mu\text{m}$ sera différent d'une membrane de D_p égal à $500\ \text{nm}$ et d'épaisseur $10\ \mu\text{m}$. La problématique majeure est de comprendre dans quelles mesures la somme de tous ces paramètres va conditionner la qualité des NTs. A l'heure actuelle, ces connaissances sont encore limitées et les protocoles de synthèses proposés dans la littérature sont principalement basés sur des observations empiriques. L'accumulation des expériences permet alors d'optimiser le contrôle des processus.

Dans le cadre de l'élaboration des systèmes cœur-écorce 1D, les templates utilisés ont des pores de diamètre D_p situé entre $100\ \text{nm}$ et $150\ \text{nm}$ pour une épaisseur de $50\ \mu\text{m}$ pour conduire à des NTs fins et ouverts. Cette condition est primordiale pour permettre l'électrodéposition des NFs. L'interprétation des mécanismes présentée au cours des lignes suivantes est le fruit d'expérimentations, de développement et de corrélations avec les données de la littérature conduits tout au long de ce travail de thèse. Elle est à prendre avec précaution mais est selon nous valable pour de telles géométries.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

3.2.2 Mécanismes d'Imprégnation et de formation des nanotubes

Les mécanismes de mouillage et d'imprégnation des pores à proprement parler sont complexes et de nombreuses interprétations théoriques, empiriques ou intuitives sont exprimées dans la littérature. Certains prétendent que le temps d'immersion est seul responsable de la forme des objets obtenus : une immersion de longue durée permettrait de synthétiser des NFs pleins, tandis qu'une immersion furtive (quelques dizaines de secondes) serait à l'origine de la formation de NTs. Le phénomène serait gouverné par l'existence d'interactions électrostatiques entre la surface interne du template chargée négativement et les particules du sol chargées positivement¹¹⁸. Pour d'autres, la vision d'un remplissage linéaire en fonction du temps est incomplète. La formation de NTs parfaitement définis impliquerait l'existence de régimes de remplissages différents. Limmer *et al.* introduisent la notion de « capillarité » pour expliquer l'incorporation d'un volume précis de liquide à l'intérieur de l'espace poreux du template¹³⁰. Cette interprétation se base sur la théorie du mouillage qui traduit l'étalement d'un liquide sur une surface. décrit selon la relation^{131,132} :

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \quad (3.5)$$

où γ_{sg} , γ_{sl} et γ_{lg} sont respectivement les tensions interfaciales solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz. La compression de l'air à l'origine de l'emprisonnement de bulles d'air lorsque le liquide pénètre dans les pores est supposée nulle. Si S est négative, la goutte de liquide adopte une forme sphérique d'équilibre caractérisée par un angle de contact fini θ_e (voir Figure. 3.5 (a)(b)) et défini par l'équation de Young :

$$\cos \theta_e = \frac{(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})}{\gamma_{lg}} \quad (3.6)$$

Si S est positif, un étalement spontané du liquide se produit sur la surface du fait de la domination des forces d'adhérence entre le liquide et le substrat sur les forces de cohésion au sein du liquide (Figure. 3.5 (c)). Un mouillage complet correspond à une couverture totale de tout le substrat disponible par un film de précurseur pouvant atteindre des épaisseurs de quelques angströms. Les templates AAO poreux sont des matériaux à haute énergie de surface (plusieurs milliers de mN.m^{-1}) tandis que l'énergie de surface du sol dépend de sa viscosité initiale et de l'état d'avancement de la gélification (généralement considérée comme faible autour de 100 nM.m^{-1}). L'immersion d'un template AAO dans une solution de précurseurs sol-gel provoque l'attraction immédiate du liquide sur les parois internes du template qui s'étale spontanément afin de recouvrir toute la surface poreuse disponible. L'excès de liquide dans les instants qui suivent est responsable du remplissage total des pores jusqu'à saturation. Notons que ce modèle ne

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

tient pas compte de la rugosité et des éventuels défauts présents à la surface interne des pores des membranes AAO.

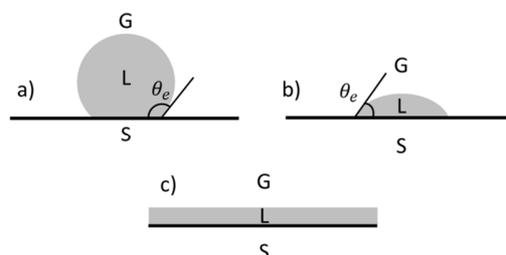


Figure. 3.5. Equilibre capillaire d'une goutte de liquide déposée sur une surface horizontale, a) et b) mouillage partiel et c) mouillage complet de la surface.

Le volume de sol imprégné est donc prédéterminé par les caractéristiques géométriques du template et la viscosité du sol supposée stable durant le régime d'imprégnation. La formation de NTs ou de NFs dépend des caractéristiques du sol et du temps d'imprégnation. Des NTs seront préférentiellement formés si le template est retiré du liquide avant la gélification du sol (régime d'imprégnation court). Si le template reste immergé au-delà de la gélification (régime d'imprégnation long), un mélange concurrentiel des phénomènes de remplissage et de gélification provoque la formation de NFs.

Lorsque la membrane AAO est retirée de la solution en régime d'imprégnation court, les forces capillaires sont responsables du maintien du volume liquide dans le template. Le séchage des surfaces extérieures de la membrane nécessaire au retrait de l'excès de liquide n'influence pas non plus le volume piégé à l'intérieur des pores. Une quantité de précurseurs métalliques donnée et dépendante de la concentration initiale du sol est alors disponible. L'effet de confinement active rapidement les processus de gélification et de formation du réseau polymérique $M - O - M$. Il est difficile d'évaluer si tout le solvant est évacué durant le processus. Le confinement est également à l'origine d'une évaporation précipitée du solvant au niveau des zones les plus éloignées des parois tubulaires. La diminution du volume de liquide provoque la diffusion des alcoxydes métalliques condensés et non condensés vers les parois, et donc la formation localisée du gel à cet endroit. La formation de NTs est permise en raison de la faible quantité d'espèces inorganiques en comparaison avec le volume de solvant important.

En ce sens, Limmer a notamment développé un procédé sol-gel hybride assisté par électrophorèse pour favoriser la migration des espèces métalliques de la solution vers le liquide imprégné afin d'augmenter la concentration et optimiser le rapport molaire métal/solvant¹³³. Généralement, le séchage du gel tel qu'il est réalisé dans les techniques classiques est secondaire. En effet, on estime qu'une fois polymérisé et vieilli, la quantité de solvant n'évolue plus jusqu'à l'étape de cristallisation.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

Une étape de séchage courte de l'ordre d'une heure autour de 100°C est tout de même conseillée avant de procéder au recuit final.

3.2.3 Cristallisation des nanotubes

L'étape de cristallisation *in-situ* des NTs dans AAO est responsable de la formation de l'oxyde pérovskite désiré sous sa forme cristallisée (voir Figure. 3.4. (d)). La structure interne du gel initial stabilisé sous forme d'un réseau $M - O - M$ amorphe est alors sévèrement modifiée : élimination des résidus organiques et réorganisation atomique majeure. La cristallisation en milieu confiné conduit généralement à des matériaux polycristallins mais les discussions qui visent à expliquer et comprendre les mécanismes sont rares.

Typiquement, il est précisé dans la littérature la nécessité de réaliser deux paliers successifs, l'un autour de $200\text{-}450^{\circ}\text{C}$ pour assurer la combustion des espèces organiques du solvant et un second palier à haute température ($700^{\circ}\text{C} \leq T^{\circ}\text{C} \leq 850^{\circ}\text{C}$) responsable de la cristallisation. Cette gamme de température permettrait une cristallinité des NTs satisfaisante. De la même façon, les vitesses de rampes proposées dans la littérature sont aléatoires et varient d'un article à l'autre. La plupart des auteurs préconisent des rampes lentes afin d'éliminer le solvant et de favoriser la diffusion et la réorganisation atomique. D'autres assurent au contraire que des rampes très rapides sont nécessaires pour éviter la formation de phase secondaires qui empêcheraient la stabilisation des phases désirées^{125,80}.

L'enjeu majeur du recuit de cristallisation est d'assurer une cristallinité suffisante des NTs, soit une taille de grains et une cohésion intergranulaire importantes pour favoriser leurs propriétés FE, tout en limitant les transformations thermiques du template (Figure 3.6). Le caractère amorphe d'une membrane d'alumine obtenue après anodisation implique une organisation quelconque et aléatoire des atomes qui la composent à laquelle s'ajoute un taux d'incorporation d'anions et de lacunes d'oxygène élevé. Les templates d'alumine amorphes subissent dès lors des transformations structurales importantes car l'augmentation de la température fournit l'énergie nécessaire à la réorganisation atomique et la compensation des défauts. Ainsi une membrane AAO initialement amorphe subit trois transformations successives, dont les températures dépendent de la morphologie du template et des conditions de chauffe¹³⁴. La Figure 3.6 (a) issue d'une étude en diffraction des rayons X récente¹³⁵ montre que l'alumine passe d'un état amorphe à une phase cristallisée $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 750 et 800°C , puis apparaît à la phase métastable $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1000°C et enfin la phase haute température $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1100°C . Ces transformations structurales lorsque la température augmente s'accompagnent de la formation de contraintes qui modifient la morphologie interne des membranes. La Figure.3.6. (b) montre l'évolution du nombre de pores/ μm^2 et du diamètre des pores d'un template AAO soumis à une augmentation de température centrée sur la transformation alumine amorphe- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Les deux variables augmentent linéairement avec la température alors même que l'alumine reste amorphe, et ce dès les premiers degrés.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

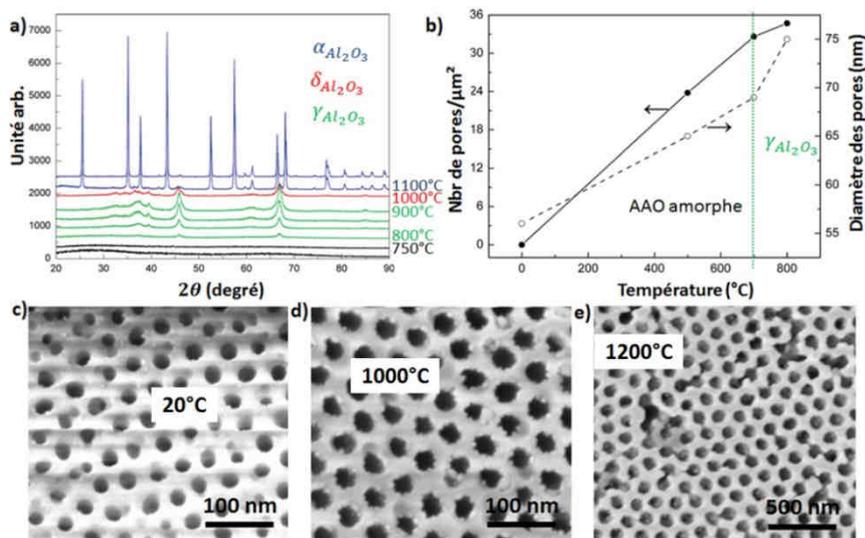


Figure. 3.6. a) Diffractogramme RX en température in-situ d'une membrane AAO artisanale avec $D_p = 80\text{nm}$, b) évolution du nombre de pores/ μm^2 et du diamètre des pores en fonction de la température, le trait vert symbolise la transition alumine amorphe- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à 700°C c) Micrographie MEB de la surface d'une membrane AAO artisanale avec $D_p = 30\text{nm}$ à température ambiante, d) recuite à 1000°C et e) recuite à 1200°C ⁹⁷.

La structure des membranes se modifie très tôt par la compression des parois internes des pores à l'origine de la croissance de leur diamètre. L'augmentation du nombre de pores/ μm^2 mesuré s'expliquerait par l'apparition d'une sous-porosité au niveau des parois internes du template. Lors de la transformation alumine amorphe- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ symbolisée par le trait vert à 700°C (pour ce template précis dans des conditions de chauffe précises), la pente des courbes augmente et les phénomènes de modifications morphologiques sont accentués logiquement par les réorganisations atomiques nécessaires à la cristallisation. Les micrographies MEB (Figure. 3.6. (c),(d) et (e)) tirées d'un article de Choudhari *et al.*⁹⁷ soulignent les dégâts provoqués par les transformations structurales successives. Le template cristallisé en $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1200°C est brisé. D'un point de vue macroscopique, ces modifications structurales et morphologiques sont visibles par l'incurvation prononcée des membranes AAO initialement planes.

Nous avons volontairement choisi de ne pas présenter de bilan détaillé des paramètres expérimentaux utilisés dans la littérature pour la réalisation de NTs dans AAO. Un tel bilan n'aurait rien apporté mis à part de la confusion, tant les méthodes et les protocoles varient et conduisent à des résultats divergents difficiles à corrélés. Parmi ces paramètres, on distingue ceux facilement quantifiables et contrôlables (concentration, température d'imprégnation, températures et temps de séchage et cristallisation) des

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

paramètres difficilement contrôlables tels que l'état de surface (rugosité et nature chimique de la surface) et le taux d'hydratation des pores, l'hydratation des précurseurs, l'atmosphère, la température du milieu réactionnel, le pH ou encore la viscosité initiale du sol. Ces derniers ont également une influence majeure sur les mécanismes sol-gel. Par exemple, Zhang et al.¹³⁶ ont constaté que la viscosité est un facteur tout aussi déterminant pour la morphologie des NTs que les temps d'imprégnation ou les températures de recuits de cristallisation. Ils ont obtenu des NFs de SiO₂ en immergeant un template AAO pendant une minute dans une solution de sol vieilli à température ambiante pendant 2 jours. Ils ont réitéré l'expérience avec une solution vieille de 30 jours, et ont obtenu des NTs de SiO₂ liés à des NFs. Pour contrer ce phénomène, certains auteurs ont recours à l'ajout de polymères (Polyéthylène glycol noté PEG) afin de « tamponner » la viscosité du sol. Un autre exemple est donné par les mêmes auteurs concernant la température du sol au moment de l'imprégnation. Pour un temps d'immersion court de moins de 1 min, des NFs irréguliers ont été stabilisés à 50°C alors que des NTs parfaits ont été stabilisés à 5°C.

Les travaux publiés et les solutions apportées ont évidemment été une source d'inspiration pour l'établissement de notre propre démarche. Mais dans la pratique, elle a été principalement construite autour des moyens et ressources disponibles, de l'expérience et de l'expertise de l'équipe.

3.3 Elaboration des nanotubes BaTiO₃ et PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃.

Nous faisons le choix de présenter la synthèse et la caractérisation des réseaux de NTs de BaTiO₃ (BTO) et PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT) en parallèle afin d'appuyer notre volonté de développer un protocole transposable d'un composé à l'autre. Dans la pratique nous avons réalisé nos premiers essais par le biais du système BTO, matériau d'école largement étudié dans la littérature et au sein de l'ICMCB que ce soit en termes de synthèse (sous forme d'oxyde, de films minces ou de nanoparticules) ou de caractérisations (structurales, morphologiques et des propriétés). Le choix de la phase PZT morphotropique est justifié par ses propriétés piézoélectriques remarquables dans le but d'optimiser les interactions élastiques et optimiser les effets ME^{137,138}.

3.3.1 Protocole de préparation des sols

La synthèse des oxydes ternaires BTO et PZT en milieu liquide implique la solvatation de cations alcalino-terreux bivalents (Ba²⁺, Pb²⁺) et de métaux de transitions quaternaires (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺) à l'état moléculaire. Les alcoxydes métalliques utilisés en synthèse sol-gel sont des molécules organométalliques de métaux quasi-exclusivement quaternaires. L'isopropoxide de Ti de formule Ti(OCH₂CH₂CH₃)₄ noté *Ti_{iPr}* et

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

l'isopropoxide de Zr de formule $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ noté Zr_{iPr} sont assez communément utilisés pour la synthèse des oxydes simples TiO_2 et ZrO_2 . Leur coordinance insatisfaite est à l'origine d'une réactivité avec l'eau très importante. En ce sens, Zr_{iPr} est généralement commercialisé en solution à 70 % en masse dans du propan-1-ol tandis que Ti_{iPr} reste stable sous forme liquide pour une pureté de 99 %. Ti_{iPr} est très sensible à l'hydrolyse mais un peu moins toutefois que les alcoxydes à base de Zr. De tels alcoxydes sont très rares voire inexistant pour Pb et Ba. Il est donc nécessaire d'adapter la préparation du sol et la réaction à des précurseurs bivalents de type acétate $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, noté $Pb(O_{Ac})$ et $Ba(CH_3CO_2)_2$, noté $Ba(O_{Ac})$.

L'utilisation d'un mélange d'alcoxyde/acétate a déjà été introduite par Hernandez-Sanchez^{119,139} puis rapporté à de nombreuses reprises^{140,141,126,125,142,143}. Les acétates sont responsables de l'abaissement du pH de la solution (catalyse acide). Le mélange de deux précurseurs chimiquement incompatibles implique la préparation de solutions intermédiaires. La solution A concerne la dissolution des acétates (Ba ou Pb) dans l'acide acétique glacial de formule CH_3COOH noté Ac_{ac} et la solution B la dispersion des isopropoxide (Ti ou Ti/Zr) selon le cas dans l'isopropanol de formule $CH_3CH(OH)-CH_3$ noté iPr . Un volume de sol $V_{sol} = V_{Solution A} + V_{Solution B}$ est préparé dans une verrerie adaptée à l'immersion totale d'un template AAO commercial de diamètre égal à 13mm. En effet, les étapes de transvasement supplémentaires une fois le sol prêt sont à éviter afin de maintenir une viscosité constante du milieu (pollution, déclenchement prématuré de la réaction sol-gel). La concentration du sol notée C_{sol} est le second paramètre à fixer : elle doit être suffisamment élevée pour optimiser le nombre d'espèces disponibles et suffisamment faible pour assurer une bonne stabilité du sol. Le couple $C_{sol}V_{sol}$ détermine les quantités de matières des précurseurs à prélever que l'on note n . Pour les acétates bivalents sous forme de poudres, on obtient alors :

$$m_{Ba(O_{Ac})} = n \cdot M_{Ba(O_{Ac})} \quad 3.7$$

$$m_{Pb(O_{Ac})} = n + 0.1n \cdot M_{Pb(O_{Ac})} \quad 3.8$$

avec $m_{Ba(O_{Ac})}$ et $m_{Pb(O_{Ac})}$ les masses des précurseurs à prélever, et $M_{Ba(O_{Ac})}$ et $M_{Pb(O_{Ac})}$ les masses molaires associées. Dans la pratique, on ajoute un excès du précurseur en Pb (éq. 3.8) afin d'anticiper et compenser sa volatilité. On justifie cette pratique dans le cas de la synthèse sol-gel qui nécessite des recuits de cristallisations à des températures élevées. Les volumes de précurseurs alcoxydes liquides à prélever sont les suivant :

$$V_{Ti_{iPr}} = \frac{n \cdot M_{Ti_{iPr}}}{\rho_{Ti_{iPr}}} \quad 3.9$$

$$V_{Zr_{iPr}} = \frac{n \cdot M_{Zr_{iPr}}}{\rho_{Zr_{iPr}}} \quad 3.10$$

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

avec V_{TiPr} et V_{ZrPr} les volumes à prélever, M_{TiPr} et M_{ZrPr} les masses molaires associées et ρ_{TiPr} et ρ_{ZrPr} les masses volumiques des liquides. Le taux d'hydrolyse ciblé sera essentiellement égal à 1 afin d'assurer la substitution des 4 groupements OPr . Le volume d'eau à ajouter est exprimé :

$$V_{H_2O} = \frac{4n \cdot M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = 4n \cdot M_{H_2O} \quad 3.11$$

avec V_{H_2O} , M_{H_2O} et ρ_{H_2O} respectivement le volume, la masse molaire et la masse volumique de l'eau. Les volumes de solvants V_{Acac} et V_{isop} à utiliser sont déductibles à partir de l'expression :

$$V_{sol} = V_{TiPr} + V_{ZrPr} + V_{H_2O} + V_{Acac} + V_{iPr} \quad 3.12$$

D'où

$$V_{Acac} + V_{iPr} = V_{sol} - (V_{TiPr} + V_{ZrPr} + V_{H_2O}) \quad 3.13$$

avec $V_{Acac} = V_{iPr}$ pour répartir les quantités de solvants uniformément dans les solutions intermédiaires A et B.

Nous utilisons typiquement des béchers en Pyrex de volume 50mL de section déterminée pour des volumes de solution $V_{sol} = 10mL$. Les concentrations rapportées dans la littérature varient de 0.2 à 1mol.L⁻¹. Elles sont plutôt faibles lors de l'ajout de polymères tampons, plutôt élevées dans le cas d'une imprégnation assistée par électrophorèse et intermédiaires lorsque qu'aucune des deux techniques n'est utilisée. Nous avons donc fixé une concentration de $C_{sol} = 0.4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en première intention. La quantité de matière équivalente est égale à $n = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Cas du sol $BaTiO_3$

Les équations suivantes donnent les quantités à prélever :

$$m_{Ba(OAc)} = n \cdot M_{Ba(OAc)} = 1.0167 \text{ g} \quad 3.7$$

$$V_{TiPr} = \frac{n \cdot M_{TiPr}}{\rho_{TiPr}} = 1.18 \text{ mL} \quad 3.9$$

$$V_{H_2O} = 4n \cdot M_{H_2O} = 288 \mu\text{L} \quad 3.11$$

$$V_{Acac} + V_{isop} = V_{sol} - (V_{TiPr} + V_{H_2O}) = 8.10 \text{ mL} \quad 3.13$$

En pratique on équilibre les volumes V_{Acac} et V_{iPr} à 4.2 mL. Ainsi V_{sol} dépasse légèrement les 10 mL de manière à anticiper l'évaporation légère des solvants durant la préparation. La verrerie utilisée est systématiquement séchée à l'éthanol afin d'éliminer toute trace d'eau

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

résiduelle. $Ba(O_{Ac})$ est alors dissout dans Ac_{ac} sous agitation magnétique à $T = 70^{\circ}C$ durant une trentaine de minutes (solution A). La solution est ensuite refroidie naturellement à température ambiante. On prépare alors la solution B en versant délicatement le volume Ti_{iPr} dans iPr sous agitation magnétique à température ambiante. Il est essentiel d'éviter la précipitation de Ti_{iPr} au contact du solvant au cours de cette étape. Afin d'éviter l'hydrolyse anticipée du précurseur au contact de la pipette qui sert au prélèvement, on élimine toute trace d'humidité par une trempe préalable dans l'isopropanol. Lorsque les températures des deux solutions sont stabilisées à l'ambiante, le contenu de la solution A est minutieusement versé dans la solution B sous agitation, puis le mélange s'homogénéise pendant une trentaine de minutes. A l'issue de cette étape, le volume d' H_2O est ajouté et une trentaine de minutes supplémentaires sont nécessaires avant l'utilisation du sol pour l'imprégnation.

Cas du sol de $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$

$$m_{Pb(O_{Ac})} = n + 0.1n \cdot M_{Pb(O_{Ac})} = 1.6690 \text{ g} \quad 3.8$$

$$V_{Ti_{iPr}} = \frac{0.48n \cdot M_{Ti_{iPr}}}{\rho_{Ti_{iPr}}} = 0.5745 \text{ mL} \quad 3.9$$

$$V_{Zr_{iPr}} = \frac{0.52n \cdot M_{Zr_{iPr}}}{\rho_{Zr_{iPr}}} = 0.9322 \text{ mL} \quad 3.10$$

$$V_{H_2O} = 4n \cdot M_{H_2O} = 288 \mu\text{L} \quad 3.11$$

$$V_{Ac_{ac}} + V_{iPr} = V_{sol} - (V_{Ti_{iPr}} + V_{Zr_{iPr}} + V_{H_2O}) = 8.20 \text{ mL} \quad 3.13$$

D'une manière similaire, on utilisera des volumes $V_{Ac_{ac}}$ et V_{iPr} équilibrés à 4.2 mL. $Pb(O_{Ac})$ est dissout plus facilement dans Ac_{ac} que $Ba(O_{Ac})$, et ne nécessite pas de chauffage. L'agitation magnétique est maintenue. Le degré de difficulté de préparation de la solution B est encore plus prononcé dans le cas du sol PZT. La réactivité de Zr_{iPr} dilué à 70% massique dans iPr reste bien supérieure à Ti_{iPr} . L'ajout de Ti_{iPr} est réalisé dans un premier temps. Le prélèvement du précurseur Zr_{iPr} doit être rapide de même que le temps de séjour du liquide dans la pipette. Cependant, plus son ajout dans B est rapide, moins il sera stable au contact de la solution. La suite du protocole est similaire au cas du BT. Une fois les sols prêts, la viscosité est proche de celle de l'eau avec une stabilité satisfaisante : un stockage à $T = -6^{\circ}C$ permet une bonne conservation durant une durée maximum d'un mois, durée au-delà de laquelle il est préférable de les jeter (augmentation de la viscosité, gélification locale du sol).

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

3.3.2 Technique d'imprégnation du template

Le temps d'immersion de la membrane dans le sol a été fixé à une minute au cours de la thèse afin de satisfaire les conditions d'un régime de remplissage court. Ceci permet une incorporation totale du liquide dans les pores. Des pinces négatives sont utilisées pour contrôler la pression exercée sur la membrane lors de l'immersion/extraction du sol. Lorsque le template est totalement immergé, la pince est retirée pour éviter la gélification précipitée du sol sur ses bords (voir Figure. 3.7 (d)) et maximiser la surface de contact entre le liquide et les pores. La membrane est maintenue en équilibre au niveau de l'angle que forme le fond du bécquer avec la paroi cylindrique lorsqu'il est incliné à 45°.

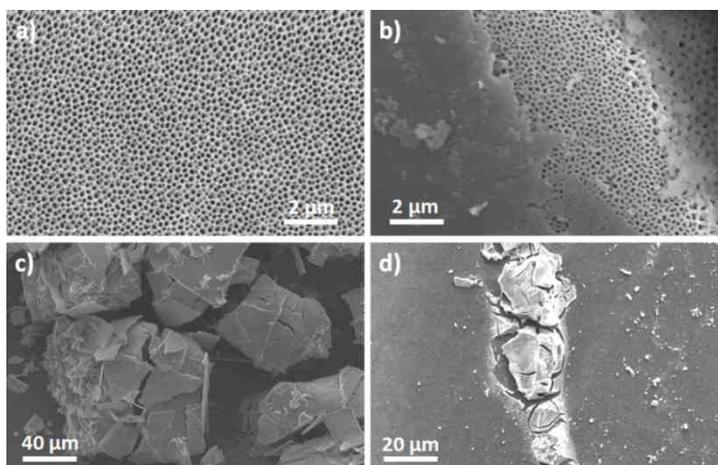


Figure. 3.7. Exemples d'effets indésirables lors d'une imprégnation mal maîtrisée, a) Surface saine d'un template AAO imprégné de BT après recuit à 700°C, b) formation d'un film mince de BT de surface qui obstrue la surface lorsque l'étape de séchage est omise, c) échantillon b dont le template a été partiellement éliminé pour révéler le film de BT craquelé, d) accumulation de BT lors du maintien de la pince métallique pendant l'immersion.

Lorsque qu'il est retiré du liquide, le template imbibé est posé horizontalement sur une feuille de papier absorbant afin d'éliminer l'excédent de liquide concentré en surface. Dix secondes sur chaque face sont nécessaires pour éliminer la première couche visible, puis l'étape est répétée deux à trois fois dans les deux sens pour absorber le liquide résiduel et sécher complètement les surfaces. Les forces capillaires qui prédominent sur les parois du template sont garantes du maintien du volume de liquide interne. Cette étape est cruciale pour empêcher la formation d'un gel en surface et la cristallisation d'un film mince d'oxyde qui boucherait les pores et empêcherait l'électrodéposition ultérieure des NFs (Figure. 3.7. (b) et (c)). Il est à noter que ce phénomène n'est pas toujours pris en compte

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

dans la littérature. Des interprétations erronées peuvent en découler notamment du point de vue des caractérisations par diffraction des rayons X. En effet les spectres obtenus peuvent correspondre à la signature cristalline de la couche de surface non-désirée et non-spécifiquement aux NTs. Le template séché est immédiatement placé en étuve à 100°C pendant 30 minutes pour activer l'évaporation du solvant et la polycondensation des chaînes $M - O - M$. Il est toutefois probable que la réaction ait d'ores et déjà débuté.

3.3.3 Détermination des paramètres de cristallisation

Afin de mieux comprendre les mécanismes de cristallisation en milieu confiné et définir nos propres paramètres de recuit, une étude préliminaire par analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) a été initiée. La technique repose sur une mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température et de la nature du gaz utilisé dans l'enceinte. L'appareillage est composé d'une thermobalance mtb 10-8 (SETARAM) couplée à un spectromètre de masse Thermostar (Balzers Instrument), qui permet l'analyse *in situ* des gaz issus de la décomposition thermique. La chambre thermorégulée (25 à 1200°C) et étanche permet un balayage gazeux (flux respectivement de 20 L/h et 3 L/h). Plusieurs types de gaz vecteur ont été utilisés au cours de la campagne tel que le dioxygène, l'argon ou le diazote. Les templates AAO pré-imprégnés de nanotubes à l'état de gel sont cassés en petits morceaux de tailles millimétriques qui sont empilés à l'horizontale dans une nacelle de Pt pour favoriser les échanges thermiques. Les rampes utilisées sont équivalentes à $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ pour permettre la révélation des phénomènes thermiques très sensibles dans les cas des systèmes confinés (faibles quantités de matière).

Cristallisation du sol BTO : gel sous forme de poudre versus gel dans AAO

L'étude thermique de la cristallisation du gel à l'état de poudre et dans le template est représentée Figure. 3.8 pour un taux d'hydrolyse du sol initial égal à 1. En première lecture, on relève une perte de masse absolue très inférieure dans le cas du template imprégné (Figure. 3.8. (a)). Cet effet extrinsèque est causé par la contribution très majoritaire de la membrane d'alumine dans l'expression de la masse totale de l'échantillon AAO imprégné alors que 100% de la masse de BTO est active dans le cas de la poudre. On se limite donc à une comparaison strictement qualitative. La perte de masse totale de poudre estimée à 40% permet d'évaluer la quantité de solvant (limite haute) qui compose le gel massif avant recuit de cristallisation. Deux premières pertes de masse sont relevées à la fois sur la poudre et l'échantillon AAO dans la gamme de température 25 à 175°C. Les deux points d'inflexions correspondant aux minimums des pics sur les courbes dérivées (Figure. 3.8 (b)) sont centrés sur 70°C et 110°C sont associés aux départs respectifs des solvants organiques et de l'eau adsorbée. Dans la gamme de température 200°C à 450°C, deux autres pertes de masse communes mais légèrement décalées d'un échantillon à l'autre sont mises en évidence. Les deux points d'inflexions situés à 300-

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

320°C et 370-390°C, sont accompagnés de deux phénomènes exothermiques en analyse thermique différentielle (ATD) (Figure. 3.8 (c)). Nous associons ces phénomènes à la pyrolyse des organiques et l'initiation des transformations cristallines du réseau amorphe $M - O - M$.

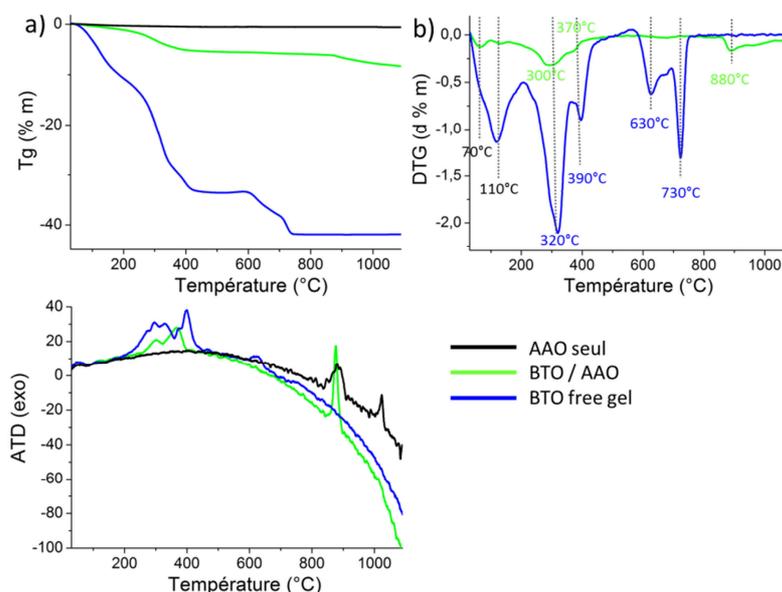


Figure. 3.8. Étude thermique comparative de la cristallisation du gel BTO (taux d'hydratation de 1) en fonction du milieu, a) Perte de masse en fonction de la température en % massique, b) courbe dérivée de la perte de masse et c) courbe thermique différentielle.

Dans le cas du gel à l'état de poudre, deux autres pertes de masse accompagnées de pics exothermiques sont relevées à 630°C et 730°C. Le premier phénomène est associé à la cristallisation de la phase pérovskite et le second à la décomposition des carbonates de baryum. Par contre l'absence de phénomènes exothermiques supplémentaires dans la gamme de température 450°C à 880°C dans le cas de NTs semble montrer qu'en milieu confiné la cristallisation du gel est accélérée. Un dernier phénomène exothermique très prononcé est relevé dans le cas du gel dans le template à 880°C (Figure. 3.8. (c)). Il correspond à la cristallisation du template AAO amorphe- γAl_2O_3 ^{135,144,134}. Dans notre cas, cette transformation est associée à une perte de masse conséquente et continue jamais observée pour des templates AAO seuls^{135,134}.

Influence du pré-traitement thermique

Des templates imprégnés de sol BTO et pré-traités thermiquement à différentes températures (500°C, 700°C et 800°C) ont été analysés pour affiner la détermination de la température de cristallisation du sol (Figure. 3.9). La rampe de montée en température des recuits préalables est fixée à $10^\circ C \cdot min^{-1}$ sans palier pour simuler les conditions de l'ATG.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

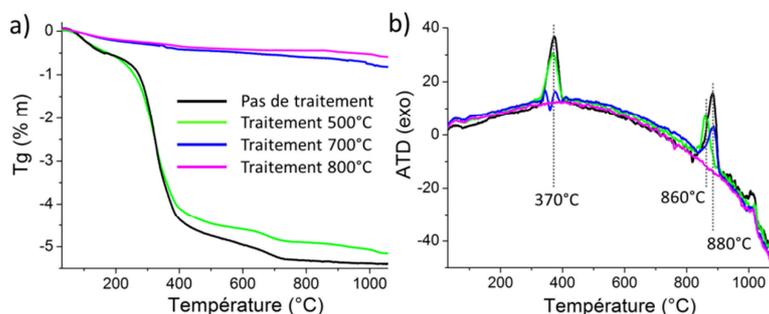


Figure. 3.9. Etude thermogravimétrique sous O_2 de la cristallisation de BTO dans AAO en fonction du prétraitement thermique, a) courbes des pertes de masses, b) courbes différentielles.

L'expérience révèle une perte de masse associée au second pic de cristallisation exothermique à 370°C très marquée dans le cas d'un prétraitement à 500°C (courbe verte) qui est encore discernable dans le cas d'un pré-traitement à 700°C (courbe bleue Figure. 3.9. (b)). Le gel n'est donc vraisemblablement pas totalement cristallisé pour une température de 450°C pour une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ contrairement à nos prédictions initiales. La disparition du phénomène exothermique (860°C-880°C) montre qu'un pré-traitement à 800°C a permis une transformation totale de l'alumine amorphe.

Cristallisation de BTO versus PZT dans AAO

L'analyse thermique de la cristallisation des gels obtenus à partir des solutions précurseurs BTO et PZT est représentée Figure. 3.10. Les deux membranes AAO sont imprégnées dans des conditions similaires puis séchées à l'étuve à 45°C pendant 30 minutes. Les départs d'eau et de solvants observés à 70°C et 120°C coïncident parfaitement. Les premières disparités sont observées dans la gamme de température 200°C à 450°C. La courbe associée au système PZT possède un seul minimum de la courbe dérivée à 280°C alors que le phénomène se décline toujours en deux points d'inflexions distincts dans le cas de BTO à 300°C et 370°C (Figure. 3.11 (b)). La transformation du gel a tendance à s'étaler vers les hautes températures pour BTO alors que le phénomène est très abrupt dans le cas de PZT. La transformation de l'alumine amorphe correspond à deux valeurs minimales de la courbe dérivée respectives de 880°C ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) et 960°C ($\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) dans le cas de BTO (valeurs plutôt cohérentes avec les études réalisées dans le cadre des membranes AAO seules). Ces deux valeurs minimales de la courbe dérivée se situent à 770°C et 850°C pour dans le cas d'un sol PZT. Le décalage vers les basses températures de la transformation de l'alumine pour un sol PZT est accentué par un étalement remarquable de la perte de masse ($T_{\text{onset}}(\text{PZT}) = 600^\circ\text{C}$ contre $T_{\text{onset}}(\text{BT}) = 830^\circ\text{C}$.. Ce résultat indique que la nature des éléments chimiques en contact avec les surfaces internes du template influence sa stabilité thermique.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

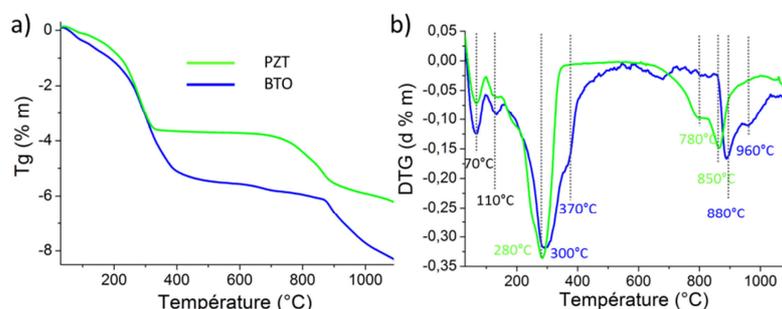


Figure. 3.10. Etude thermogravimétrique comparative sous O_2 de la cristallisation de NTs de BTO et PZT en présence d'eau a) Perte de masse en fonction de la température, b) courbe dérivée de la perte de masse en fonction de la température.

Le décalage observé peut s'expliquer par la diffusion des cations Pb^{2+} au sein de l'alumine amorphe pour former des aluminates cristallisés stables. Ces conclusions sont inspirées des travaux de Kim et al.^{89,128} qui sont les premiers à s'être sérieusement penchés sur les problèmes de diffusions atomiques aux interfaces template/NTs responsables des transformations simultanées des NTs et du template, marquant un premier tournant avec les travaux antérieurs.

Dans le but d'établir un protocole de cristallisation simple et transposable aux deux sols (BTO et PZT), nous estimons une température minimale de formation des NTs à 500°C en considérant des rampes de chauffe réalistes de l'ordre de $1^\circ C/min^{-1}$. La limite haute de température du recuit de cristallisation est imposée par les transformations thermiques de l'alumine amorphe (dont la température est dépendante de la nature du sol). Afin de favoriser la croissance et la cohésion granulaire au sein des NTs et de limiter la dégradation de la membrane AAO par de trop fortes contraintes thermiques, nous avons sélectionné une température de cristallisation égale à 700°C. C'est ainsi que la majorité des études morphologiques, structurales et fonctionnelles de NTs présentée dans cette thèse ont été réalisées à partir de NTs BTO et PZT recuits à 700°C. Néanmoins l'ensemble des résultats obtenus nous a conduits à des optimisations qui seront abordées à la fin de ce chapitre. Pour plus de clarté, un échantillon AAO modifié par l'imprégnation/cristallisation à $n00^\circ C$ de NTs BTO ou PZT sera désormais noté BTOⁿ⁰⁰/AAO ou PZTⁿ⁰⁰/AAO.

3.4 Caractérisations morphologiques et structurales

Les techniques répertoriées dans la littérature pour caractériser les propriétés morphologiques et structurales de NTs/AAO sont peu nombreuses. Cette faible diversité provient du caractère minoritaire des NTs

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

lorsque le matériau est considéré dans sa globalité (template + NTs). Ainsi, l'une des techniques les plus communément utilisées en sciences des matériaux pour révéler et étudier les structures cristallines, la diffraction des rayons X (DRX), s'avère délicate dans la mesure où elle peut conduire à des interprétations souvent ambiguës (cf.3.3.2). De même, la caractérisation des objets après dissolution de la membrane n'est pas évidente compte tenu de la nanostructuration des NTs et les faibles quantités de matière obtenues

Dans le cadre de nos travaux, les caractérisations structurales et morphologiques ont été principalement réalisées par microscopie électronique à l'ICMCB et à la plateforme de caractérisation PLACAMAT. Deux microscopes électroniques à balayage de marque JEOL avec des résolutions complémentaires permettent i) des analyses de routine et de contrôle d'ensembles de NTs (MEB), ii) des analyses à haute résolution pour mettre en évidence les morphologies NTs individuels (MEBHR). Les microscopies électroniques à balayage et en transmission reposent toutes deux sur l'étude des interactions entre un faisceau électronique et le matériau d'intérêt. Là où la microscopie à balayage s'arrête à l'analyse d'une fine épaisseur sub-surfacique, son homologue en transmission permet l'observation en volume, si l'échantillon d'étude est suffisamment fin pour qu'un faisceau électronique fortement accéléré puisse le traverser. À l'aide de détecteurs ad-hoc, il est possible de tirer parti des multiples interactions électrons/matière nous renseignant sur les microstructures, les structures, la chimie, la topologie, les morphologies, etc. Utilisées dans leurs différentes modes de fonctionnement, ces deux techniques permettent ainsi des caractérisations multi-échelles avec des résolutions allant du micron au nanomètre. Tout l'intérêt de l'utilisation de ces différentes techniques de microscopies réside dans la possibilité de recouper les informations et d'obtenir des caractérisations morphologiques et chimiques les plus complètes possibles.

3.4.1 Dissolution sélective des membranes d'alumine

Une préparation minutieuse est nécessaire pour caractériser les NTs par microscopie électronique. L'étape la plus significative concerne la dissolution sélective de l'alumine amorphe. Elle permet de libérer les NTs afin de les disperser sur un substrat rigide (MEB) ou en solution (MET). Cette approche destructive empêche toute étape de synthèse ultérieure mais est indispensable pour obtenir des informations pertinentes et permettre le développement du protocole opératoire. La solubilisation de l'alumine nanoporeux amorphe est envisageable en milieu acide (phosphorique à 5% massique) comme en milieu basique (hydroxyde de sodium concentré). La dissolution sélective du template a longtemps été perçue comme une simple étape de préparation obligatoire pour accéder aux NTs, mais cette vision a été ébranlée par les travaux de Kim⁸⁹. Les NTs supposés purs et dénudés en fin de processus de dissolution du template ne le sont que très rarement. D'une manière plus réaliste, ils s'apparentent plutôt au mélange des phases pérovskites attendues (BTO, PZT) avec des phases cristallisées riches en Al. Dans le cas de PZT les phénomènes

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

d'interdiffusion conduisent à des interphases de types $Pb_2Al_2O_5$, $PbAl_{12}O_{19}$ ou encore Al_2TiO_5 . Dans un registre équivalent, Xiao *et al.*¹⁴⁴ avaient déjà constaté en 2002 que la dissolution de templates AAO amorphe vierges pouvait conduire à des NTs d'alumine dont la morphologie peut être très proche de celle des NTs BTO ou PZT (Figure. 3.11).

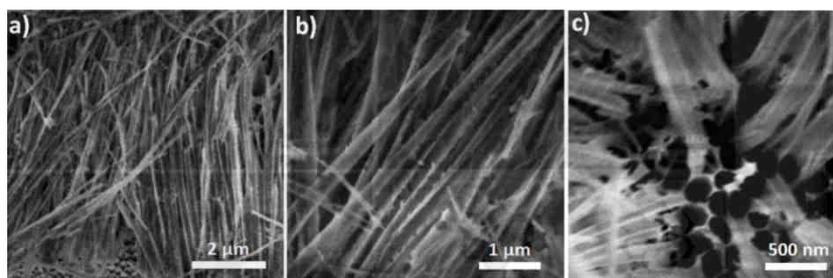


Figure. 3.11. Micrographies MEB illustrant la formation de NTs d'alumine à partir de la dissolution d'une membrane AAO vierge dans NaOH 1M à différents grossissements¹⁴⁴.

Ainsi, l'existence d'une interaction chimique entre les NTs et l'alumine amorphe révélée par notre étude thermique préliminaire pourrait se manifester sous la forme de résidus tubulaires d'alumine et d'une interphase cristalline qui influence la morphologie externe des NTs. La Figure. 3.12 schématise notre interprétation des mécanismes de formation des interphases dans le cas de la synthèse de NTs PZT^{700} /AAO et anticipe leur impact sur la morphologie finale des NTs PZT^{700} après dissolution du template AAO. Les cations Pb^{2+} mobiles interagissent avec l'interface déficiente en oxygène du template AAO et diffusent dans la masse. L'apport d'énergie suffisant autorise la stabilisation de phases ternaires Pb-Al-O (Figure. 3.12 (a)).

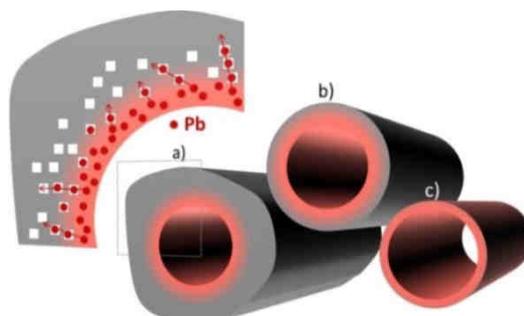


Figure. 3.12.(a) Illustration possible du mécanisme de formation de l'interphase riche en Al et Pb lors du recuit de cristallisation de NTs de PZT^{700} /AAO, (b) aspect final des NTs visibles en microscopie selon des conditions de dissolution douces, (c) aspect final des NTs visibles en microscopie selon des conditions de dissolution « dures ».

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

Ce phénomène amorcé par Pb est sans doute accompagné par la migration d'atomes de Ti et Zr au sein du template pour rétablir l'équilibre stœchiométrique du matériau interne laissé indemne. La zone interfaciale (rouge-grisé) dépend de plusieurs facteurs, tels que certains paramètres du template (D_p), la nature du sol, mais surtout la température et le temps du recuit de cristallisation ainsi que les conditions de dissolution. Une dissolution en conditions douces (typiquement sous NaOH à 1M) éliminera la totalité de l'alumine amorphe non affectée mais ne permettra pas de dissoudre la zone interfaciale (Figure. 3.12 (b)). Une dissolution « dure » (NaOH à 5M) éliminera l'alumine amorphe ainsi que l'interphase (Figure. 3.12 (c)).

Une analyse élémentaire complémentaire par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est indispensable pour évaluer la quantité atomique relative d'Al, notée τ_{Al} d'après les expressions 3.14 et 3.15 en fonction de la nature du sol, et s'assurer de la composition des NTs.

$$\tau_{Al} = \frac{at. \%_{Al}}{at. \%_{(Ba+Ti)}} \quad 3.14$$

$$\tau_{Al} = \frac{at. \%_{Al}}{at. \%_{(Pb+Ti+Zr)}} \quad 3.15$$

Notre protocole de dissolution a évolué tout au long de la thèse au fur et à mesure de la compréhension des phénomènes mis en jeu. La concentration d'hydroxyde de sodium (NaOH) optimale est établie à 1M. Ces conditions douces permettent de libérer des NTs BTO⁷⁰⁰ et PZT⁷⁰⁰ avec des valeurs τ_{Al} acceptables typiquement inférieures à 0.4 dans le cas de BTO⁷⁰⁰ et très variables dans le cas de PZT⁷⁰⁰ (<4). Au-delà de cette concentration, on constate une diminution évidente de τ_{Al} mais le phénomène est accompagné d'une dégradation de la morphologie et de la diminution de la tenue mécanique des NTs. Dans le cas de NTs BTO⁷⁰⁰, ce phénomène se traduit par la formation d'hydroxydes de type $Ba(OH)_2$ parfaitement visibles au MEB (voir Figure. 3.13).

Une séquence de dissolution optimisée est présentée Figure. 3.14. Cette séquence est répétée 3 à 5 fois selon l'évolution du processus et l'appréciation de l'opérateur. A la mise en contact d'une goutte de NaOH avec un template tapissé de NTs (Figure 3.14.(b)), une première attaque superficielle de l'alumine est provoquée au niveau des zones directement accessibles par le liquide (surfaces supérieures et bords cylindriques du template). Le liquide pénètre ensuite à l'intérieur du volume poreux et mouille la totalité des parois internes des NTs. La dissolution partielle des cations bivalents qui constituent les NTs (Ba^{2+} , Pb^{2+}) prend un certain temps et provoque une légère dégradation des parois. Cette dégradation est responsable de l'infiltration localisée de NaOH à l'intérieur de la structure interne de l'alumine qui n'est plus protégée par l'écorce que forme les NTs.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

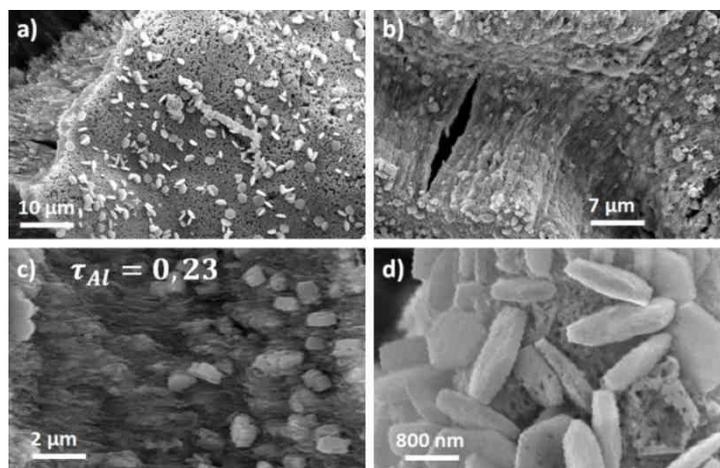


Figure. 3.13. Micrographies MEB illustrant la formation de cristaux hexagonaux riches en Ba dans le cas d'un échantillon BTO⁷⁰⁰/AAO dissout en conditions « dures » (NaOH 5M) à des grossissements différents.

On passe d'un régime de dissolution lent et localisé sur les surfaces du template à une attaque structurelle généralisée à l'origine de l'effondrement des NTs qui ne sont plus maintenus verticalement par le moule rigide tridimensionnel. Dans la pratique, des interactions de cohésion entre NTs voisins subsistent et maintiennent les objets sous forme de fagots plus ou moins concentrés dont la forme est majoritairement gouvernée par la porosité du template (Figure. 3.15).

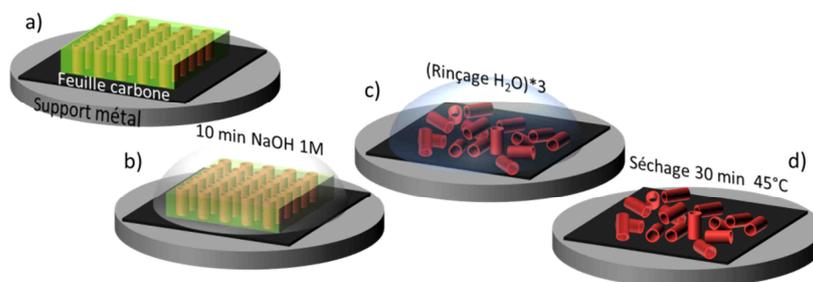


Figure. 3.14. Séquence de dissolution du template AAO (répétable 3 à 5 fois), (a) collage de la membrane imprégnée sur une feuille de carbone adhésive et conductrice, elle-même collée sur support rigide, (b) Dépôt d'une goutte de NaOH 1M à l'aide d'une pipette pasteur, c) Rinçage rapide à la goutte d'eau distillée répété 3 fois, d) évaporation de l'eau de rinçage en étuve et récupération des NTs dispersés sur le substrat.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

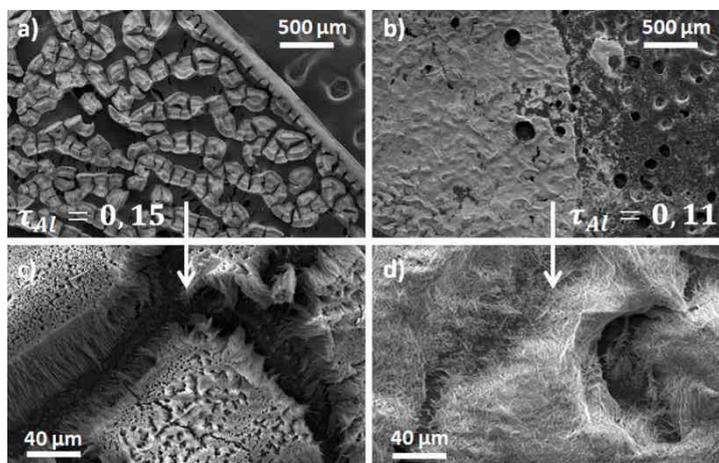


Figure. 3.15. Micrographies MEB illustrant l'influence de la porosité du template sur la morphologie des faisceaux de NTs BT^{700} dissouts dans les mêmes conditions, a) et c) template Synkera $D_p = 150 \text{ nm}$ et $P = 30\%$ et b) et d) template $D_p = 150 \text{ nm}$ et $P = 15\%$.

L'écroutement des NTs illustré sur la Figure. 3.14. (c) est identifiable à l'œil nu : la surface de l'échantillon initialement continue se désolidarise et se morcèle. Le phénomène est accompagné d'un ternissement général de l'échantillon et de la dispersion de certaines parties de l'échantillon dans la goutte. Généralement, cette attaque du réseau poreux a lieu au cours de la seconde séquence pour un échantillon de BTO^{700} , tandis qu'elle apparaît seulement à la troisième ou quatrième séquence dans le cas de PZT^{700} . Lorsque le phénomène est identifié, une dernière séquence de dissolution vient clôturer le processus.

3.4.2 Morphologie des nanotubes individuels par Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution (MEBHR)

Les échantillons dispersés sur substrat rigide sont métallisés afin d'éviter les effets de charge lors des observations. Typiquement 90 secondes de dépôt d'Or sont nécessaires pour une observation routine au MEB classique et 15 secondes d'alliage Au-Pd pour une analyse fine au MEBHR. Le suivi MEBHR nous permet de vérifier la morphologie tubulaire des NTs, de mesurer l'épaisseur de parois des NTs et d'estimer la qualité des NTs en évaluant qualitativement et quantitativement la présence d'interphase. Une analyse élémentaire est nécessaire pour déterminer la composition chimique des NTs individuels. Cette analyse n'est cependant pas évidente compte tenu du volume sondé ($1 \mu\text{m}^3$), des faibles quantités de matière, de la présence d'Al résiduel et de la modification de la stœchiométrie des NTs par la dissolution des cations bivalents. De plus il

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

s'avère que les énergies de dispersions atomiques peuvent parfois être difficilement discriminées. Par exemple, la résolution en composition par EDX des NTs BTO est impossible car Ba et Ti sortent à la même énergie ($K\alpha_1Ti = 4.51 eV$, $K\beta_1Ti = 4.93 eV$, $L\alpha_1Ba = 4.47 eV$ et $L\beta_1Ba = 4.83 eV$). Dans le cas de PZT, Zr et Au provenant de la métallisation se chevauchent, le rapport Ti/Zr est donc souvent faussé. Pour s'approcher de la stœchiométrie réelle d'un échantillon de PZT, on prendra soin d'accompagner un échantillon dissout par un fragment du même échantillon non-dissout et non-métallisé, dans lequel les NTs sont bruts de synthèse.

Les Figures 3.16 et 3.17 sont des florilèges des micrographies MEBHR les plus significatives en termes de mise en évidence des morphologies à travers les divers phénomènes introduits auparavant. Globalement, les NTs BTO et PZT obtenus dans la gamme de température de cristallisation allant de 500°C à 700°C ont une morphologie tubulaire et ouverte autorisant l'insertion ultérieure d'un cœur métallique pour la réalisation des systèmes cœur-écorce.

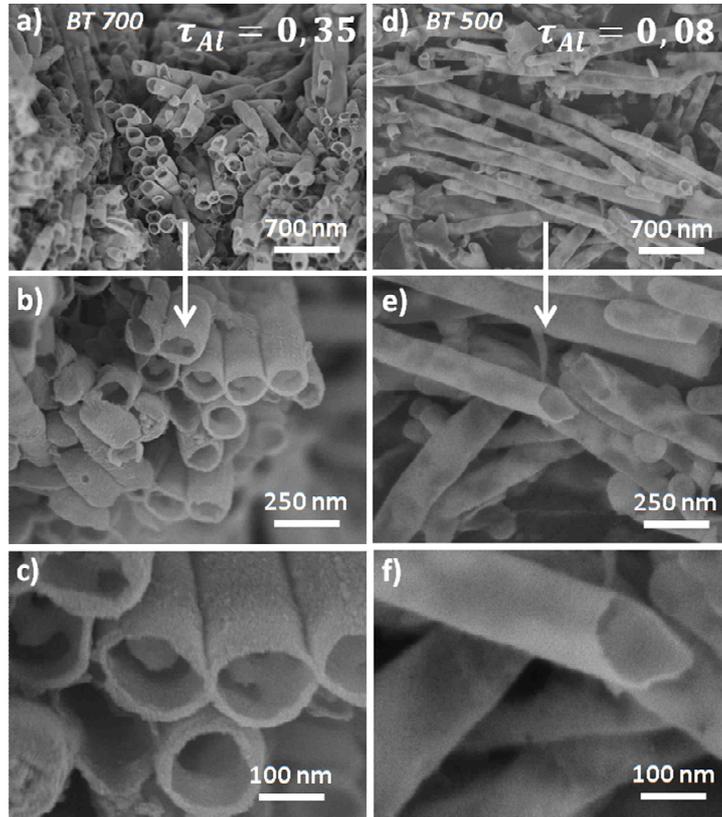


Figure. 3.16. Micrographies MEBHR de NTs BTO^{700}/AAO et BTO^{500}/AAO Sy150 30% après dissolution sélective du template NaOH 1M (4 séquences).

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

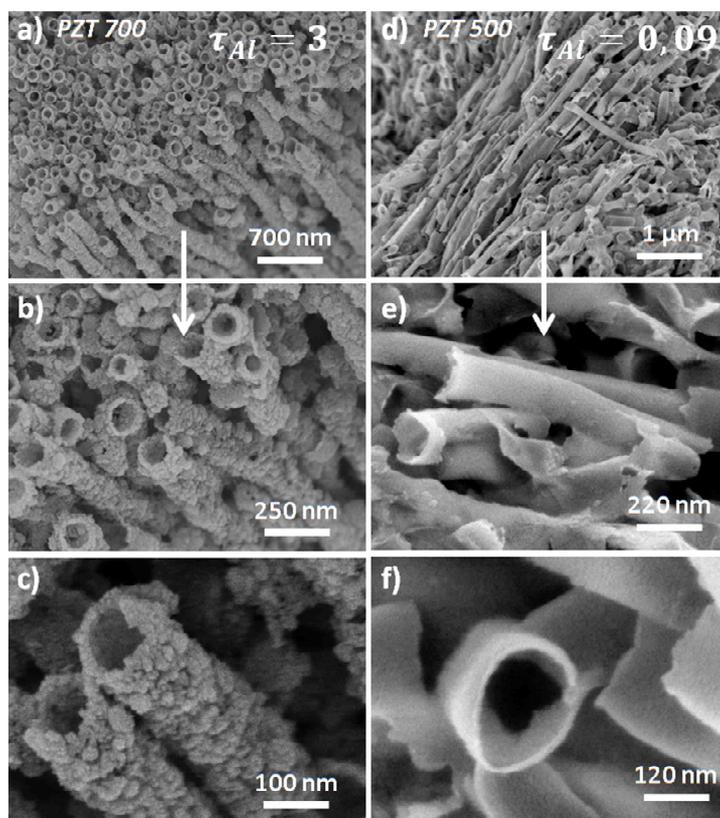


Figure. 3.17. Micrographies MEBHR de NTs PZT^{700}/AAO et PZT^{500}/AAO Sy150 30% après dissolution sélective du template NaOH 1M (4 séquences)

Les épaisseurs des parois tubulaires varient de 10 nm à 30 nm en fonction du type de sol et de la température de recuit et donc de τ_{Al} . L'analyse chimique montre que la présence de l'interphase est renforcée dans le cas de NTs PZT, elle est très marquée pour PZT^{700} avec $\tau_{Al} \geq 3$ (voir Figure.3. 14 (a)(b)(c)). Elle se manifeste morphologiquement sous la forme d'une couche très épaisse et rugueuse qui recouvre la totalité des parois externes des NTs avec des grains de taille variable (entre 20 et 50 nm). Une interphase est présente dans le cas de BTO^{700} (Figure. 3.16 (c)). Si son identification n'est pas évidente visuellement, les analyses élémentaires révèlent des τ_{Al} systématiquement supérieurs pour BTO^{700} en comparaison avec BTO^{500} (Figure. 3.16 (d)(e)(f)). L'observation des NTs⁵⁰⁰ conforte le fait qu'il est nécessaire de diminuer significativement la température de recuit afin d'éviter toute interdiffusion entre la membrane d'alumine amorphe et les NTs. Les épaisseurs de parois relevées pour des NTs BT^{500} et PZT^{500} sont proches de 10 nm pour un taux d'Al $\tau_{Al} < 0.1$ quelle que soit la nature du sol. Les NTs ainsi cristallisés à 500°C

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

correspondraient à la forme la plus pure en termes de composition chimique et de morphologie.

3.4.3 Nanostructuration des nanotubes individuels par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La préparation des échantillons pour une observation au MET nécessite la dispersion des NTs en solution afin de déposer le liquide sur une grille d'observation. Au cours des premiers mois de thèse, la technique utilisée consistait à dissoudre le template dans un volume important de NaOH (100 mL) pour une concentration allant de 1M à 5M à l'aide d'un rayonnement micro-ondes et d'un dispositif capable de moduler la température de travail (entre l'ambiante et 300°C) sous agitation. Des étapes de lavage à l'eau et l'éthanol suivies de centrifugations plutôt contraignantes étaient nécessaires à la récupération des espèces dissoutes pour les disperser au sein de solvants compatibles (alcool) avec la grille utilisée pour l'observation. Cette succession de manipulations était responsable de la dégradation des NTs et d'une perte de matière conséquente. Cette approche nous a permis néanmoins d'observer des NTs mais seulement sporadiquement (voir Figure. 3.18 et Figure. 3.19). Nous avons ensuite évolué vers une solution beaucoup plus abordable et répétable. Les NTs issus d'une dissolution séquentielle (Figure. 3.14 (d)) en conditions douces comme dures sont tout simplement grattés à l'aide d'un scalpel et récupérés dans un très faible volume d'éthanol (typiquement 0.2 mL). Cette technique permet de disperser un maximum de matière dans un volume contrôlé. Le dépôt du liquide obtenu sur la grille est réalisé à l'aide d'une pipette pasteur.

Les Figures 3.18 et 3.19 révèlent respectivement la structure complexe des NTs BTO⁷⁰⁰ et PZT⁷⁰⁰. Les conditions de dissolution du template AAO assistée par μ -ondes sont volontairement dures afin d'optimiser au maximum l'élimination des interphases au détriment d'une dégradation importante des objets. Toutefois une élimination totale de l'alumine n'est jamais observée. Il est aussi à noter que malgré le caractère rare des observations, les clichés que nous montrons et les interprétations que nous en faisons sont significatives et répétables. On identifie ainsi trois types de structures caractéristiques entourés de cercles de couleur différente sur les Figures 3.18 et Figure. 3.19. Les grains entourés par les cercles verts localisés au niveau des parois externes des NTs correspondent à des résidus d'alumine amorphe ou pseudo-cristallisée. Ces zones sont facilement reconnaissables par leur taille importante en comparaison avec les NTs, ainsi que leur aspect vitreux faiblement contrasté. Les grains entourés de rose et localisés au niveau des parois extérieures des NTs sont très présents et intenses. Ces zones cristallines très contrastées et foncées s'apparenteraient aux différentes formes d'interphases cristallisées, et riches en Ba, Pb, Ti, Zr selon les cas, qui peuvent être stabilisées durant le recuit de cristallisation. Les particules observées présentent une forte polydispersité en taille qui varie de 10 nm à

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

40 nm. Ces tailles sont en bon accord avec la surface granulaire des NTs PZT⁷⁰⁰ caractérisée par une forte présence d'Al (voir Figure. 3.17 (a)(b)(c)).

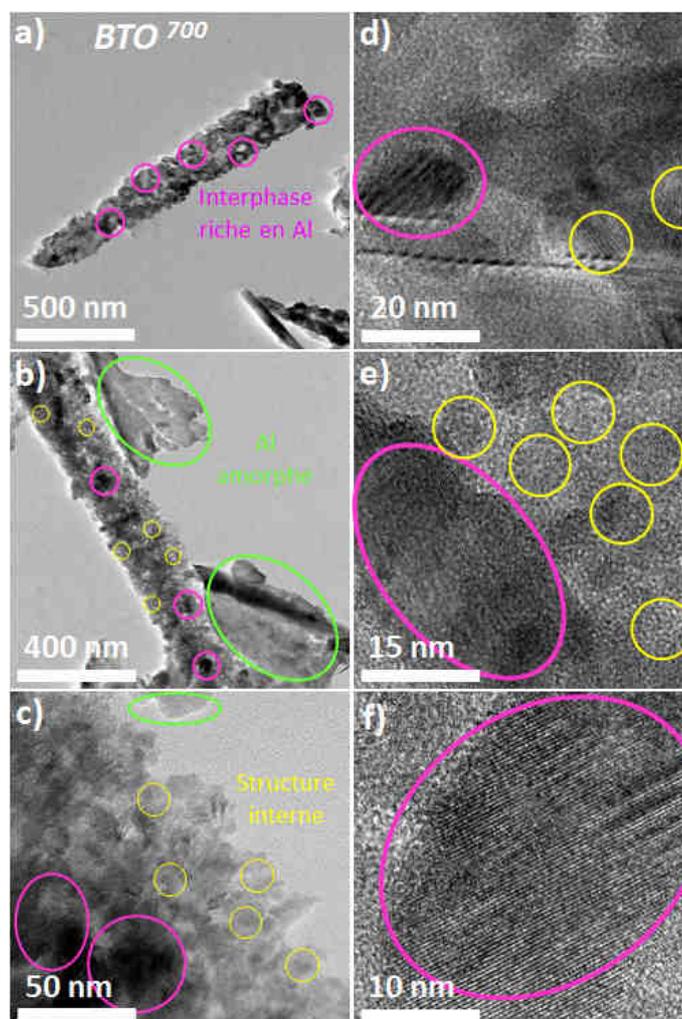


Figure. 3.18. Micrographies MET de NTs BTO⁷⁰⁰/AAO Sy150 30% après dissolution du template dans NaOH 5M assistée par μ -ondes à 140°. Les zones vertes correspondent à des résidus d'alumine amorphe ou pseudo-cristallisée. Les zones roses s'apparentent aux différentes formes d'interphases cristallisées riche en Al. Les zones jaunes correspondent aux NTs BTO⁷⁰⁰ non affectés par les phénomènes d'interdiffusion atomique.

La troisième structure identifiable entourée de cercles jaunes est localisée vers la partie interne des NTs. Ces grains sont cristallisés et possèdent un contraste beaucoup plus clair que les grains apparentés à l'interphase (rose). Une observation isolée (Figure. 3.18. (c) et Figure. 3.19. (f)) permet d'évaluer une nanostructuration caractéristique : les grains sont

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

remarquablement monodisperses et cohésifs avec des tailles qui varient de 5 à 10 nm. Le parallèle avec les NTs PZT^{500} et BTO^{500} observés en MEBHR dont l'épaisseur de parois est au moins inférieure à 15 nm est cohérent (voir Figure. 3.16. (d)(e)(f) et Figure. 3.17. (d)(e)(f)).

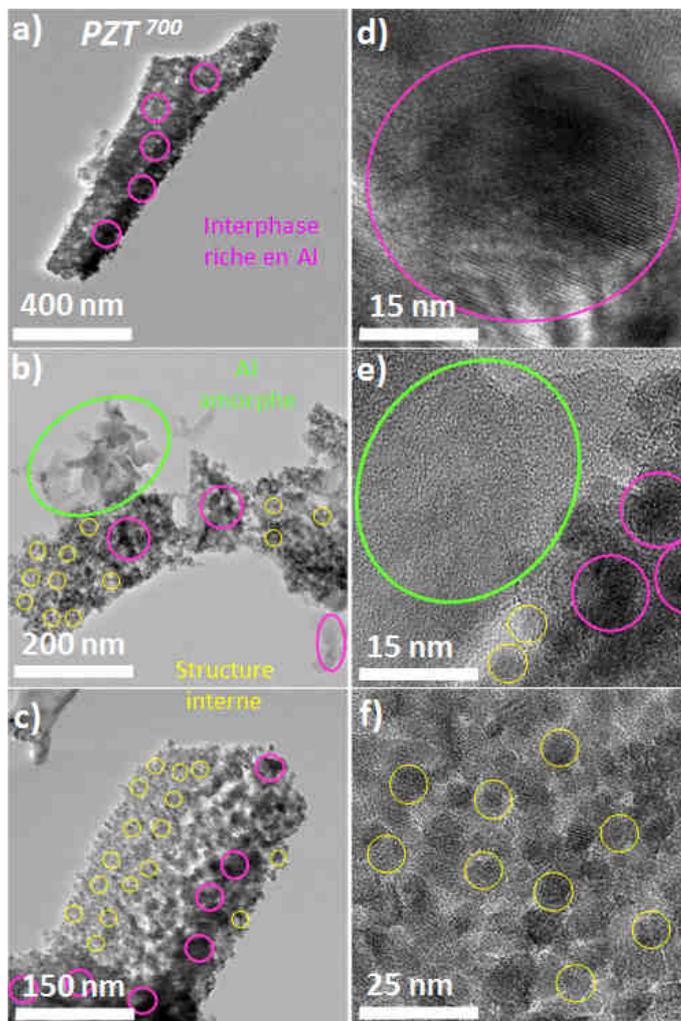


Figure. 3.19. Micrographies MET de NTs PZT^{700}/AAO Sy150 30% après dissolution du template dans NaOH 5M assistée par μ -ondes à 140° . Les zones vertes correspondent à des résidus d'alumine amorphe ou pseudo-cristallisée. Les zones roses s'apparentent aux différentes formes d'interphases cristallisées riche en Al. Les zones jaunes correspondent aux NTs PZT^{700} non affectés par les phénomènes d'interdiffusion atomique.

L'analyse structurale peut être complétée par des observations en diffraction électronique. La difficulté de ces études réside dans la superposition des trois types de structures, chacune apportant sa

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

composante au cliché final. Ainsi, pour être à même de mieux révéler la microstructure interne des NTs, il est nécessaire de se placer sur une zone composée de grains les plus monophasés possible (cf. Figure. 3.19. (f)).

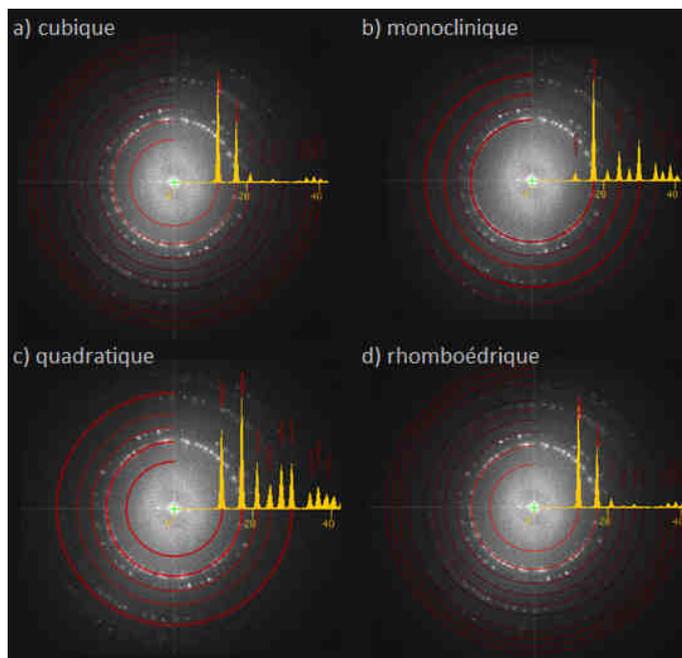


Figure. 3.20 Superposition des clichés de diffraction électronique obtenus sur un échantillon PZT^{700} dans AAO Synkera avec $D_p = 150$ nm et $P = 33\%$ après dissolution NaOH par μ -ondes à 140°C 5M, avec des simulations correspondant à diverses structures cristallines existantes dans le cas de PZT de composition morphotropique

La présence d'anneaux composés d'une multitude de tâches individuelles plutôt que de tâches discrètes révèle une microstructure à la fois bien définie et très divisée. Chaque grain éclairé par le faisceau d'électron apporte en effet sa contribution à la figure finale et leur juxtaposition donne lieu à des anneaux concentriques de rayon respectif $1/d_{hkl}$. De plus, des clichés d'anneaux de diffraction théoriques des structures cristallographiques accessibles au PZT simulés grâce au logiciel JAVA-EMS peuvent être superposés au diagramme expérimental. Ce logiciel spécialisé permet de prendre en considération les conditions expérimentales (comme par exemple la tension d'accélération du faisceau électronique) et garantit une bonne fiabilité des clichés de diffraction générés. Nous voyons alors une excellente concordance avec la structure de type monoclinique, qui correspond théoriquement à la structure PZT morphotropique stable en deçà de 300K . Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'à partir de certaines tailles de particules, on parle généralement de structures de type pseudo-cubiques.

3.5 Caractérisation des propriétés diélectriques

3.5.1 Nanostructuration et ferroélectricité

Traditionnellement, on considère que le caractère FE d'un matériau est amené à disparaître à petite échelle en raison de l'annulation de l'ordonnement coopératif des dipôles à longue distance. Toutefois, au cours de la dernière décennie, il a été démontré qu'il peut être maintenu au sein de nanostructures dont les tailles se limitent à quelques cellules unitaires. D'une manière générale, les effets de taille peuvent être de nature intrinsèque (liés à des changements dans la polarisation atomique à l'échelle d'un domaine cohérent) ou de nature extrinsèque. Les effets extrinsèques sont préférentiellement induits par la structuration du matériau, sa morphologie, les sollicitations extérieures, ou des effets plus complexes dont l'existence de contraintes internes, la polarisation incomplète au niveau des surfaces, ou les défauts microstructuraux¹⁴⁵.

Les premières études concernant l'influence des effets de taille sur les propriétés FE ont d'abord pointé les phénomènes extrinsèques. Les résultats étaient naturellement dispersés et difficiles à corrélérer même dans le cas de matériaux identiques, en raison des multiples voies de préparation possibles¹⁴⁶. Le développement des techniques de dépôt et de caractérisations des films minces ont alors permis d'accéder à des nanostructures épitaxiées contrôlées dont les épaisseurs peuvent se limiter à une seule unité cellulaire^{147,148}. A titre d'exemple, Fong *et al.*¹⁴⁸ ont démontré le caractère stable de la ferroélectricité pour un film de PbTiO_3 déposé sur substrat SrTiO_3 d'une épaisseur allant jusqu'à 3 unités cellulaires (1,2 nm). Leurs résultats suggèrent qu'il n'y a pas de limite d'épaisseur concernant l'effet de taille intrinsèque. Les avancées dans la synthèse et la structuration des nanomatériaux ont également rendu la fabrication de nanoparticules accessible. Des recherches récentes sur des nanoparticules BTO concluent que la détermination d'une taille critique à partir de laquelle la ferroélectricité disparaît n'est pas si évidente^{149,150}. Par contre, il est vrai que le caractère ferroélectrique décroît progressivement avec la diminution de la taille des grains qui entraîne une stabilisation de la phase cubique paraélectrique, même si la déformation quadratique peut être maintenue localement.

3.5.2 Etudes générales sur les nanosystèmes 1D

Les effets de taille intrinsèques et extrinsèques sur la ferroélectricité des nanostructures 1D ont été beaucoup moins étudiés expérimentalement en comparaison avec les nanoparticules et les films minces. Spanier *et al.* ont étudié les effets d'une polarisation perpendiculaire à l'axe de NFs de BTO par microscopie à force électrostatique (EFM)¹⁵¹. Les mesures montrent que la température de transition paraélectrique-ferroélectrique (la température de Curie notée T_C) décroît avec le diamètre des NFs. Le

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

diamètre des NFs pour lequel T_c tomberait en dessous de la température ambiante a été déterminé comme étant proche de 3 nm, et l'extrapolation des données indique que les NFs de diamètre équivalent à 0,8 nm peuvent maintenir leur caractère FE à plus basses températures. Quelques calculs théoriques sur des NFs et des NTs confirment que la ferroélectricité est conservée jusqu'à des diamètres équivalents à un petit nombre de cellules unitaires^{152,153,154}.

D'après les travaux de Ma¹⁵⁵, la diminution de la taille de NFs ferroélectriques monocristallins s'accompagne de l'augmentation des tensions de surfaces à l'origine de la création de pressions internes (de compression majoritairement) qui peuvent influencer les propriétés FE et induire des décalages des températures de Curie. Des études théoriques sur les effets de tension de surface ont notamment été menées pour des NFs¹⁵⁶ ainsi que pour des NTs FE¹⁵⁷. D'après ces modèles, la diminution de l'épaisseur des parois tubulaires en deçà de la dizaine de nm pour des NTs de diamètre compris entre 100 nm et 1 μm entraînerait la disparition de la ferroélectricité.

Ces calculs théoriques fondés sur des considérations géométriques ne tiennent pas compte des propriétés microstructurales des objets tels que la structuration et l'organisation interne de la matière et des domaines FE. Au même titre que pour un matériau FM, des domaines de polarisation cohérents sont formés dans les matériaux FE pour minimiser l'énergie associée au champ de dépolérisation. La configuration exacte des parois de domaines dans un cristal dépend de nombreux facteurs comme sa géométrie et sa symétrie, la conductivité induite par les défauts, les amplitudes de polarisation, l'histoire thermique du matériau ainsi que la méthode d'élaboration. Les angles des parois de domaines dépendent des orientations de polarisation permises par la symétrie et valent nécessairement 180° et 90° dans le cas des pérovskites quadratiques de type BTO ou PZT. Les configurations des domaines des nanostructures pérovskites 1D n'ont pas été étudiées en profondeur et l'investigation expérimentale de leurs propriétés FE reste un challenge important.

Toutefois, pour clore cette introduction sur les effets de taille, notons que certains calculs préliminaires ont prédit l'existence de domaines de vortex formés par un ordonnancement toroïdique non conventionnel des dipôles au sein de systèmes FE nanostructurés isotropes¹⁵⁸. Traditionnellement, de tels vortex conduisent à une résultante nulle de la polarisation. Des auteurs ont démontré que l'allongement anisotrope des nanoparticules pour former des nanodots et éventuellement des NFs permet d'engendrer la superposition de plusieurs vortex mono-domaines simples et former une configuration multi-vortex¹⁵⁹ : cette configuration serait à l'origine de la création d'un moment dipolaire parallèle à l'axe de révolution du NF.

3.5.3 Méthodes de caractérisations

Les techniques de microscopie à sonde locale (SPM pour Scanning Probe Microscopy) sont des outils puissants pour la caractérisation haute résolution des propriétés FE. Ces techniques permettent la visualisation non

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

destructive des structures de domaines FE, la cartographie des potentiels de surface à l'échelle nanométrique, l'évaluation des propriétés électromécaniques à l'échelle locale, et la mesure des constantes optiques et diélectriques non linéaires. La PFM (pour Piezoresponse Force Microscopy) est clairement la plus populaire et se révèle déjà efficace pour l'observation d'effets des composites ME massifs et des structures 1D sur couches minces (cf. 1.2.3). Dans le cas de NTs obtenus à l'intérieur de templates AAO, la technique implique la dissolution de l'alumine pour disperser et isoler les NTs sur un substrat afin de pouvoir sonder la surface extérieure des parois tubulaires^{121,125,129}. La perte du caractère tridimensionnel du matériau et de l'ordonnement en réseau des NTs au sein du template empêche l'étude des propriétés FE du système dans son ensemble (AAO + NTs).

C'est pourquoi on utilise préférentiellement des techniques de caractérisations macroscopiques conventionnelles d'échantillons massifs, qui se déclinent en mesures d'hystérèse de la polarisation et des courants de fuites sous champ électrique alternatif $P=f(E)$ et $J=f(E)$ et des mesures des capacités (C_p) et des pertes diélectriques (D) en fonction de la température et de la fréquence (mesures Cp-D) à partir d'un échantillon en configuration condensateur (Figure. 3.21).

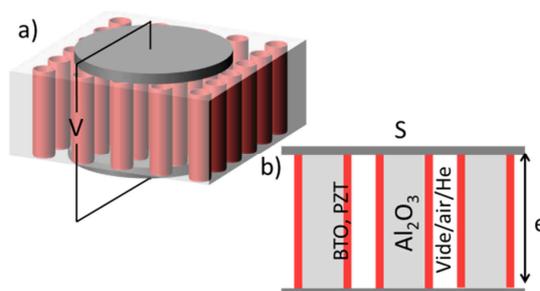


Figure. 3.21. a) Illustration schématique de la configuration condensateur appliquée aux templates AAO, b) coupe transversale et mise en avant des 3 contributions parallèles (Al_2O_3 , BTO ou PZT, et le vide, l'air ou l'He en fonction du type d'atmosphère choisi pour les mesures).

La configuration condensateur est la configuration classique utilisée en mesures diélectriques pour estimer la réponse d'un échantillon isolant plan (caractérisé par une épaisseur e) situé entre deux électrodes métalliques de surface S . Dans notre cas, les deux électrodes métalliques sont déposées de part et d'autre des faces planes d'un template AAO imprégné de NTs comme illustré sur la Figure. 3.21. Le tableau 3.1 répertorie l'ensemble des caractérisations des propriétés diélectriques effectuées sur des systèmes FE obtenus par imprégnation sol-gel au sein de template AAO.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

	Composition	Morphol.	Taille des grains	Caractérisations FE
NTs	PTO ¹³⁹	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	11 nm	DSC/ATG
	BFO ¹²⁹	$L = 60\mu\text{m}$ $D_p = 250\text{ nm}$	10 nm	PFM, Hystérèse $P=f(E)$, Cp-D en configuration condensateur
	(PBS)TO ¹⁴¹	$L = 60\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	8 nm	$P=f(E)$ et $J=f(E)$ en configuration condensateur
	PZT ¹²⁸	$L = ?$ $D_p = 50\text{ nm}$	7 nm	$P=f(E)$, Circuit Sawyer-Tower en configuration condensateur
NFs	PZT ¹²⁵	$L = 10\mu\text{m}$ $D_p = 45\text{ nm}$	10 nm	Image AFM puis PFM après dissolution
	PTO ¹³⁹	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	7 nm	DSC/ATG, hystérèse structurale
	BFO ¹⁶⁰	$L = 10\mu\text{m}$ $D_p = 60\text{ nm}$	Polycristallin	$P=f(E)$ en configuration condensateur
	BTO ¹⁶¹	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Polycristallin	$P=f(E)$ et $J=f(E)$, pas de description
Systèmes cœur-écorce	CFO-PZT ⁸²	$L = 100\mu\text{m}$ $D_p = 300\text{ nm}$	10nm	$P=f(E)$, pas de description
	NFO-PZT ⁸⁷	$L = 60\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Polycristallin	$P=f(E)$ en configuration condensateur
	Co-BFO ¹⁶²	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Non renseigné	PFM avec H bias après dissolution
	Co-PZT ¹⁶²	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Non renseigné	PFM avec H bias après dissolution
	CFO-BCFO ⁸⁴	$L = 60\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Polycristallin	$P=f(E)$ et $J=f(E)$, Cp-D en configuration condensateur
	CFO-BNTO ⁸⁵	$L = 60\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Polycristallin	$P=f(E)$, pas de description
	Co-BTO ⁸⁸	$L = 50\mu\text{m}$ $D_p = 200\text{ nm}$	Non renseigné	$P=f(E)$ en configuration condensateur

Tableau. 3.1. Liste non exhaustive des caractérisations FE des systèmes obtenus dans les templates AAO.

Les mesures de cycles d'hystérésis à température ambiante tirées de la littérature ont typiquement une forme d'amande (voir Figure 3.22). Les hystérèses ne sont pas saturées et les valeurs de polarisation relevées dépassent rarement les $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ mais ces résultats sont interprétés comme la preuve de l'existence de phénomènes d'ordre FE très faibles. Nous avons mis en place la réalisation de tels cycles à quelques reprises dans le cas de BTO⁷⁰⁰/AAO et PZT⁷⁰⁰/AAO, toutefois aucune hystérèse satisfaisante n'a pu être observée malgré l'utilisation de champs électriques parallèles aux NTs pouvant atteindre 1000 V (soit 200 kV/cm).

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

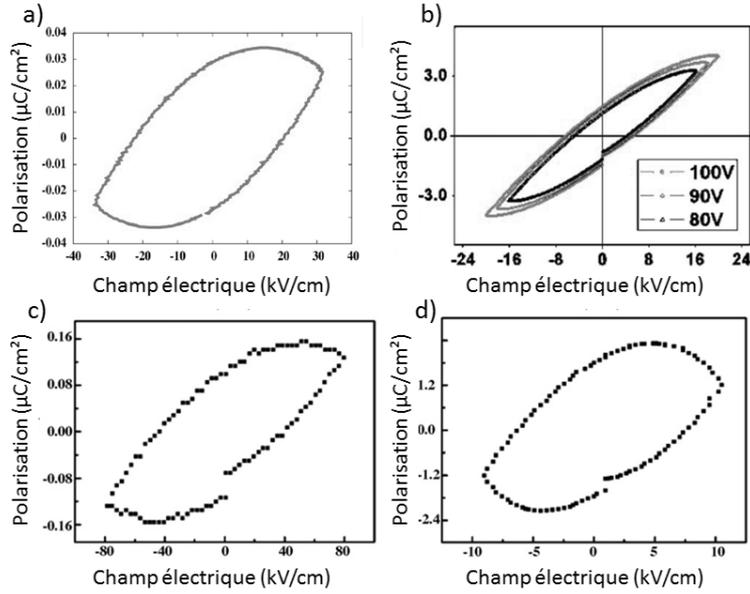


Figure. 3.22. Courbes $P=f(E)$ tirées de la littérature dans le cas de NTs/AAO .a) NTs BTO au sein du système cœur-coquille de Narayanan⁸⁸, b) NTs PZT dans le système cœur-écorce de Liu⁸⁷ c) NTs PZT dans le système ME tubulaire de Hua⁸², avec un diamètre de pores D_p de 80 nm, d) même système avec D_p de 300 nm.

Pour améliorer la sensibilité des mesures il est préférable d'opter pour des caractérisations de types Cp-D, sous atmosphère contrôlée, sensibles à de faibles variations de permittivités diélectriques ϵ . Deux articles y font référence et s'intéressent principalement à l'évolution fréquentielle de la capacité et des pertes diélectriques à température ambiante. Zhang observe une diminution remarquable de la permittivité ϵ jusqu'à 10 kHz qu'il attribue à la présence d'une relaxation dipolaire. Une permittivité de l'ordre de 90 est mesurée. Le second article se base sur un article théorique¹⁶³ pour décrire le condensateur parallèle triple⁸⁴ et exprimer la capacité totale Cp_{tot} d'un échantillon en fonction de la somme des Cp individuelles des 3 constituants parallèles tel que :

$$Cp_{tot} = Cp_{Al_2O_3} + Cp_{gaz} + Cp_{FE} \quad 3.15$$

avec respectivement Cp_{tot} , $Cp_{Al_2O_3}$, Cp_{gaz} et Cp_{FE} les capacités de l'échantillon mesuré, du template AAO, de l'atmosphère gazeuse (Air, He, vide) et du matériau FE (BTO ou PZT) exprimées en Farad (F). La permittivité diélectrique ϵ d'un condensateur est reliée à sa capacité selon la relation :

$$Cp = \epsilon_0 \epsilon \frac{S}{e} \quad 3.16$$

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

avec ε_0 la permittivité du vide égale à $8,854 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), e l'épaisseur du condensateur en m et S la surface sous les électrodes en m². La capacité totale mesurée Cp_{tot} est alors reliée à la permittivité diélectrique du matériau qui constitue les NTs ε_{FE} selon l'équation :

$$Cp_{tot} = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{Al_2O_3} \frac{S_{Al_2O_3}}{e} + \varepsilon_{gaz} \frac{S_{gaz}}{e} + \varepsilon_{FE} \frac{S_{FE}}{e} \right) \quad 3.17$$

avec e l'épaisseur du template, $S_{Al_2O_3}$, S_{gaz} , S_{FE} et $\varepsilon'_{Al_2O_3}$, ε'_{gaz} , et ε'_{FE} respectivement les surfaces effectives et les permittivités diélectriques de l'alumine (≈ 10), du gaz (= 1) et du matériau qui constitue les NTs. Cette expression est une approximation du premier ordre qui ne prend en considération que la surface effective de chacun des constituants. En réalité les lignes de champ débordent au-delà de la surface de l'échantillon et la surface réelle est légèrement différente de la surface purement géométrique.

Nous obtenons ainsi :

$$\varepsilon_{tot} = q_{Al_2O_3} \varepsilon_{Al_2O_3} + q_{gaz} \varepsilon_{gaz} + q_{FE} \varepsilon_{FE} \quad 3.18$$

avec $q_{Al_2O_3}$, q_{gaz} et q_{FE} les concentrations volumiques des constituants au sein du matériau. Dans un milieu diélectrique réel, il existe toujours une faible conductivité liée à différents mécanismes microscopiques (et notamment des défauts). La permittivité réelle est exprimée selon une notation complexe dépendante de la pulsation du champ électrique (ω) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad 3.19$$

Ces pertes sont souvent très faibles et la partie imaginaire est très petite devant la partie réelle. Le dispositif Cp-D permet de mesurer l'angle de perte de l'échantillon en fonction de la fréquence, noté $\tan \delta$ et exprimé en pourcentage. Les pertes sont définies par l'équation :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad 3.20$$

D'après ses observations en microscopie, Liu⁸⁴ estime le pourcentage volumique des NTs de BCFO à 7%, celui de l'air à 13% et celui de l'alumine à 80%. Il calcule ainsi une valeur ε_{BCFO} référence de l'ordre de 350 à 1 MHz associée à des pertes diélectriques $\tan \delta$ de 0.05 pour BCFO dans AAO lors d'un simple balayage en fréquence à T°C ambiante.

3.5.4 Discussion sur la campagne de mesure Cp-D réalisée à l'ICMCB

De nombreuses campagnes de mesures Cp-D ont été mises en place au cours de la thèse au fur et à mesure des avancées réalisées sur

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

l'élaboration des NTs. Toutefois, les informations pertinentes tirées de ces mesures sont rares pour de nombreuses raisons. Le caractère polycristallin des objets dont la taille a été estimée à 5-10 nm par MET suppose une diminution de T_C et ε difficile à estimer. Cela implique évidemment des problèmes pour sélectionner des gammes de température adéquates, ainsi qu'une détection difficile des phénomènes déjà très dilués dans le template. D'après l'équation (3.18) et les caractéristiques de nos échantillons (membrane AAO Sy150 30% avec $P = 30\%$ et $D_p = 150 \text{ nm}$, concentration volumique de NTs équivalente à 7%), nous estimons que l'impact des NTs sur la réponse globale de l'échantillon sera indétectable si leur permittivité réelle ε_{FE} est de l'ordre de quelques unités. Cette valeur limite très faible laisse de l'espoir, mais des facteurs supplémentaires sont à prendre en compte tels que l'existence de l'interphase riche en Al. Le nombre important d'interfaces avec le template peut quant à lui provoquer le blocage des transformations structurales tandis que la multiplication des charges libres peut s'avérer responsable de l'apparition de relaxations dipolaires et de l'augmentation des pertes diélectriques.

L'expérience en elle-même a nécessité une part d'adaptation et de développement importante afin d'extraire les premiers signaux. On utilise un pont automatique d'impédance Wayne-Kerr qui permet l'application d'une tension alternative de 0.1 V dont la fréquence varie de 1 kHz à 1 MHz. La capacité parasite due aux électrodes et aux câbles de mesure est compensée par l'étalonnage préalable du pont en circuit ouvert puis en court-circuit.

La réalisation des électrodes se décline en deux voies différentes dont la première consiste au dépôt contrôlé de Pt par pulvérisation cathodique. Le risque principal encouru est la non-continuité du film métallique lors du recouvrement de la surface poreuse du template, au même titre que pour un dépôt de Cu-Au post-électrodéposition (cf. 2.2.3). Pour prévenir le phénomène, l'une des faces du template est totalement recouverte tandis que la seconde est recouverte de plots de faible taille d'un diamètre de 600 μm . Cette stratégie a le désavantage de diminuer sensiblement les capacités totales ($C_{p_{tot}} \propto S$) et les signaux obtenus sont de l'ordre du pF. La seconde stratégie est plus artisanale et consiste au dépôt d'une empreinte de laque d'argent de part et d'autre du template à l'aide d'une surface métallique circulaire de diamètre connu. Une fois les empreintes de laque d'Ar déposées et séchées sur les surfaces, la mesure de leur diamètre est approximative et peut entraîner des erreurs lors du calcul des permittivités. L'épaisseur d'Ag conséquente ainsi que le caractère visqueux du dépôt sont garants du mouillage total de la surface sous les électrodes. Par contre, il est impossible de contrôler le degré de pénétration de la laque à l'intérieur des pores. Cela pose un problème car une pénétration trop importante peut sensiblement modifier les surfaces S et l'épaisseur réelle e , en plus de faciliter la circulation de charges libres, voire la formation de court-circuit à travers les pores. Nous avons toutefois mesuré des signaux d'une dizaine de pF (oscillant entre 9 et 13 pF selon l'échantillon et la fréquence).

L'enceinte de mesure est un dispositif étanche imaginé et conçu à l'ICMCB autorisant une mise sous vide/gaz. L'échantillon est suspendu par

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

deux fils d'Ag aux deux électrodes reliées au pont d'impédance par lesquelles la tension est injectée. Le bâti permettant l'étanchéité est un four à résistance relié à un Eurotherm qui permet la programmation des rampes et des paliers en température. La rampe de montée en température optimale déterminée au fil des expériences est de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Un palier préliminaire d'une heure est réalisé entre 120 et 130°C sous vide afin de dégazer l'échantillon et éliminer les traces d'eau et autres polluants adsorbés en surface. Deux types d'atmosphères ont été majoritairement utilisés, à savoir une atmosphère sous vide classique et une atmosphère sous He favorisant les échanges thermiques au sein du dispositif. Nous n'avons pas remarqué d'influence particulière de l'He sur la qualité des mesures mais il sera privilégié pour un contrôle optimal de la température.

La Figure. 3.23 est un ensemble de courbes Cp-D fréquentielles mesurées en fonction de la température pour un échantillon BTO⁷⁰⁰/AAO à partir d'électrodes d'Ag. La comparaison des Cp_{tot} provenant de deux échantillons différents (BTO/AAO vs BTO/AAO, BTO/AAO vs PZT/AAO ou BTO/AAO vs AAO seul) n'est pas pertinente car les fluctuations de valeurs de capacités et pertes mesurées sont majoritairement provoquées par l'erreur due à la détermination des surfaces d'électrodes S. Par contre la forme générale des courbes livre des informations importantes. Dans le cas de l'échantillon considéré, nous relevons principalement 3 zones distinctes. La première zone ($0-80^{\circ}\text{C}$) correspond à un régime stable classique d'un matériau FE avant une transition structurale. La zone 2 ($80-130^{\circ}\text{C}$) est caractérisée par une augmentation rapide et significative de la Cp_{tot} et des pertes diélectriques (jusqu'à 5%) alors que toutes les valeurs de la zone 3 ($130-200^{\circ}\text{C}$) augmentent de manière continue. Cette dernière zone correspond aux phénomènes de conduction activés par la température, classiques dans tous les matériaux diélectriques. L'enchaînement des zones 1 et 2 est similaire au comportement des matériaux FE lorsqu'ils transitent d'un caractère ferroélectrique à paraélectrique. De plus, le phénomène apparaît dans une gamme de température proche de la transition quadratique-cubique bien connue du BTO à $T_C = 120^{\circ}\text{C}$. Mais la dispersion fréquentielle symbolisée par la flèche (voir Figure. 3.23. (c)) a rapidement invalidé cette hypothèse. Il s'agirait en réalité de la signature d'une relaxation dipolaire qui traduit la circulation de charges libres au sein de l'échantillon. La signature de cette relaxation dipolaire est présente systématiquement dans nos mesures, quel que soit le type d'électrode (Pt ou Ag), l'atmosphère et le temps de dégazage. Plus intéressant, on la retrouve au sein de templates AAO dépourvus de NTs. Elle serait donc tributaire de la géométrie particulière du template et tout ce qu'elle implique : l'adsorption d'entités chargées sur les surfaces, le nombre interfaces important et bien sûr les problèmes liés à la connexion des électrodes.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

On relève des valeurs de permittivité diélectriques ϵ_{tot} en zone 1 qui varient de 9 à 10 en fonction de la fréquence. En appliquant l'équation (3.18), on obtient une fourchette de valeurs pour la constante diélectrique équivalente à $19 \leq \epsilon_{BTO} \leq 33$. Bien entendu, les valeurs de permittivités relevées pour les NTs BTO⁷⁰⁰ restent largement inférieures aux valeurs théoriques de la phase BTO massive ($\epsilon_{BTO} = 1000$ à température ambiante).

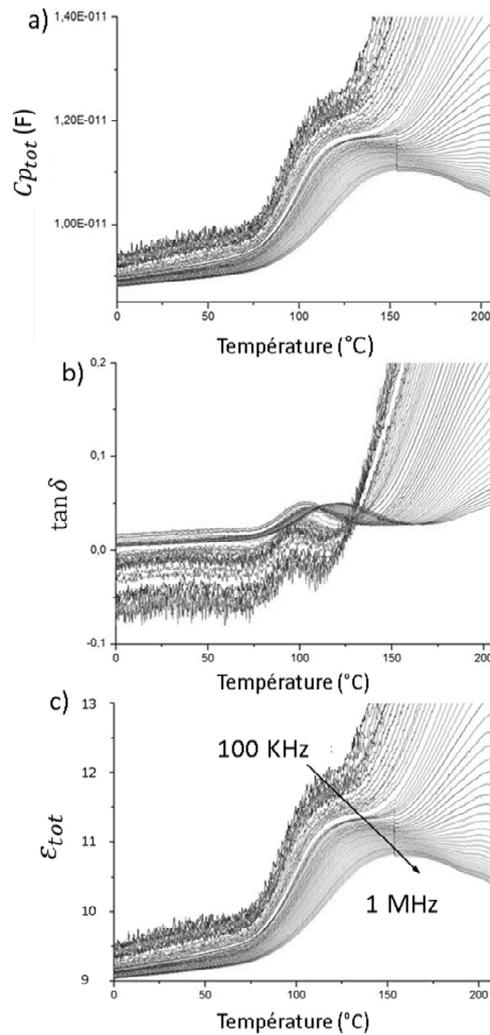


Figure. 3.23. Courbes Cp-D fréquentielles en T°C d'un template modifié BTO⁷⁰⁰/AAO Sy150 30%, U= 0.1V entre 100kHz et 1MHz, électrodes en laque d'argent d'un rayon équivalent à 1.3mm. a) $C_{p_{tot}}=f(T)$, b) $\tan \delta = f(T)$ et c) $\epsilon_{tot} = f(T)$ exprimée selon les spécifications géométriques des électrodes supposées continues et stables.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

Nous pensons qu'il est impératif de tirer des informations concernant le comportement FE des NTs au sein du template AAO car cette géométrie particulière correspond au mieux au matériau ME final que nous synthétisons. L'utilisation de membranes avec une porosité inférieure, l'optimisation des dépôts à base de Pt sont des options à prendre à compte pour optimiser les mesures. L'outil PFM a fait ces preuves, les auteurs ont relevé ainsi des valeurs de permittivités locales tout à fait remarquables pour des NTs FE après dissolution du template, mais une évaluation macroscopique des propriétés reste nécessaire.

3.6 Conclusions et perspectives

La réalisation de NTs sous forme d'oxydes ternaires à l'intérieur de templates AAO par voie sol-gel est complexe. Nous avons proposé et valorisé un protocole de synthèse, inspiré en première approche des études antérieures, reproductible et transposable à différents matériaux (BTO et PZT). Nous nous sommes attachés à décrire de façon minutieuse et critique chaque étape clé du protocole en soulignant les facteurs limitants et en tentant d'apporter les interprétations nécessaires à la compréhension des différents mécanismes. Ainsi, l'étude et le développement du sol initial (nature des précurseurs, nature des solvants, concentration, viscosité) a permis : i) de déterminer les conditions d'imprégnation et de séchage optimums, ii) de comprendre et d'optimiser les processus de cristallisation en milieu confiné. Le recuit de cristallisation du sol à l'intérieur des pores du template est l'étape critique pour la préservation de l'architecture et donc pour l'optimisation des propriétés fonctionnelles des NTs. Nous avons ainsi montré que le choix de la température de recuit doit permettre i) d'éviter les transformations structurales de l'alumine amorphe, ii) de préserver la tenue mécanique du template et iii) d'assurer la cristallisation du gel qui tapisse les parois des nanopores du template (BTO, PZT) en limitant les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces.

Les analyses thermiques préliminaires (ATD/ATG) et les caractérisations morphologiques et structurales (MEB, MEBHR, MET) systématiques, ont montré sans ambiguïté qu'une température de recuit de 700°C, généralement utilisée, conduit à l'apparition de phénomènes d'interdiffusion entre le template d'aluminium et les NTs, et ce quelle que soit la nature du sol. Il en résulte la présence d'interphases (aluminates de baryum, aluminates de plomb) à la surface des NTs. Nous avons montré que cette interphase est en particulier très marquée dans le cas du PZT (couche rugueuse constituée de grains dont la taille varie entre 20 et 50 nm). Nous avons aussi établi que l'épaisseur de cette interphase varie en fonction des conditions de dissolution dans le cas d'une observation des NTs après élimination sélective du template AAO. Elle se distingue nettement de la nanostructure interne des NTs PZT non affectée constituée de grains monodisperses (5-10nm) et très cohésifs, mise en évidence par MET. La formation d'interphase affecte la cristallinité des NTs et aura donc un impact majeur sur ses propriétés FE

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

Si les premiers tests de mesures diélectriques capacitives (Cp-D) effectués comparativement sur la membrane d'alumine vierge (référence) et les NTs⁷⁰⁰/AAO ne nous ont pas permis d'obtenir une signature FE franche des NTs, nous avons tout de même mis en évidence l'éventuel maintien des propriétés FE de l'écorce par l'observation de légères augmentations de la constante diélectrique totale dans le cas d'échantillons BTO⁷⁰⁰/AAO à partir de laquelle nous avons pu extraire une estimation de la constante diélectrique propre aux NTs entre 19 et 33 (sans unités). D'autre part ces expériences préliminaires ont été bénéfiques car elles ont permis d'identifier les nombreuses précautions requises (nature et géométrie des électrodes, rampes thermiques, atmosphère) pour limiter la contribution des effets intrinsèques (court-circuits, interfaces) liée à la géométrie du template. Il est évident qu'une caractérisation macroscopique de ce type serait d'un apport considérable pour l'étude de ces objets. Les techniques d'AFM restent à ce jour les plus adaptées.

L'ensemble de cette étude a majoritairement contribué à mettre en évidence les limites inhérentes au protocole de synthèse par voie sol sel pour préserver l'intégrité des NTs FE. Il apparaît ainsi qu'une diminution de la température de recuit de cristallisation de 700 à 500°C et des conditions de dissolution adaptées sont nécessaires à une caractérisation fiable des objets. Le procédé mis en place permet à ce stade d'élaborer des NTs BTO⁷⁰⁰/AAO et PZT⁷⁰⁰/AAO adaptés à l'électrodéposition ultérieure de NFs magnétiques, mais leur contribution dans les systèmes cœur-écorce qui feront l'objet du chapitre suivant sera évalué de façon critique en tenant compte des conditions de synthèses.

Des stratégies alternatives visant à améliorer la qualité des NTs en termes de cristallinité et de morphologie peuvent d'ores et déjà être proposées. Un pré-traitement thermique de l'alumine amorphe présenterait l'avantage d'assurer un recuit de cristallisation à plus haute température tout en s'affranchissant des problèmes d'interdiffusion et de déformation du template. Des membranes précuites à 700, 900 et 1100°C sont commercialement disponibles. Cependant l'alumine cristallisée ne pourra pas être dissoute ce qui rendra difficile la caractérisation des NTs seuls.

La morphologie et la tenue des NTs peuvent être optimisées en augmentant leur épaisseur. Ceci permettrait de minimiser l'impact de l'interphase (rapport volumique entre l'interphase et le NT). Deux approches peuvent être proposées dont la première est une technique de multi-imprégnation sol-gel. Elle consiste en la répétition d'une ou n étapes d'imprégnations après cristallisation des couches précédentes (Figure. 3.24). La seconde concerne l'augmentation de la concentration du sol initiale dans le but d'augmenter le nombre d'espèces susceptibles d'être transformées en oxyde lors d'une étape d'imprégnation en régime court (voir Figure. 3.25). La difficulté sera de maintenir une viscosité stable durant le processus d'imprégnation.

Enfin, il est possible d'améliorer ou de modifier le sol de plusieurs manières et comme nous l'avons introduit au début du chapitre, de nombreuses variantes sont déjà proposées dans la littérature (utilisation de polymères tampons, utilisation d'atmosphères inertes, assistance par électrophorèse. Par contre, une stratégie qui n'a encore jamais été mise en

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES DANS AAO

œuvre et qui pourrait l'être est de s'orienter vers des précurseurs à plus haute valeur ajoutée afin de remplacer les acétates d'alcalino-terreux bivalents, et l'utilisation de solvants acides prédéterminés. Ainsi certaines voies de synthèses en fluide supercritiques utilisent 100% de précurseurs alcoxydes^{164,165,166} afin d'intégrer directement les cations bivalents au réseau $M-O-M$ au cours d'un processus d'hydrolyse/condensation généralisé en présence d'eau. Le choix d'une catalyse de réaction acide ou basique ne serait plus limité par l'utilisation de solvants spéciaux (comme l'acide acétique) et permettrait d'influencer les morphologies de manière contrôlée. Les concentrations de travaux pourraient être sensiblement revues à la hausse car les précurseurs liquides sont totalement solvatés avant l'activation de la réaction

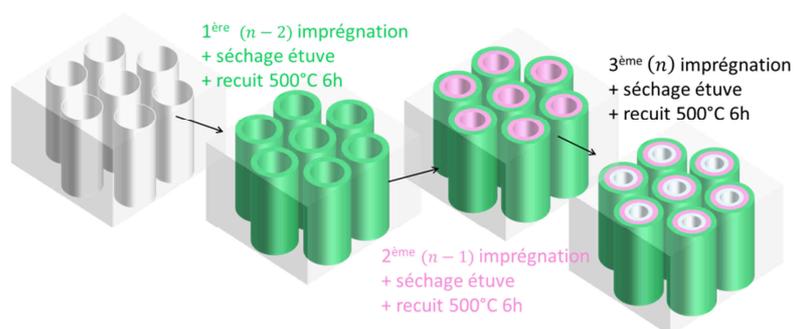


Figure. 3.24. Illustration schématique de NTs obtenus suite à une triple imprégnation ($n = 3$) du template AAO.

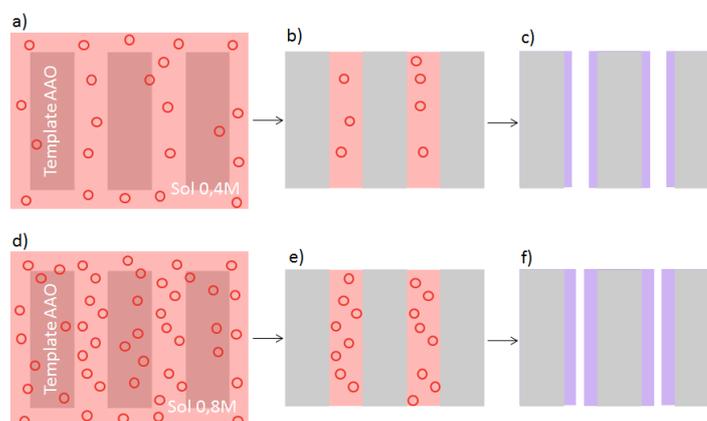


Figure. 3.25. Effet de l'augmentation de la concentration initiale du sol sur la morphologie des NTs obtenus après recuit de cristallisation, a)b)c) correspond à une concentration usuelle de 0.4M, d)e)f), concentration doublée à 0.8M.

4 Réseaux tridimensionnels de nanocables cœur-écorce dans AAO

Ce chapitre présente les étapes clés de l'étude, la réalisation et la caractérisation des réseaux de nanocables (NCs) cœur-écorce dans les templates AAO. La nomenclature utilisée pour décrire les différents systèmes découle de l'appellation introduite dans le chapitre précédent dans le cas de NTs seuls. Ainsi le système dans son ensemble sera défini par la composition du cœur et de l'écorce suivies par la température du traitement thermique que chacun des deux constituants a subi. Comme l'appellation cœur-écorce l'indique, les données relatives au cœur (NF) seront placées en amont des données relatives à l'écorce (NT) selon le modèle « Coeur⁰⁰⁰-écorce⁰⁰⁰/AAO Sy000 00% » si le système est considéré dans le template et « Coeur⁰⁰⁰-écorce⁰⁰⁰ » dans le cas de nanocables isolés après élimination du template. Les réalisations des nanocomposites cœur-écorce dans AAO ont naturellement été tributaires de l'état d'avancement du développement de l'imprégnation des templates par l'écorce FE. Les premiers lots de templates modifiés BTO⁷⁰⁰/AAO jugés capables d'accueillir des NFs ont été obtenus après 6 mois d'optimisations, notre principal objectif était alors de transposer les techniques classiques d'électrodéposition présentées dans le chapitre 2 aux templates modifiés afin de valider l'élaboration du nanocomposite cœur-écorce prototype Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO, par une étude morphologique poussée couplée à des caractérisations magnétiques statiques et dynamiques.

4.1 Etude et caractérisation du système prototype Ni-BTO⁷⁰⁰

4.1.1 Electrodéposition des nanofils de Ni dans BTO⁷⁰⁰/AAO

Nous avons montré tout au long du chapitre 3 que les interactions entre les NTs (BTO⁷⁰⁰, PZT⁷⁰⁰) et le template d'alumine sont à l'origine de modifications chimiques et structurales des constituants qui se manifestent macroscopiquement par des déformations de la membrane. Ces déformations sont problématiques pour le dépôt de la cathode métallique Cu-Au qui précède l'étape d'électrodéposition (cf.2.2.3). La technique de préparation commune consiste à établir un contact plan et horizontal entre le

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

template et le support d'aluminium adapté à l'évaporateur pour ensuite les fixer par leurs extrémités avec du papier adhésif résistant en température. Les légères fluctuations de planéité des templates modifiés BTO⁷⁰⁰/AAO empêchent de réaliser ce contact physique sans risquer de briser la membrane. De plus, l'élimination du papier adhésif en fin de dépôt peut provoquer l'effritement de la membrane et la propagation de fissures qu'il faut éviter.

Face à ce constat, nous avons dans un premier temps testé une stratégie qui permet de s'affranchir de l'étape d'évaporation par l'utilisation d'une cathode liquide en alliage métallique Ga-In. Cet alliage eutectique détient la particularité d'être liquide à température ambiante et sa viscosité est telle qu'elle prévient toute infiltration du liquide dans les pores du template. L'alliage connu pour mouiller les plupart des verres amorphes joue également le rôle d'amortisseur en rééquilibrant les fluctuations de planéité provoquées par l'incurvation des membranes. Ainsi, cette solution permet d'appliquer la pression nécessaire du dispositif d'électrodéposition afin d'assurer l'étanchéité totale du milieu réactionnel. L'alliage eutectique Ga-In est soluble dans divers alcools (éthanol, isopropanol) ce qui rend son élimination aisée une fois la croissance des NFs terminée. Des premiers essais convaincants réalisés sur des membranes AAO amorphes seules ont permis la réalisation de NFs de Ni avec une bonne reproductibilité. Mais la transposition aux templates modifiés BTO⁷⁰⁰/AAO ne s'est pas révélée positive. En effet, il s'est rapidement avéré impossible de mouiller le métal sur leur surface. A l'époque, nous n'étions pas en mesure d'établir un lien direct entre ce phénomène et la disparition superficielle du caractère amorphe du template et avons développé une troisième solution en élaborant un support e-beam sur-mesure qui permet d'éliminer les étapes critiques de mise en contact et de collage (voir Figure. 4.1).

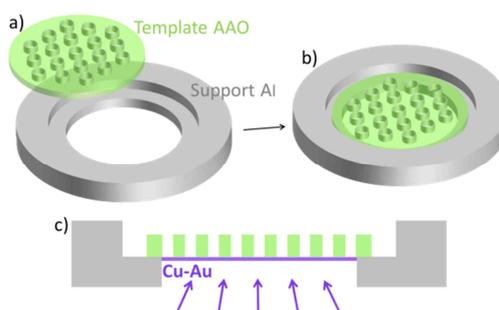


Figure. 4.1. Support e-beam alternatif pour le dépôt de cathode Cu-Au, a) et b) représentation 3D et c) coupe transversale.

Le support en Al dont les dimensions extérieures sont adaptées à l'évaporateur est composé de plusieurs empreintes traversantes dont le diamètre est légèrement supérieur au diamètre des membranes (13mm). Les membranes sont insérées dans ces empreintes et sont maintenues en place par l'action de la gravité. Dans la pratique, on place une plaque d'Al supplémentaire au-dessus de l'ensemble en guise de couvercle pour

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

favoriser le maintien des membranes au moment d'appliquer le vide dans l'enceinte de dépôt. Les membranes sont retirées en fin de processus par une pression du doigt au niveau du film métallique déposé.

Les conditions de dépôt du Ni utilisées au cours de cette phase de validation ont été simplement calquées sur les paramètres classiques d'électrodéposition du Ni lors de la réalisation de réseaux de NFs dans AAO seule. Les paramètres typiques pour la réduction du Ni au sein de templates Sy150 35% sont répertoriés dans le Tableau. 4.1. La méthode continue (DC) est parfaitement adaptée à l'électrodéposition de NFs Ni monométallique. Les surfaces électrodéposées sont de l'ordre de quelques mm² (entre 3 et 4) pour une longueur de NFs allant de 10µm à 30µm, correspondant à une quantité de charge moyenne pouvant varier de 2C à 6C

Mode	Méthode	NiSO ₄ (g/L)	H ₃ BO ₃ (g/L)	pH	E(V)
potentiostatique	DC	26.84	30	3.7	-1.1

Tableau. 4.1. Paramètres classiques d'électrodéposition du Ni dans AAO.

4.1.2 Observation des morphologies du système cœur-écorce Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO par microscopie

La Figure. 4.2 est un florilège de clichés obtenus pour le système Ni-BTO⁷⁰⁰ après dissolution du template Sy150 30% en conditions douces (NaOH 1M 4 séquences). Le faible τ_{Al} moyen relevé inférieur à 0.4 (valeur comparable aux NTs BTO⁷⁰⁰ seuls) indique que la présence d'interphase n'affecte que très peu l'écorce BTO dans ces conditions opératoires. Les NCs observés présentent une longueur limitée (1µm à 2µm) et sont maintenus à la verticale sur le substrat. En effet, pour accéder à l'extrémité des nanocables et récolter des images satisfaisantes capables de révéler la présence des deux phases du composite, on privilégie les zones qui ont le plus souffert pendant la dissolution en s'éloignant des îlots de NCs. Ainsi, en focalisant notre attention sur les zones situées entre les îlots à proximité de l'adhésif en carbone, on accède à ce type d'objets dont les sections observées sont proches de leur base. Les effets de charges électroniques sont amoindries par la proximité du film conducteur en carbone et les résolutions atteintes sont très satisfaisantes (voir Figure 4.2 (d)). On distingue clairement l'écorce BTO⁷⁰⁰ relativement fine et lisse d'une épaisseur située entre 10 et 20 nm, du cœur métallique Ni plus rugueux qui comble tout l'espace disponible à l'intérieur du NT. Ces observations valident le bon déroulement de l'électrodéposition des NFs Ni à l'intérieur des templates modifiés BTO⁷⁰⁰/AAO. Selon ces clichés, le diamètre du cœur est légèrement supérieur à la centaine de nanomètres. Une observation plus fine du cœur Ni permet de révéler sa nanostructuration, les NFs sont composés par l'agrégation de grains de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

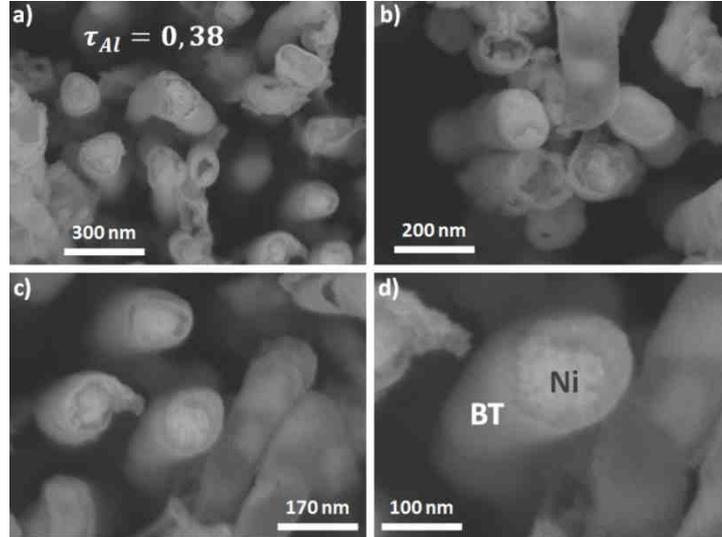


Figure. 4.2. Micrographies MEBHR de nanocables Ni-BTO⁷⁰⁰ à différents grossissements après dissolution (NaOH 1M) du template Sy150 30%, électrodéposition DC 1800s.

Une analyse complémentaire menée par microscopie électronique en transmission (STEM-EDX) est réalisée après broyage du template et dispersion de la poudre obtenue dans l'éthanol par sonification (Figure. 4.3 (a)(b)). Les profils EDX obtenus à travers les zones riches en Ba, Ti et Ni (Figure. 2 (c)) sont comparés à l'épaisseur totale projetée d'un NT selon la direction du faisceau d'électrons (t) décrite par les équations suivantes :

$$t = \sqrt{r_0^2 - r^2} - \sqrt{r_i^2 - r^2} ; r < r_i \quad 4.1$$

$$t = \sqrt{r_0^2 - r^2} ; r > r_i \quad 4.2$$

Avec r_i et r_0 qui représentent respectivement les rayons externes et internes des NTs de BTO⁷⁰⁰. Les données expérimentales sont conformes au profil calculé et confirment la morphologie tubulaire de BTO. Le profil chimique de Ni présente un seul maximum dans la région creuse du NT qui révèle clairement la structure cœur-écorce de l'ensemble. Il reste cependant difficile d'estimer l'épaisseur exacte du NT en raison de la présence du template (contribution de l'interphase accentuée en comparaison avec les échantillons dissous). De plus, une analyse ponctuelle à l'échelle d'un pore n'est pas nécessairement représentative de la totalité de l'échantillon. D'après le profil, l'épaisseur du NT pourrait correspondre à 20 nm, tandis que le diamètre du cœur est proche de 100 nm en bonne adéquation avec les diamètres des pores du template initial (Sy150 30%).

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

La morphologie cœur-écorce est ensuite confirmée par la cartographie EDX effectuée sur un NC Ni-BTO⁷⁰⁰ isolé après dissolution à la soude 1M représentée sur la Figure. 4.3 (d).

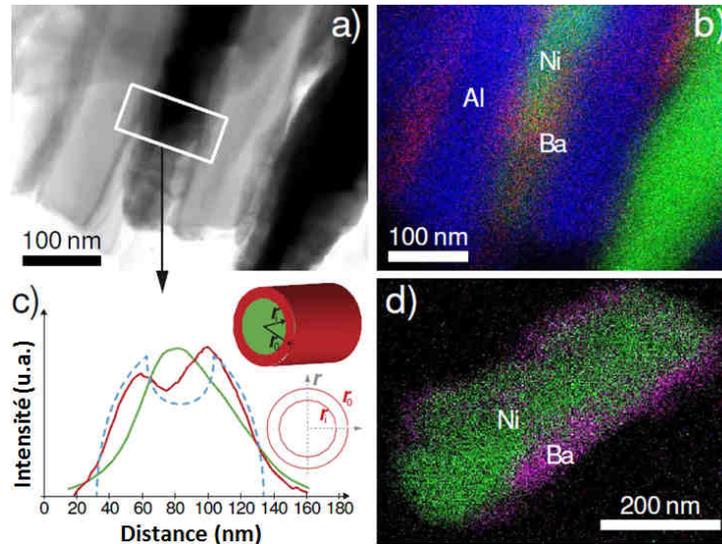


Figure. 4.3. a) Micrographie STEM en champ clair (BF-STEM) de NCs Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO Sy150 30%, après broyage et dispersion dans EtOH, électrodeposition DC 1800s b) cartographie élémentaire de la zone avec Ba, Ni et Al respectivement représentés en rouge, vert et bleu, c) profils EDX intégrés dans la zone rectangulaire, la courbe bleue correspond au profil simulé d'un NT et d) Micrographie BF-STEM d'un NC Ni-BTO⁷⁰⁰ isolé après dissolution du template dans des conditions douces (NaOH .1M 4 séquences).

4.1.3 Mesures comparatives des propriétés magnétiques des nanocables Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO avec des nanofils Ni/AAO

La contribution à l'énergie magnétique due à l'anisotropie magnétocristalline peut être négligée pour des réseaux ordonnés de NFs Ni/AAO métalliques purs. Il en est donc de même en première approximation dans le cas de NCs Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO. On établit l'approximation selon laquelle le champ d'anisotropie effectif H_{eff} à l'état saturé ne contient que les contributions dues à l'anisotropie de forme et l'interaction de champ dipolaire (cf. équation. 2.15). De plus, si l'on considère deux échantillons Ni/AAO et Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO issus de templates similaires Sy150 30% (pour rappel : Synkera avec $P = 30\%$, $D_p = 150nm$, et $L = 50\mu m$), on considère que le modèle de champ moyen utilisé pour exprimer le comportement d'un réseau de NFs Ni seul peut aussi être

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

utilisé pour des NCs. Par conséquent, pour les deux cas de figure le champ effectif total H_{eff} simplifié est exprimé tel que :

$$H_{eff} = 2\pi M_S - 6\pi M_S \times P \quad (4.3)$$

avec pour rappel $2\pi M_S$ qui correspond à l'anisotropie de forme, $6\pi M_S P$ qui est la résultante des champs d'interactions dipolaires dans l'état saturé et $M_S = 485 \text{ emu. cm}^{-3}$ la densité de magnétisation à saturation du Ni. La présence physique de l'écorce BTO^{700} provoque la diminution du volume poreux disponible pour le remplissage des NFs Ni. La porosité réelle du template modifié diminue. Pour établir la distinction sémantique entre ce nouveau paramètre et la porosité initiale du template P on introduit la notion de taux de compaction des NFs notée ρ_{NFs} . Ainsi à templates identiques, on aura $\rho_{Ni-BTO700} < \rho_{Ni}$ comme illustré Figure. 4.4.

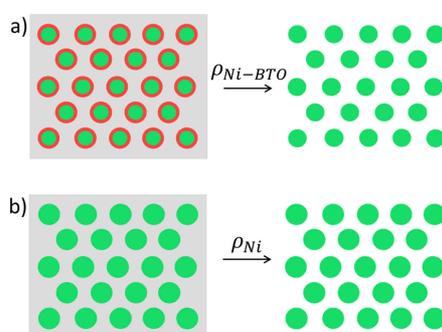


Figure. 4.4. Variation du taux de compaction des NFs en présence de l'écorce BTO^{700} symbolisée en rouge. La section circulaire des NFs métalliques est représentée en vert.

La Figure. 4.5 compare les courbes d'hystérésis normalisées mesurées au SQUID à température ambiante pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe de révolution de NFs Ni/AAO et de NCs Ni- BTO^{700} /AAO. Une différence très claire est observée entre les deux échantillons. L'aimantation du système cœur-écorce Ni- BTO^{700} /AAO est plus facilement saturée que son homologue composé de NFs Ni/AAO. Ces différences proviennent principalement de l'effet des interactions dipolaires sur le champ effectif. En effet, comme mentionné ci-dessus un taux de compaction plus faible ($\rho_{Ni-BTO} < \rho_{Ni}$) aura une influence sur le second terme de l'équation. 4.3. Cela se traduit par un domaine d'interaction dipolaire faible, un champ effectif supérieur et donc une anisotropie uniaxiale forte dans le système composite. En outre, les valeurs élevées des porosités se traduisent par la présence de fortes interactions dipolaires qui sont responsables de l'inclinaison accrue des courbes d'hystérésis et de la diminution du rapport quadratique. Cette inclinaison dépend de la valeur du champ d'interaction dipolaire, c'est la raison pour laquelle les courbes d'hystérésis de NFs sont plus « tiltées » que celles mesurées dans le cas de NCs cœur-écorce.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

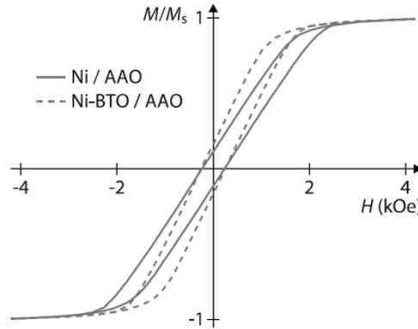


Figure. 4.5. Comparaison des cycles d'hystérésis magnétiques des systèmes Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO et Ni/AAO Sy150 30% obtenus au SQUID à température ambiante pour un champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des NFs.

Ces disparités caractéristiques sont un moyen efficace et original pour sonder la présence de l'écorce sur les parois des pores des templates modifiés. Nous notons que les champs coercitifs H_C ne sont pas affectés par la présence de l'écorce BTO⁷⁰⁰, puisque l'on relève des valeurs identiques dans les deux cas, de l'ordre de 250 Oe. Afin d'obtenir une détermination plus précise du champ effectif H_{eff} , des mesures de résonance ferromagnétique des NFs Ni et des NCs Ni-BTO⁷⁰⁰ ont été effectuées. Les membranes poreuses remplies de Ni sont particulièrement bien adaptées pour la fabrication d'une ligne de transmission qui permet la détection des propriétés de résonance ferromagnétique (RFM) selon la technique micro-ruban introduite au préalable (cf. 2.4). La Figure. 4.6 présente un ensemble de spectres de transmission obtenus à température ambiante et enregistrés à 15 GHz et 25 GHz pour les deux réseaux de NFs Ni/AAO et Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO pour un template AAO Sy150 30% similaire. A partir des spectres représentés sur la Figure. 4.6. (a), on observe qu'à fréquence égale l'échantillon cœur-écorce Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO présente des champs de résonance inférieurs à ceux de l'échantillon Ni/AAO. Le décalage du champ de résonance est d'environ 1,5 kOe. Un déplacement significatif de la relation de dispersion du système composite est observé par rapport à celle du réseau de Ni (voir Figure. 4.6 (b)). A partir de l'équation (2.32) que nous rappelons ici :

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = H + H_{eff} \quad (4.4)$$

avec $\gamma = 3.09 \text{ GHz.kOe}^{-1}$ le rapport gyromagnétique du Ni et H le champ de résonance, il apparaît qu'à fréquence ω donnée, une diminution du champ de résonance H correspond à une augmentation du champ effectif. Cette diminution du champ effectif est la conséquence de la diminution de la densité des NFs dans Ni-BTO⁷⁰⁰ AAO par rapport au réseau de NFs homologue Ni/AAO.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

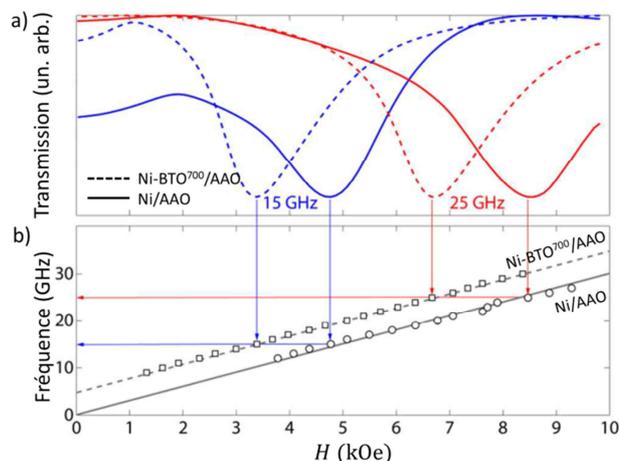


Figure. 4.6. a) Spectres de transmission hyperfréquence (15 GHz (bleu) et 25 GHz (rouge)) obtenus à 300K pour un balayage en champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des nanofils, dans le cas d'un échantillon Ni-BTO⁷⁰⁰ et de son homologue Ni dans AAO Sy150 30%. b) relations de dispersions dans l'état saturé.

La Figure. 4.6 (b) montre les relations de dispersion dans l'état saturé correspondant aux deux échantillons, dans laquelle les lignes droites correspondent à l'ajustement des points expérimentaux selon l'équation (4.4). A partir de ces points, on extrait les données correspondant au champ efficace H_{eff} et à la densité des NFs dans les cas de Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO et Ni/AAO. Le décalage observé suivant l'axe des fréquences dépend du taux de compaction des NFs ρ_{NFs} , Nous relevons typiquement des valeurs $H_{eff} \sim 0 \text{ kOe}$ et $\rho_{Ni} \sim 30\%$ pour des NFs Ni/AAO seuls tandis que des valeurs positives H_{eff} apparaissent dans le cas d'échantillons Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO.

La Figure. 4.7 a) et b) présente les relations de dispersions expérimentales obtenues dans le cas de deux échantillons cœur écorce Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO issus de templates différents Sy150 30% et Sy100 15%. Dans le cas de l'échantillon issu d'un template Sy150 30%, la valeur H_{eff} mesurée atteint 1kOe pour $\rho_{Ni-BT} \sim 23\%$ tandis que l'on atteint une valeur H_{eff} de 2.1 kOe pour des $\rho_{Ni-BT} \sim 12\%$ dans un template Sy100 15% (paramètres D_p et P inférieurs). L'accès direct aux taux de compaction ρ_{Ni-BTO} des NFs confirme la présence de NTs de BTO⁷⁰⁰ et permet d'estimer une épaisseur d'écorce BTO⁷⁰⁰. En effet, en supposant que les NTs BTO⁷⁰⁰ recouvrent les parois des templates de manière homogène, la comparaison des valeurs expérimentales ρ_{Ni-BTO} avec P indique que l'épaisseur moyenne des NTs formés dans un template Sy150 30% est de 17.5 nm contre 10 nm dans un template Sy100 15% pour des conditions d'imprégnations et des recuits de cristallisations similaires. Ces résultats sont en bonne adéquation avec les théories d'imprégnation capillaire du sol en régime court (cf.3.2.2) puisque la morphologie des NTs obtenue est

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

tributaire du volume poreux disponible à l'intérieur d'un pore isolé, et donc du diamètre des nanopores.

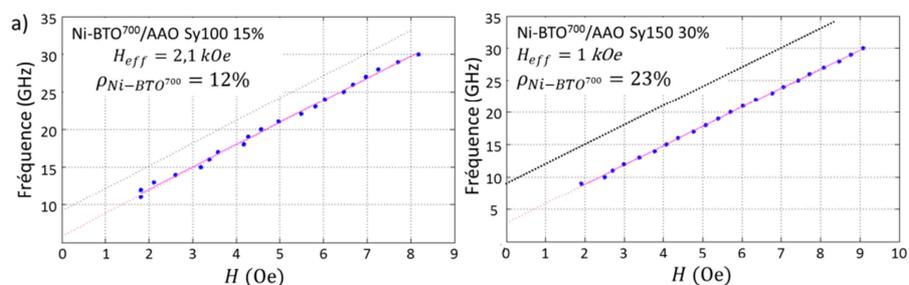


Figure. 4.7. Relations de dispersion dans l'état saturé pour un balayage en champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des nanofils, a) d'un échantillon Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO Sy150 30%, b) d'un échantillon Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO Sy100 15%.

Les mesures magnétiques apportent des données macroscopiques qui complètent et confortent les observations microstructurales obtenues sur quelques objets. A partir de la somme des résultats obtenus dans le cadre de l'étude du système prototype Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO, l'objectif principal de la thèse qui est de valider l'élaboration multi-étapes de systèmes cœur-écorce dans AAO est accompli. Le second objectif devient alors celui de transposer le processus d'élaboration multi-étapes à la fabrication de systèmes cœur-écorce plus performants à base de NFs de structure spinelle CoFe₂O₄. Le système CFO massif est connu comme étant l'oxyde magnétostrictif de référence idéal pour induire les déformations mécaniques nécessaires au couplage ME visé. De plus, CFO possède une anisotropie magnétocristalline importante responsable de l'existence d'un champ coercitif H_C élevé, pour une aimantation à saturation M_S modérée ($M_{S_{CFO}} = 445 \text{ emu/cm}^3$, $M_{S_{CF}} = 1600 \text{ emu/cm}^3$). CFO est un isolant électrique (contrairement aux métaux 3^d ferromagnétiques), d'une stabilité chimique et d'une tenue mécanique remarquables. Le premier challenge associé à l'élaboration de tels systèmes provient du caractère bimétallique de l'alliage CoFe₂ à co-électrodéposer à l'intérieur de templates modifiés par la présence de NTs. Mais l'enjeu principal réside dans l'étape d'oxydation du métal CoFe₂ à haute température afin de le transformer en spinelle ferrimagnétique à l'intérieur du template modifié NTs/AAO. Cette étape supplémentaire peut s'avérer destructive pour les morphologies cœur-écorce par l'apparition de nouveaux phénomènes d'interactions chimiques entre les constituants (NTs, NFs et AAO). C'est la raison pour laquelle une étude préalable de l'électrodéposition de l'alliage CoFe₂ et des conditions d'oxydation du métal en CFO a été menée à partir de templates AAO vierges et dépourvu de NTs, avant de s'intéresser à la réalisation de systèmes cœur-écorce à base de CFO,

4.2 Etude préalable de la synthèse de nanofils CoFe₂O₄ dans AAO

4.2.1 Electrodeposition de l'alliage CoFe₂/AAO.

La réduction simultanée de deux métaux de transition impose un contrôle accru des potentiels de réduction et de la diffusion de chacune des espèces à travers les pores du template. Les articles ayant traité de la fabrication de NFs CoFe₂ par électrodeposition à l'intérieur de template AAO sont répertoriés dans le Tableau. 4.2. Avant toute chose, il est notable que seulement la moitié des articles cités ont été jusqu'au bout du processus afin d'obtenir la phase spinelle qui n'est donc pas forcément une finalité selon les travaux. L'utilisation de templates commerciaux dont les deux surfaces sont ouvertes (sans quoi l'imprégnation préalable de NTs serait compromise) limite notre choix vers les deux autres méthodes DC et pulsé. On ne répertorie que deux cas d'électrodeposition de l'alliage CoFe₂ en tension continue. Les potentiels DC sont faibles en valeurs absolues et conduisent généralement à des NFs polycristallins. Dans le cas particulier de Carlier et al¹⁶⁷, les analyses en DRX et la couleur verte caractéristique de la zone déposée en fin de processus amène les auteurs à conclure que les conditions utilisées conduisent majoritairement à des NFs amorphes qui s'apparentent à des hydroxydes de Fe et Co plutôt qu'à un alliage métallique polycristallin.

Métal	Template	Cathode	Méthode	Tension	Oxydation
Co _{1-x} Fe _x ¹⁶⁸	D _p = 40 nm L = 25 μm	Al	AC 60Hz	8V	Non
CoFe ₂ ¹⁶⁷	D _p = 200 nm L = 60 μm	Au	DC	-1.2V	500°C 24h
CoFe ₂ ¹⁶⁹	D _p = 20 nm L = NC	Al	AC 200Hz	15V	430°C 10h
Co ₃ Fe ₇ ¹⁷⁰	D _p = 40 nm L = NC	Cu	DC	2V	Non
CoFe ₂ ¹⁷¹	D _p varie L = NC	NC	AC	2.5V	620°C 30h
CoFe ₂ ¹⁷²	D _p = 50 nm L = 35 μm	Al	AC 100Hz	16V	Non
CoFe ₂ ¹⁷³	D _p = 50 nm L = NC	Al	AC 200Hz	15V	500°C
CoFe _{1.6} ¹⁷⁴ et CoFe ₂ ¹⁷⁴	D _p = 50 nm L = 8 μm	Al	Pulsé	0 ; -50V	Non

*NC : Non Communiqué

Tableau. 4.2. Conditions et paramètres d'électrodeposition des réseaux de NFs à base de l'alliage CoFe₂/AAO tirés de la littérature et détails des conditions pour l'oxydation in-situ des réseaux de NFs CoFe₂ en CFO.

Ils expliquent le phénomène à la fois par les faibles tensions appliquées et la méthode DC en elle-même qui favorisent toutes deux le passage rapide d'un pH acide à basique à l'intérieur des pores et à proximité

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

de la cathode en raison de la transformation de l'hydrogène provenant de l'eau en H₂. Le caractère amorphe et donc réactif du mélange d'hydroxydes métalliques électrodéposé sous forme de NFs favoriserait l'oxydation en CFO après traitement thermique à basse température (500°C) sous air par rapport aux conditions classiques utilisées pour transformer des NFs métalliques polycristallins ou orientés. Un cas isolé d'électrodéposition en mode pulsé est reporté par Renlong et al.¹⁷⁴ qui développent une technique associant les bénéfices de la méthode pulsée en termes de relaxation de l'électrolyte (rééquilibrage des concentrations cationiques en solution) et l'utilisation de tensions importantes (-50V) afin de favoriser la formation de NFs monocristallins avec peu de défauts structuraux. Ils démontrent la formation de grains parfaitement cristallisés selon plusieurs plans atomiques [110], [111] et [211] sans orientation préférentielle par une analyse DRX couplée avec du MET.

Notre choix s'est porté vers la méthode pulsée plutôt que DC afin de favoriser « théoriquement » la formation de réseaux CoFe₂ métalliques plutôt que des NFs divisés sous forme d'hydroxydes peu stables mécaniquement et chimiquement. Cette stratégie nous permet d'assurer le contrôle des propriétés NFs métalliques CoFe₂/AAO intermédiaires par le biais des techniques de caractérisations employées dans le cas des réseaux de NFs Ni/AAO (SQUID, AGFM, RFM) et d'établir des liens avec les données existantes (Co, Fe, Ni NiFe_x, CoFe_x). Nous ciblerons préférentiellement des valeurs de tension faible afin de limiter la taille des grains qui composent les NFs CoFe₂ (étape intermédiaire) dans l'optique d'améliorer la réactivité lors du recuit d'oxydation des NFs CoFe₂/AAO en CFO/AAO. Les paramètres de dépôt sélectionnés sont répertoriés dans le tableau 4.3.

<i>FeSO₄·7H₂O</i> (g/L)	<i>CoSO₄·7H₂O</i> (g/L)	<i>H₃BO₃</i> (g/L)	Pulse (V vs Ag/AgCl)	Pulse (ms)
27.8	28.1	10	-1.5 ; -0.5	20 ; 80

Tableau. 4.3. Paramètres d'électrodéposition pulsée de CoFe₂

La tension du pulse de relaxation est basée sur les potentiels limites de réduction du Co²⁺ et du Fe²⁺ en solution acide respectivement équivalents à -0.50V et -0.63V d'après les diagrammes de Pourbaix respectifs (Figure 4.8)¹⁷⁵. Une tension de -1.5V est suffisante pour réduire les cations lors du pulse principal et nous assure de limiter l'énergie d'accélération des atomes lors de la formation des NFs.

Une étude préliminaire de la composition des NFs électrodéposés a été menée par une quantification systématique des rapports atomiques Co/Fe (MEBHR couplé EDX). La calibration empirique a montré que dans ces conditions, la mise en solution stœchiométrique des précurseurs (CoFe₂) conduit à des NFs excédentaires en Fe (CoFe₄ au lieu de CoFe₂). Par la réduction de la concentration initiale de Fe dans l'électrolyte de départ, des NFs métalliques de composition stœchiométrique CoFe₂ ont été obtenus pour un rapport Co/Fe équivalent à 1. Nous nous sommes satisfaits de ces résultats pour la majorité des synthèses présentées dans ces travaux.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

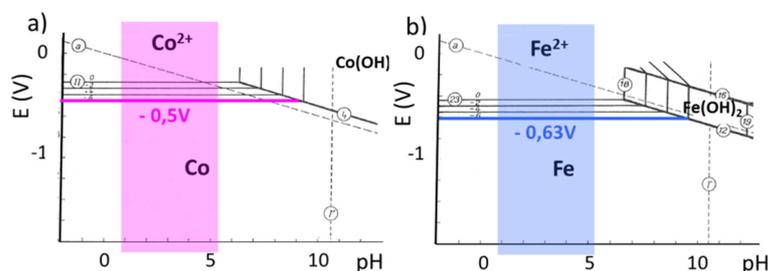


Figure. 4.8. Diagramme de Pourbaix (Potentiel/pH) à 25°C a) du Co, et b) du Fe. Les zones encadrées correspondent aux domaines de pH qui concernent cette étude lors de la réduction électrochimique des NFs CoFe₂

Plusieurs interprétations permettent d'expliquer pourquoi le Fe se réduit mieux que le Co. Un raisonnement basé sur la diffusion inhomogène des cations Co²⁺ et Fe²⁺ à travers le milieu est à exclure. En effet, dans les conditions de concentrations diluées correspondant aux nôtres, les coefficients de diffusion des espèces électroactives Co²⁺ et Fe²⁺ sont quasiment identiques et estimés à $7.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁷⁶. Abdel-Karim *et Al.* publient un article en 2011¹⁷⁷ dans lequel ils étudient la composition de films NiFe₂ en fonction des paramètres d'électrodéposition et observent un excès systématique de Fe qu'ils attribuent à l'effet de « dépôt anormal du fer ». Cet effet traduit le phénomène de réduction préférentielle du métal le moins noble au détriment du métal le plus noble lors d'une co-réduction électrochimique en milieu acide. Comme on peut le voir sur les diagrammes de Pourbaix (Figure. 4.8), le Co métallique possède une petite fraction commune avec le domaine de stabilité de l'eau symbolisée par la droite décroissante pointillée (notée a) alors que cette droite traverse directement le domaine de stabilité de l'hydroxyde Fe(OH)₂. Le Co (tout comme le Ni) sont pour cette raison considérés comme sensiblement plus nobles que le Fe. Le dépôt anormal de Fe est attribué à l'augmentation localisée du pH de la solution à proximité de la cathode (ou de la surface de croissance du métal), qui serait à l'origine de la formation préférentielle d'hydroxyde de Fe qui bloque la réduction du Ni/Co.

Une interprétation complémentaire repose sur la cohérence des réseaux cristallins du Co et du Fe métalliques avec la structure cristalline de l'alliage cible CoFe₂. Le diagramme de phase du système métallique Co_{1-x}Fe_x représenté sur la Figure. 4.9. indique clairement que la structure cristalline de l'alliage cible CoFe₂ dérive de la structure cristalline cubique centrée du Fer α . Il est donc plausible que la croissance préférentielle du Fe soit favorisée par cet effet de cohérence structurale alors que le Co de structure hexagonale compacte aura plus de difficultés pour s'insérer dans la matrice hôte sans apport d'énergie suffisant (démixtion). La stratégie qui repose sur l'augmentation de la quantité de Co initiale mise en place permet de contrer ces phénomènes afin d'obtenir des NFs de stœchiométrie adéquate. D'un point de vue pratique, le stockage d'un électrolyte à base de précurseurs CoSO₄, 7H₂O et FeSO₄, 7H₂O est impossible plus d'une

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

journée sous agitation contrairement à l'électrolyte de Ni stable dans le temps. Au-delà de cette durée, la solution rougeâtre translucide précipite.

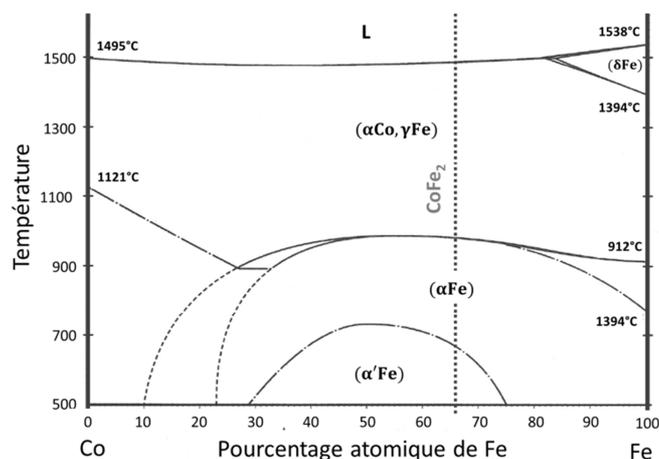


Figure. 4.9. Diagramme de phase de l'alliage $Co_{1-x}Fe_x$.

Il est possible de suivre l'évolution de la croissance des NFs au cours du temps à l'aide d'un logiciel de monitoring spécialement développé pour l'électrodéposition pulsée, (Figure 4.10. (a)).

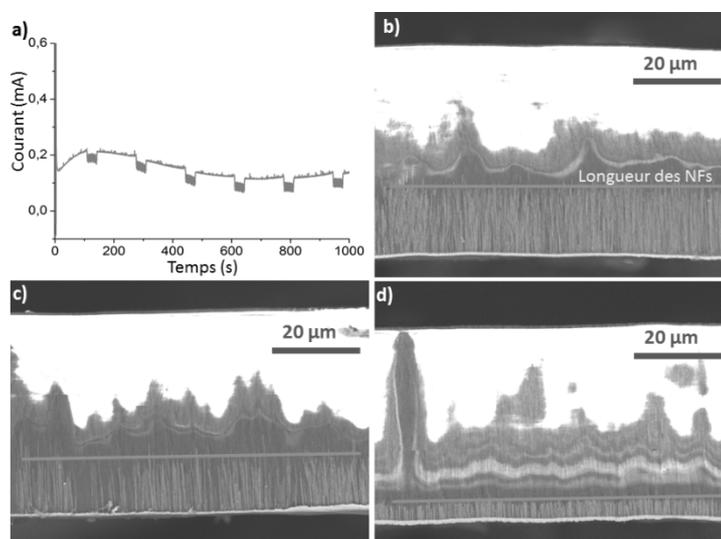


Figure. 4.10. a) Monitoring de l'électrodéposition pulsée de NFs $CoFe_2/AAO$, b) Micrographie MEBHR de la coupe d'un échantillon $CoFe_2/AAO$ Sy100 15%, électrodéposition pulsée 2000s, c) 1000s et d) 500s.

Les différentes zones observées sur la courbe de courant sont les mêmes que pour un dépôt classique DC (cf.2.2.4). Les perturbations

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

régulières relevées toutes les 160s sont des artéfacts dus au système de mesure. Ces artéfacts proviennent du fait que la fenêtre glissante qui permet de faire la moyenne de courant est constante et ne correspond pas à un multiple entier de la fréquence des pulses de l'électrodéposition. La méthode pulsée s'accompagne d'une homogénéité de remplissage satisfaisante et donc d'un contrôle de la longueur des NFs proportionnel au temps de dépôt (voir Figure. 4.10. (b)(c)(d)). La métallisation n'est pas nécessaire pour obtenir de telles micrographies dans la tranche des templates car les NFs métalliques conducteurs jouent le rôle de dissipateurs de charges. L'artéfact brillant observé de manière systématique sur la moitié supérieure des membranes est purement électronique et provient du fait de l'absence de NFs métalliques à cet endroit.

4.2.2 Etude préliminaire de l'oxydation des nanofils CoFe_2 en CFO dans AAO par magnétométrie

D'après la littérature, l'oxydation des NFs CoFe_2 en CFO dans AAO est généralement conduite entre 400°C et 700°C pendant des temps de recuit très longs (10h à 30h). Dans son article qui traite du système NFO-PZT⁸⁷, Liu ira même jusqu'à oxyder le réseau initial de NFs NiFe_2 en NFO à 800°C pendant 24h. Ces conditions extrêmes conduiraient à des NFs NFO parfaitement oxydés mais nous laissent assez perplexes quant à l'état de l'écorce PZT qui entoure les NFs et la croissance de l'interphase riche en Al. Des mesures de magnétométrie (SQUID) sont parfaitement adaptées pour une première exploration et estimation des conditions d'oxydation à mettre en jeu pour la suite de l'étude. En effet, à température et volume de matière constants, l'oxydation d'un échantillon CoFe_2/AAO en CFO/AAO s'accompagne d'une diminution de l'aimantation à saturation M_S (d'un rapport de diminution théorique de 3.6 dans le cas d'une oxydation totale puisque $M_{S_{\text{CFO}}} = 445 \text{ emu/cm}^3$ et $M_{S_{\text{CF}}} = 1600 \text{ emu/cm}^3$) et de l'augmentation du champ coercitif H_C . Le tableau 4.4 fait état de l'évolution de ces deux paramètres à travers les systèmes de types spinelles CFO et NFO réalisés dans des templates AAO de géométries variables et selon différentes voies de synthèses (électrodéposition/oxydation et par voie sol-gel (surlignés en vert pâle)). Les deux paramètres magnétiques d'intérêt relevés ici (H_C et rapport de décroissance de l'aimantation M_S dans le cas des synthèses par voie électrodéposition/oxydation) sont mesurés sous champ magnétique parallèle à l'axe de révolution et à température ambiante (300K). Les valeurs de champs coercitifs H_C obtenues pour des nanofils de ferrite sont typiquement de l'ordre de plusieurs centaines d'Oe. L'étude montre qu'elles sont toutefois largement tributaires du diamètre des pores du template et des conditions d'oxydation. Ainsi, des valeurs H_C importantes et supérieures à 1500 Oe sont relevées pour des NFs fortement confinés ($D_p \approx 50 \text{ nm}$) à 300K, alors que le champ coercitif oscille entre 100 et 1000 Oe pour des NFs CFO issus de templates dont la géométrie est proche des templates Sy150 et Sy100 utilisés dans le cadre de cette thèse. Plus généralement les valeurs H_C et M_S sont également tributaires d'autres

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

facteurs tels que la porosité du template, la longueur des NFs de départ ou encore des méthodes et des conditions d'électrodéposition. C'est pourquoi seule une comparaison qualitative des courbes d'hystérésis provenant d'un même échantillon est rigoureuse. Nous avons privilégié un dosage par magnétométrie car il est l'outil idéal pour vérifier rapidement l'état d'oxydation des NFs en comparaison avec des techniques MEBHR/EDX (évolution du taux d'oxygène par EDX imprécise) ou DRX (préparation d'échantillons spéciaux et temps de comptage longs).

Système	Template	Oxydation	H_C // 300K	Rapport M_S // 300K	Remarque
CFO ¹⁶⁷	$D_p = 200$ nm $L = 60$ μ m	500°C 24h	800 Oe	2.5	
CFO ¹⁶⁹	$D_p = 20$ nm $L =$ NC	430°C 10h	1100 Oe	NC	
CFO ¹⁷¹	$D_p = 40$ nm $L =$ NC	620°C 30h	1400 à 1700 Oe	NC	
CFO ¹⁷³	$D_p = 50$ nm $L =$ NC	500°C NC	2000 à 2500 Oe	NC	film CFO de surface
CFO ¹⁷⁸	$D_p = 200$ nm $L = 50$ μ m	Cristallisation sol-gel 700°C	940 à 1050 Oe		
CFO ¹⁷⁹	$D_p = 150$ nm $L = 50$ μ m	Cristallisation sol-gel 700°C	347 Oe		
NFO-PZT ⁸⁷	$D_p = 200$ nm $L = 60$ μ m	800°C 24h	103 Oe	NC	

*NC : Non Communiqué

Tableau. 4.4. Systèmes CFO/AAO et NFO/AAO réalisés dans des templates d'alumine nanoporeux. Les systèmes surlignés en gris sont issus de la synthèse des NFs par voie sol-gel tandis que les autres systèmes sont issus d'une technique multi-étapes alliant électrodéposition suivie d'une oxydation à haute température similaire à la nôtre.

Nous présentons ici les résultats d'une expérience préliminaire mise en place en début de thèse pour cibler une première fenêtre de température d'oxydation dans le cas d'un échantillon CoFe₂/AAO Sy150 35% très chargé en NFs (L=30 μ m). Plusieurs recuits successifs sont réalisés dans des conditions de plus en plus critiques (augmentation de la température et modification de l'atmosphère en O₂) (Tableau.4.5).

Etat initial	Recuit 1	Recuit 2	Recuit 3
25°C	500°C 24h air	600°C 16h O ₂	700°C 72h O ₂

Tableau. 4.5. Conditions des recuits intermédiaires mis en jeu.

La Figure. 4.11 présente les courbes d'hystérèse de l'échantillon mesurées à 300K à l'état initial puis suite à chacun des recuits intermédiaires. La valeur M_S de départ relevée dans le cas de CoFe₂ vaut 0.07 emu, pour un champ coercitif $H_C = 250$ Oe. Suite au recuit 1 exécuté dans des conditions d'oxydation équivalentes au recuit moyen de la littérature (500°C 24h sous air), l'allure générale de la courbe change, M_S diminue d'un rapport 3.7 mais la valeur de H_C ne bouge que très peu. Un recuit supplémentaire à 600°C pendant 16h sous O₂ (Recuit 2) conduit à

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

une diminution plus prononcée de M_S et une augmentation du champ coercitif $H_C = 700 \text{ Oe}$.

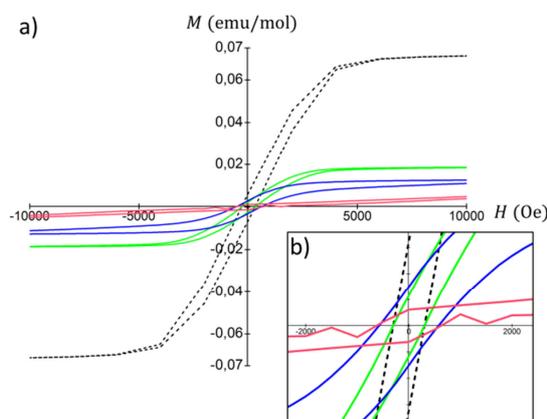


Figure. 4.11. a) Suivi de l'oxydation du CoFe_2 en CFO par magnétométrie SQUID à 300K. La courbe noire correspond à l'alliage de départ, la courbe verte au premier recuit à 500°C pendant 24h sous air, la courbe bleue au second recuit 600°C 16h sous O_2 et la courbe rouge au recuit final en condition critiques à 700°C 72h sous O_2 , b) zoom correspondant aux bas champs.

Enfin, lorsque l'on passe à des conditions extrêmes (700°C 72h sous O_2 (Recuit 3)), on relève la persistance d'une très légère hystérésis mais sa signature est noyée dans un signal linéaire caractéristique de matériaux paramagnétiques. L'origine de ce comportement pourrait être liée de l'apparition d'interphases intermédiaires riches en Co, Fe et Al associée à la réactivité des templates AAO à haute température (cf. Chapitre 3) à l'origine de la dégradation des NFs oxydés et de leur comportement magnétique. En corrélant l'évolution des paramètres magnétiques tirés de cette expérience aux résultats de la littérature, nous considérons que les conditions de transformation des NFs de CoFe_2 en CFO dans nos templates Sy150 30% sont optimales pour un recuit à 600°C pendant 12h-24h sous O_2

4.2.3 Etude complémentaire de l'oxydation des NFs CoFe_2/AAO en $\text{CFO}^{600}/\text{AAO}$ par Diffraction des Rayons X

A la différence de l'écorce diélectrique, l'utilisation des techniques de DRX est cohérente dans le cas du cœur FM car le volume de matière disponible est largement supérieur. De plus, la croissance cristalline des grains qui composent les NFs CoFe_2 n'est plus limitée par la géométrie tubulaire mais par les conditions d'électrodéposition : on peut s'attendre à révéler des intensités de pics de diffraction satisfaisantes. Néanmoins, des techniques de préparation des échantillons particulières sont nécessaires comparativement aux matériaux pulvérulents classiques et des temps de

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

comptages très longs (environ 6h) sont nécessaires pour observer la signature d'échantillons NFs/AAO à forte porosité (Sy150 30%) avec une longueur de NFs adéquate (supérieure à 30 μm). Les tableaux 4.6 et 4.7 répertorient les pics de diffraction attendus pour les phases CoFe_2 et CFO en fonction de la nature de l'anticathode et serviront d'aide-mémoire pour la suite du manuscrit.

[hkl]	Intensité	° Cu	° Co
[110]	100	44.7	52.4
[200]	10	65.1	77.3
[211]	37	82.4	99.8
[220]	14	99.1	122.2

Tableau. 4.6. Données de diffractions CoFe_2 JCPDS 00-048-1816.

[hkl]	Intensité	° Cu	° Co
[220]	14	30.5	35.7
[311]	100	35.6	41.6
[222]	5	37.1	43.2
[400]	40	43.3	50.7
[422]	20	53.5	63.0
[511]	60	57.2	67.5
[440]	80	62.7	74.4
[531]	20	64.5	77.5

Tableau. 4.7. Données de diffractions CFO JCPDS 00-022-1086

Pour optimiser la mesure de la réponse cristalline d'échantillons CoFe_2 /AAO par DRX, nous anticiperons le dépôt de cathodes métalliques à base d'Au en substitution des cathodes classiques Cu-Au afin d'être en mesure d'éliminer le film métallique par une étape de dissolution sélective. En effet, la présence de Cu pendant le processus d'oxydation *in-situ* est problématique et provoque l'apparition de phases CuO_x de structure spinelle qui recouvrent la phase CFO attendue.

La Figure. 4.12 présente les spectres de DRX d'un échantillon de NFs CoFe_2 /AAO Sy150 30% obtenu avant et après oxydation à 600°C pendant 24h sous O_2 . La mesure est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à anticathode de Cu dans le domaine angulaire (25° - 75°) sur un support Si orienté transparent aux rayons X. On relève la présence de deux pics de diffractions majoritaires avant oxydation dans le domaine angulaire ciblé, soit les pics [110] et [200] à des valeurs 2θ respectives égales à 44.8° et 65.2° . Ces pics sont caractéristiques de la phase CoFe_2 cubique de groupe d'espace Pm-3m telle qu'elle est rencontrée dans la littérature et en adéquation avec les données de diffractions (Tableau. 4.6). Les troisième et quatrième pics [211] et [220] attendus à 82.45° et 99.1° ne sont pas visibles en raison de la taille de fenêtre angulaire prédéterminée. Le rapport d'intensité des pics relatifs à l'alliage CoFe_2 massif indique que $\frac{I_{[110]}}{I_{[200]}} = 10$. Ce rapport d'intensité correspond plus ou moins à notre diffractogramme et signifie que des NFs sans orientation préférentielle sont formés du point de vue de la DRX. La plupart des diffractogrammes RX relevés dans la littérature dans le cas de NFs CoFe_2 électrodéposés ne présentent qu'un seul pic [110] très bien défini et appuient l'hypothèse d'une structuration monocristalline et/ou texturée selon le plan [110].

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

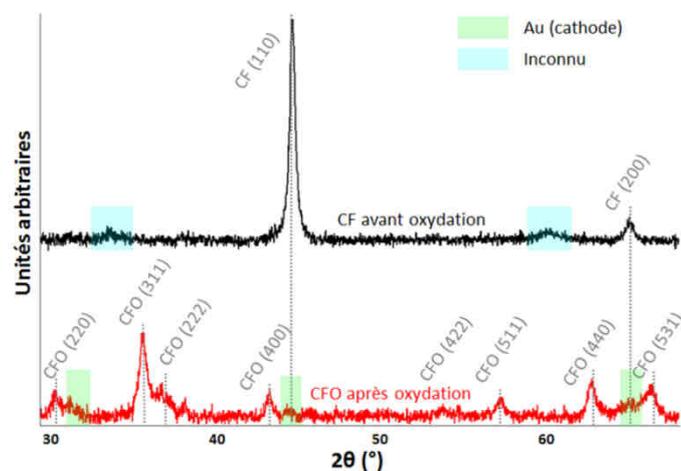


Figure. 4.12. Oxydation du CoFe_2/AAO en $\text{CFO}^{600}/\text{AAO}$ Sy150 30%, électrodéposition 4500s, par Diffraction des Rayons X.

Les NFs de la littérature sont souvent élaborés dans des membranes dont $D_p \ll 150\text{nm}$, il est donc possible qu'un fort confinement facilite l'apparition d'une telle texturation. Une analyse rapide de la largeur à mi-hauteur du pic principal [110] par la loi de Debye-Scherrer nous permet d'estimer une taille moyenne des grains qui composent les NFs CoFe_2 de départ, d'un ordre de grandeur de 20 nm. L'oxydation des NFs CoFe_2 en CFO^{600} (courbe rouge) s'accompagne de la disparition des deux pics relatifs à la phase CoFe_2 non oxydée. Une légère persistance des pics à 44.8° et 65.2° laisse d'abord penser que tout le métal n'a pas disparu mais une analyse plus fine permet de révéler que la présence plus de ces deux pics est due à la croissance d'une phase supplémentaire à base d'au (31.5° , 44.8° et 65.2°). On explique ce phénomène par l'augmentation de la taille des grains des résidus de cathodes qui n'ont pas été totalement éliminés durant la dissolution sélective de la cathode. La formation de la phase CFO^{600} est confirmée par l'apparition des pics caractéristiques [220], [311], [222], [400], [511], [440] et [531] aux angles respectifs de 30.4° , 35.4° , 37.1° , 43.2° , 58.4° , 53.5° , 57.3° , 62.6° , 64.7° . Tous les pics de la phase CFO massive JCPDS 00-022-1086 sont présents avec des rapports d'intensités équivalents au matériau massif indiquant l'absence d'orientation préférentielle dans la phase oxydée du point de vue de la DRX. Une analyse de la largeur à mi-hauteur du pic principal [311] par la loi de Debye-Scherrer nous permet d'estimer une taille moyenne des grains qui composent les NFs CFO oxydés, également de l'ordre de 20 nm.

Un suivi complémentaire de l'oxydation par DRX *in-situ* est nécessaire pour comprendre en profondeur les mécanismes de formation de la phase oxydée dans le template (Figure. 4.13). Cette analyse nécessite l'utilisation de supports échantillons particuliers à base de matériaux réfractaires. Parmi les deux appareillages utilisés pour l'enregistrement de diffractogrammes en température dans les locaux de l'ICMCB, deux

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

supports différents sont disponibles dont l'un est en Pt et l'autre en alumine. Leur utilisation est responsable de l'apparition de pics très marqués qu'il est nécessaire d'éviter pour pouvoir identifier des signaux de faibles intensités.

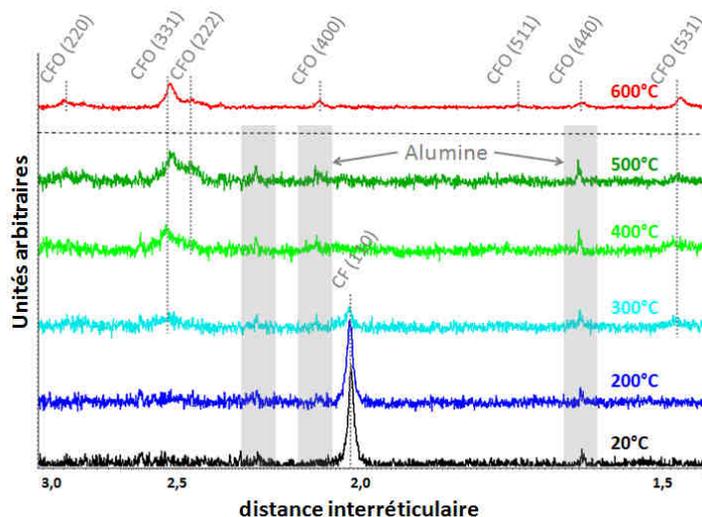


Figure. 4.13. Suivi de l'oxydation *in-situ* de CoFe_2/AAO en CFO/AAO Sy150 30%, électrodéposition 4500s, par Diffraction des Rayons X. La limite horizontale pointillée indique que le diffractogramme rouge à 600°C n'est pas issu de la même expérience. Il s'agit du diffractogramme après oxydation présenté Figure. 4.10. La superposition des diagrammes de diffractions issus de deux diffractomètres à anticathode de nature différente (Co pour l'expérience *in-situ*, et Cu pour la courbe à 600°C tirée de la Figure. 4.10.) nécessite d'exprimer l'axe des abscisses en distances interréticulaires plutôt qu'en 2θ .

Notre solution est de disposer un matelas de membranes AAO vierges et amorphes entre la surface du support réfractaire et l'échantillon, avec une épaisseur suffisante pour stopper la pénétration du faisceau X dans les phases cristallisées du Pt ou de l'alumine. L'échantillon à analyser et le support réfractaire ne sont plus en contact direct et une régulation thermique par conduction n'est plus possible (cas de l'appareillage avec support Pt). C'est donc la somme des contraintes physico-chimiques associées à nos matériaux qui nous impose l'utilisation du dispositif avec support d'alumine dont la détection thermique par convection est délocalisée dans tout le volume de l'enceinte thermostatée. Ce dispositif fonctionne strictement sous air avec une anticathode de Co. La température est strictement limitée à 600°C au-delà de laquelle de légères transformations physiques à la fois de l'échantillon et du matelas de templates amorphes provoquent des variations de hauteur du plan zéro à l'origine de décalages de pics que nous voulons éviter. Les temps mis en jeu lors d'une expérience *in-situ* sont très supérieurs aux rampes de montée et aux temps de palier du recuit d'oxydation (1.5°C/min, 12h à 24h). Chaque diffractogramme

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

isotherme est collecté pendant une durée de 4h afin d'obtenir un signal satisfaisant. La signature de l'alumine provenant du support réfractaire n'est pas totalement supprimée et de légers pics de diffraction (surlignés en gris) sont toujours visibles sur tous les diffractogrammes isothermes. La diminution de la réponse relative à l'alliage de départ (raie 100 du CoFe_2 [110]) est très rapide puisque la phase n'est plus visible sur le diffractogramme isotherme à 400°C. On observe toutefois la coexistence des phases CoFe_2 et CFO pour une température de 300°C. Cette température de 300°C serait donc la température limite basse d'oxydation à partir de laquelle le processus d'oxydation est initié. L'augmentation des températures jusqu'à 500°C et 600°C entraîne une modification des profils des raies de diffraction : augmentation de l'intensité et diminution de la largeur à mi-hauteur, synonyme de la croissance cristalline de la phase CFO.

4.2.4 Etude de l'oxydation des nanofils CoFe_2 /AAO en CFO^{600} /AAO par Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution

Les micrographies MEBHR présentées sur la Figure. 4.14 montrent l'état d'un ensemble de NFs CoFe_2 /AAO et CFO^{600} /AAO après oxydation au sein d'un template Sy100 15% coupé dans la tranche. La cathode Cu-Au située en bas du template est fortement modifiée par les conditions d'oxydation. Le film métallique initial fin et régulier se transforme en une couche granuleuse et poreuse doublement plus épaisse. Cette observation est cohérente avec l'expansion volumique d'un alliage lors de son oxydation en raison de l'incorporation d'atomes d'oxygènes provenant de l'atmosphère. Ainsi, si l'on se réfère aux données structurales des composés massifs CoFe_2 et CFO, il est possible d'estimer le volume de matière par entité métallique des mailles CoFe_2 et CFO à 11.70 \AA^3 et 24.61 \AA^3 ¹⁸⁰. Le rapport d'expansion qui découle de ces calculs vaut 2.1. La croissance volumique des NFs dans un template confiné est nécessairement anisotrope selon la direction des pores : une augmentation significative de la longueur des NFs CoFe_2 a été rapportée lors d'une oxydation à 430°C dans des templates AAO avec des D_p très fins de 20 nm¹⁶⁹.

L'absence d'une telle croissance verticale des NFs sur la Figure 4.14 a) et b) est donc à priori anormale. La diminution du contraste (niveau de gris) entre les NFs oxydés et le template témoigne en première approximation d'une diminution du caractère conducteur des NFs (en bon accord avec le caractère isolant de la phase spinelle CFO des NFs) et tend à appuyer une oxydation effective des NFs. De plus, les micrographies à plus fort grandissement (Figure. 4.14 (c) et (d)) permettent de relever des disparités morphologiques claires entre les NFs de départ et les NFs après oxydation qui témoignent également en faveur de la transformation structurale. L'expansion volumique des NFs/AAO dans des conditions de recuit à 600°C à partir d'une template Sy100 15% serait latérale (augmentation du diamètre) plutôt que verticale (augmentation de la

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

longueur). En considérant à juste titre les phénomènes d'interdiffusion atomique discutés tout au long du chapitre 3 dans le cas de la cristallisation des NTs BTO et PZT, il est évident que des phénomènes similaires sont à considérer lors du traitement thermique d'oxydation qui opère dans des gammes de températures équivalentes.

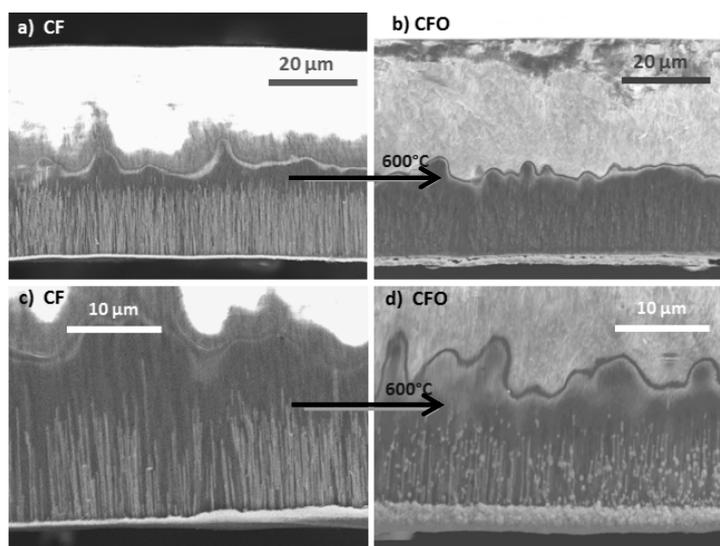


Figure. 4.14. a) et b) Micrographies MEBHR de CoFe_2 et CFO^{600} dans AAO Sy100 15%, c et d) grossissement plus important.

Une analyse morphologique complémentaire des NFs CoFe_2 avant et après oxydation CFO^{600} est entreprise après dissolution du template en conditions douces (NaOH 1M, 4 séquences) (Figure. 4.15). Les NFs métalliques CoFe_2 non oxydés visibles sur la partie gauche de la Figure. 4.15. (a),(b) et (c) forment des ilots à l'image des NTs BTO et PZT dissouts dans des conditions similaires (Figure. 4.15. (a)). Cette cohésion entre NFs provoque leur scission au niveau de leur base qui donne accès aux zones rasant l'adhésif carbone (Figure. 4.15. (b) et (c)) sur lesquelles le diamètre moyen des NFs avant oxydation est estimé à 150 nm. On relève la formation d'un film épais au-dessus des ilots de NFs (entouré de vert sur la Figure. 4.15. (a)). L'analyse élémentaire EDX indique que ce film est composé essentiellement de Co et de Fe et appuie l'hypothèse d'une dissolution des NFs CoFe_2 non oxydés dans NaOH 1M. L'importance du film de surface en terme de volume en comparaison avec le volume total des NFs restant indique qu'une grande quantité de matière métallique est dissoute. On suppose que l'attaque chimique se produit lorsque le liquide pénètre à l'intérieur des pores et atteint la surface des NFs, ce qui explique pourquoi le film est préférentiellement localisé sur la partie supérieure des NFs la plus exposée.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

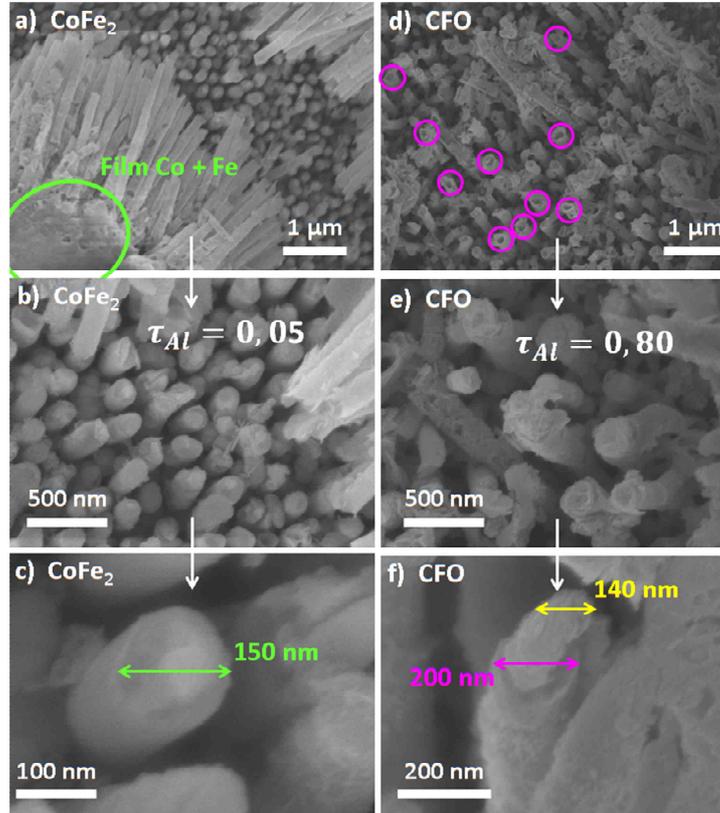


Figure. 4.15. Micrographies MEBHR à différents grossissements de nanofils CoFe_2 et CFO^{600} , électrodéposition 2000s, après dissolution du template AAO Sy150 15% dans NaOH 1M (4 séquences).

Pour faciliter l'identification des phénomènes d'interdiffusion dans le cas de l'observation de NFs CoFe_2 en CFO après dissolution du template, on définit également un taux d'aluminium τ_{Al} au même titre que pour les NTs, selon l'expression :

$$\tau_{Al} = \frac{\text{at.}\%_{Al}}{\text{at.}\%_{(Co+Fe)}} \quad (4.5)$$

Cette valeur n'est pas comparable avec les τ_{Al} relevés dans le cas de NTs car le volume total pris en compte lors de l'analyse chimique des NFs CoFe_2/CFO est largement supérieur à celui des NTs BTO/PZT. Ainsi, la présence d'une interphase avec Al d'épaisseur équivalente sur la surface d'un NT ou d'un NF de diamètre équivalent conduira nécessairement à des valeurs de taux d'Al inférieures dans le cas de NFs.

Les valeurs moyennes du τ_{Al} relevées dans le cas des NFs CoFe_2 avant oxydation sont inférieures à 0.05 et indiquent que l'élimination du

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

template est totale et donc qu'aucune interaction avec le template n'est amorcée avant oxydation. Les parois des NFs CoFe_2 avant oxydation sont remarquablement lisses et il est difficile de distinguer à cette échelle les grains qui les composent (Figure. 4.15. (c)). Dans le cas de NFs CFO^{600} après oxydation (Figure. 4.15. (d),(e) et (f)), les taux d'Al moyens τ_{Al} relevés proches de l'unité indiquent la présence d'une quantité d'atomes d'aluminium conséquente. Pour faciliter la visualisation, un taux d'Al égal à 1 signifie que 50% des atomes sondés sont de l'Al et que les 50% restants correspondent aux NFs composés de Co + Fe. La formation d'une écorce tubulaire qui se propage au-delà de la limite supérieure des NFs (les extrémités tubulaires des NFs sont entourées en rose sur la Figure. 4.14. (e) pour plus de visibilité) vient appuyer la présence d'une interdiffusion marquée entre les NFs CFO^{600} et Al. Cette écorce se dessine lorsque l'on observe les NFs à des grossissements supérieurs comme c'est le cas de la Figure. 4.15. (f), mais la résolution du MEBHR est insuffisante pour discriminer précisément son épaisseur ainsi que le diamètre interne du NF non affecté (une estimation est tout de même donnée sur la Figure. 4.15. (f)). Toutefois, considérant les diamètres moyens des NFs avant et après oxydation, on peut estimer l'épaisseur de l'interphase de l'ordre de 20-30 nm.

La recherche d'informations concernant les phénomènes d'interdiffusion classique au sein des parois de membranes AAO (solubilité des atomes de Fe et Co dans Al_2O_3 à l'état solide, migrations atomique dans les lacunes) nous a dirigé vers une série d'articles sur la réalisation de réseaux de NTs et NFs de type spinelle MAl_2O_4 par effet Kirkendall¹⁸¹ à partir de la réaction à l'état solide entre des NFs métalliques à bas point de fusion ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$ ou Ba) et les templates AAO^{91,90}. Ces travaux sont basés sur les recherches de Fan *et al.*¹⁸² qui synthétisent pour la première fois des NTs individuels ZnAl_2O_4 à partir de NCs cœur-écorce de Zn encapsulés dans une écorce d'alumine amorphe. La Figure. 4.16 illustre le mode d'action de l'effet Kirkendall dans le cas d'un nanocable cœur-écorce A-B isolé.

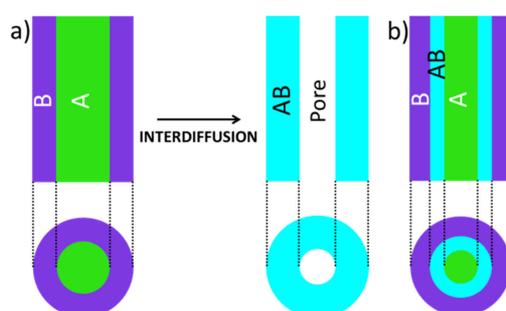


Figure. 4.16. Illustration schématique de l'effet Kirkendall a) cas idéal de la transformation d'un NC cœur-écorce A-B en NT AB, b) cas réaliste de la transformation d'un NC A-B cœur-écorce en NC cœur-double écorce complexe A-AB-B..

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

Si l'on considère une température optimale donnée, l'interdiffusion atomique entre les deux éléments A et B qui constituent le NC est à l'origine de la formation d'un NT de composition appartenant à la solution solide AB, si la diffusion de l'espèce A dans B du couple de diffusion A-B prédomine sur la diffusion de l'espèce B dans A (Figure. 4.16 (a)). Dans la pratique, l'effet Kirkendall ne conduit pas nécessairement à la formation de NTs parfaitement homogènes (Figure. 4.16. (a)) car les conditions thermiques, les quantités relatives des constituants A et B sont rarement optimales pour autoriser une interdiffusion totale de A dans B. Une morphologie réaliste est illustrée sur la Figure 4.16. (b) et correspond à la stabilisation d'un système cœur-écorce-écorce A-AB-B. Dans le cas d'un traitement thermique à 800°C de NFs métalliques à base de Zn dans AAO, Qin estime que la fusion du métal ($T^{\circ}f=419^{\circ}C$) est à l'origine de la couverture capillaire des parois internes du template par le métal liquide (cf. 3.2.2). Ce métal est ensuite oxydé pour former des nanotubes ZnO (A) qui peut alors réagir avec le template AAO (B) et former des NTs $ZnAl_2O_4$ (AB) en consommant toute la matière disponible provenant du template⁹⁰.

Dans notre cas, il est difficile d'affirmer dans quelles proportions un processus équivalent influe la formation de l'interphase entre Co, Fe et Al observée en microscopie dans le cas de l'oxydation des NFs CFO⁶⁰⁰/AAO (comparativement aux phénomènes d'interdiffusion classiques). L'effet Kirkendall pourrait toutefois expliquer la formation des extrémités tubulaires des NFs CFO⁶⁰⁰ visibles sur la Figure. 4.15. (e)).

D'une manière générale, l'affinité de l'alliage $CoFe_2$ avec l'alumine aura des conséquences. La première concerne la fiabilité des données structurales obtenues lors des études préliminaires en DRX. Les phases cristallines Co-Al-O et Fe-Al-O les plus probables pour la formation d'interphases sont des structures de type spinelles telles que $CoAl_2O_4$ (CAO) (JCPDS 00-070-0753) et $FeAl_2O_4$ (FAO) (JCPDS 00-034-0192). Ces structures sont identiques à la structure des NFs CFO et diffractent aux mêmes angles avec de légères fluctuations angulaires. Il est donc nécessaire de rester prudent lors de l'interprétation des spectres de diffraction des NFs CFO⁶⁰⁰, il en est de même pour les mesures magnétiques. En effet, les composés massifs de type AAl_2O_4 (avec A= Co, Fe, Mn) sont connus pour développer un comportement antiferromagnétique à très basse température de l'ordre de 10-20K^{183,184}.

4.2.5 Impact de l'écorce BTO sur l'oxydation des NFs $CoFe_2$ dans BTO⁷⁰⁰/AAO.

La Figure. 4.17 montre le suivi par MEBHR de l'oxydation d'un ensemble de NFs $CoFe_2$ en CFO dans des conditions extrêmes à 700°C pendant 72h sous O_2 au sein d'un template modifié BTO⁷⁰⁰/AAO Sy100 15% coupé dans sa tranche. Une première information concerne la validation de la croissance homogène des NFs $CoFe_2$ métalliques par électrodéposition pulsée dans un template modifié par la présence de NTs (Figure. 4.17. (a)). L'oxydation des NFs symbolisée par la flèche noire s'accompagne i) de la diminution du contraste entre les NFs et le template (Figure. 4.17. (a) et (b))

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

qui témoigne de la diminution du caractère conducteur des NFs au profit du caractère isolant de la phase spinelle CFO et ii) d'une augmentation de la longueur des nanofils dont la longueur initiale de 20 μm atteint 35 μm après oxydation (Figure. 4.17. (b)). Cette expansion volumique le long de l'axe de révolution des NFs correspond à un rapport 1.75 cohérent avec les valeurs théoriques connues pour une oxydation CoFe_2 en CFO massive (rappel 2.1)¹⁸⁰. Ce résultat indique que la direction de croissance des NFs CFO^{600} n'est plus latérale mais verticale lorsque le template AAO est tapissé par les NTs BTO^{700} . L'écorce solide semble donc jouer le rôle d'une barrière de diffusion entre les espèces Co et Fe qui composent les NFs et l'alumine.

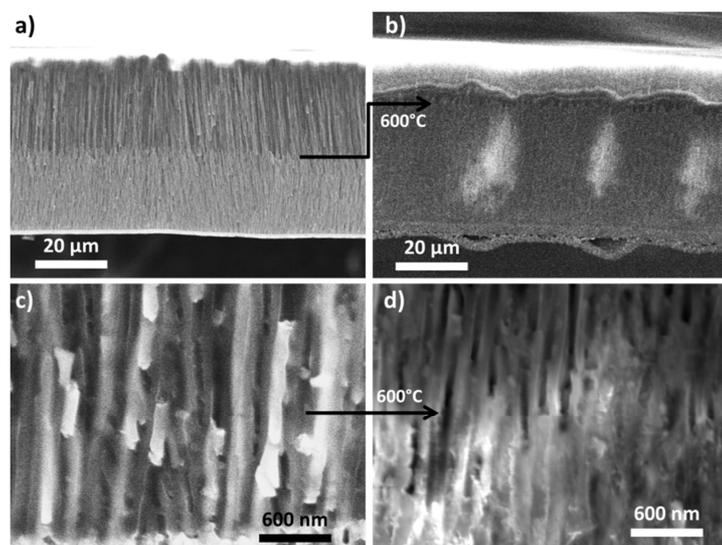


Figure. 4.17. Suivi de l'oxydation de NCs $\text{CoFe}_2\text{-BTO}^{700}/\text{AAO}$ en $\text{CFO}^{700}\text{-BTO}^{700}/\text{AAO}$ par Microscopie électronique à balayage Haute Résolution, a) et c) $\text{CoFe}_2\text{-BTO}^{700}/\text{AAO}$ Sy100 15% avant oxydation c et d) $\text{CFO}^{700}\text{-BTO}^{700}/\text{AAO}$ après oxydation 600°C 72h.

La mesure du comportement magnétique de l'échantillon $\text{CFO}^{600}\text{-BTO}^{700}/\text{AAO}$ par magnétométrie (SQUID) à 20K (au lieu de 300K pour des raisons d'ordre technique) permet d'appuyer cette hypothèse (Figure. 4.18). Le signal obtenu n'est plus majoritairement paramagnétique comme dans le cas d'une oxydation en conditions extrêmes (700°C 72h O_2) du CoFe_2 en CFO dans AAO seule (voir la courbe rouge sur la Figure. 4. 11.). Une diminution très marquée (d'un rapport 4) de l'aimantation à saturation M_S et une augmentation du champ coercitif H_C qui atteint une valeur de 4500 Oe sont obtenues. Ces caractéristiques témoignent d'une totale oxydation des NFs CoFe_2 dans le système $\text{BTO}^{700}/\text{AAO}$. Une telle valeur de champ coercitif est notamment supérieure aux données issues de la littérature à 300K (voir tableau 4.4) car le champ coercitif des ferrites diminue fortement lorsque l'on se rapproche de la température de Curie du matériau. Toutefois

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

aucune valeur similaire n'a jamais été rapportée dans la littérature à 20K pour des systèmes nanocomposites similaires à notre connaissance.

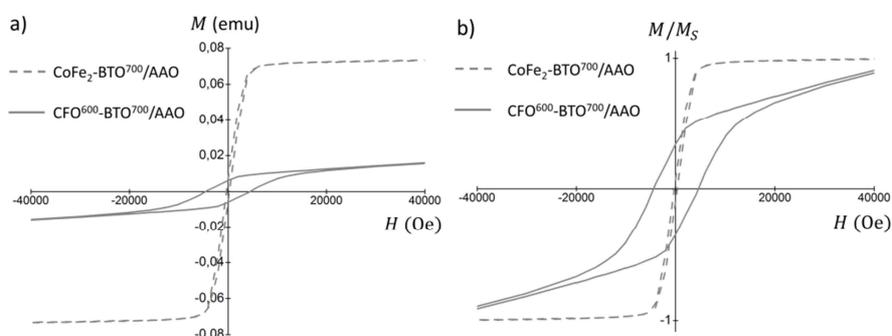


Figure. 4.18. Suivi de l'oxydation du CoFe_2 en CFO dans un template modifié $\text{BTO}^{700}/\text{AAO}$ Sy100 15% par magnétométrie SQUID à 20K a) cycles d'hystérésis magnétiques bruts, b) cycles d'hystérésis magnétiques normalisés.

Les templates AAO Sy100 15% à faible porosité utilisés lors de ces études d'oxydation préliminaires (voir aussi 4.2.2.) ont été choisis spécifiquement pour exacerber les phénomènes d'expansion volumique par la diminution des volumes des NFs métalliques à oxyder. Une fois l'écorce BTO^{700} stabilisée, le diamètre de pore initial déjà faible (100 nm) diminue pour atteindre des valeurs inférieures à 70-80 nm. Ces géométries particulières peuvent être à l'origine d'un confinement important des NFs et favoriser l'apparition d'anisotropies magnétiques intenses qui exacerbent le champ coercitif lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe de révolution des NFs.

4.3 Etude et caractérisation du système cœur-écorce $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}$

4.3.1 Validation des morphologies cœur-écorce par microscopie électronique à balayage haute résolution

La Figure. 4.19 montre le suivi MEBHR de l'oxydation de NFs CoFe_2 en CFO à 600°C pendant 24h sous O_2 dans un template modifié $\text{PZT}^{700}/\text{AAO}$ Sy150 15%. La première micrographie correspond aux NFs CoFe_2 tels qu'ils ont été électrodéposés dans le template tapissé de NTs PZT^{700} . Elle valide la croissance homogène des NFs CoFe_2 selon les conditions de dépôt pré-établies identiques à celles d'un template modifié $\text{BTO}^{700}/\text{AAO}$.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

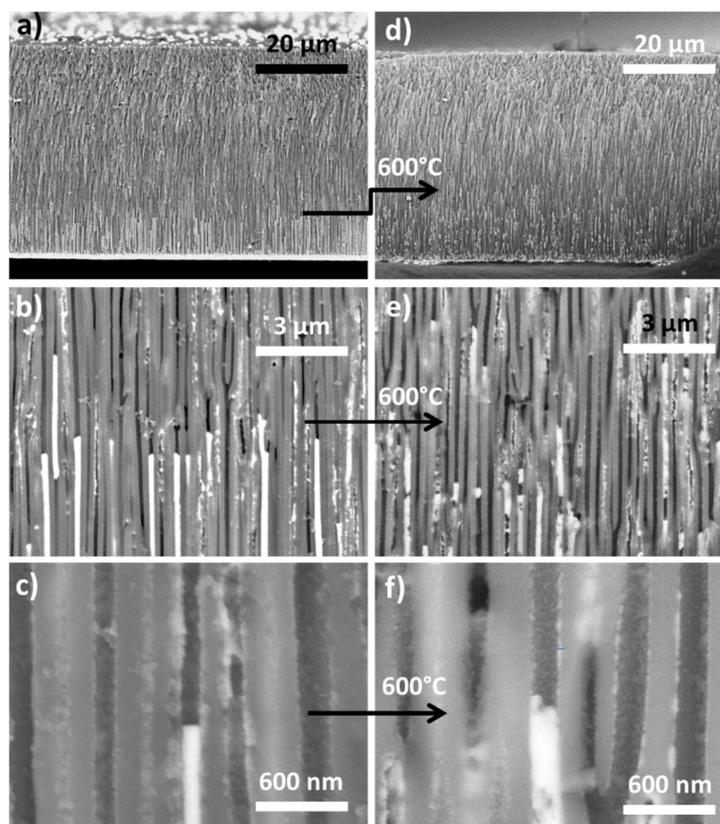


Figure. 4.19. Suivi de l'oxydation de NCs $\text{CoFe}_2\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ en $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ par Microscopie électronique à balayage Haute Résolution, électrodéposition 2000s, a), b) et c) $\text{CoFe}_2\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ Sy150 15% avant oxydation, c) d) et f) $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ Sy150 15% après oxydation 600°C 24h.

L'oxydation des NFs symbolisée par la flèche noire s'accompagne également i) de la diminution du contraste entre les NFs et le template (Figure. 4.19. (a) et (b)) en bon accord avec le caractère isolant des NFs CFO et ii) d'une augmentation de la longueur des NFs ($10\ \mu\text{m}$ à $15\ \mu\text{m}$) qui témoignent d'un rapport d'expansion volumique de 1.5 (Figure. 4.19. (b)). Les NTs PZT^{700} comme les NTs BTO^{700} jouent le rôle de barrière de diffusion entre le métal et l'alumine limitant ainsi la formation d'interphase. Les clichés obtenus à grandissement plus important (Figure. 4.19. (c) et (f)) mettent en évidence le maintien de la morphologie cœur-écorce suite à l'oxydation à 600°C . On distingue les zones qui composent les NCs $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}$ grâce à la microstructure caractéristique de l'écorce PZT^{700} qui tapisse les parois des pores du template (cf. Chapitre 3).

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

La Figure. 4. 20 est un florilège des micrographies MEBHR obtenues pour le système CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰ après dissolution sélective du template AAO Sy150 15% en conditions douces (NaOH 1M 4 séquences). Notre attention s'est portée principalement sur les zones rasant l'adhésif carbone entre les ilots de NCs afin de sonder les objets composites sectionnés près de leur base.

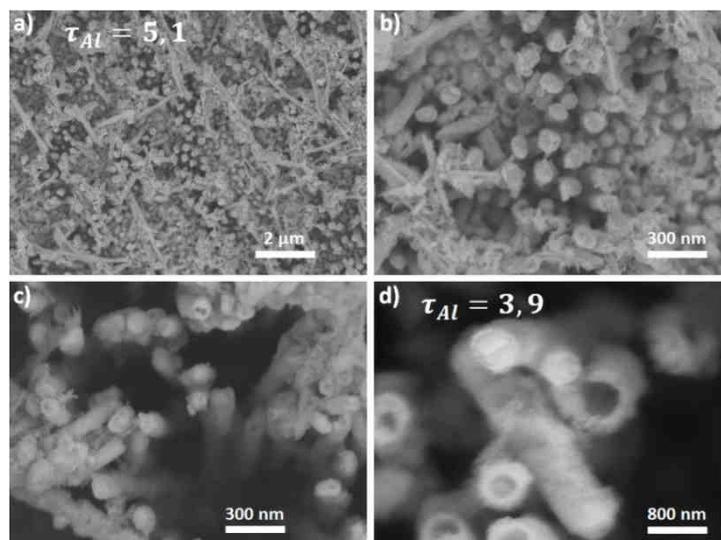


Figure. 4.20. Micrographies MEBHR de nanocables CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO Sy150 15%, électrodéposition 2000s, à différents grossissements.

La plupart des objets récoltés possèdent la morphologie cœur-écorce attendue. La longueur des NCs CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰ fracturés correspond à 1μm (Figure. 4.20. (c)(d)). La présence de l'interphase est nettement identifiable par son aspect rugueux caractéristique (cf. 3.4.2) sur la partie externe des NCs cœur-écorces mais également sur certains résidus tubulaires visibles et provenant des zones supérieures PZT⁷⁰⁰ non remplies par les NFs (Figure 4.20. (a) et (b)). Le τ_{Al} moyen relevé sur cet échantillon et équivalent à 4.5 selon l'équation 3.15 est nettement supérieur aux taux d'aluminium relevés dans le cas de NTs PZT⁷⁰⁰ seuls issus d'une dissolution du template AAO similaire (de l'ordre de 3, cf. Figure. 3.17.). Il semble donc évident que le recuit supplémentaire à 600°C pendant 24h nécessaire à l'oxydation des NFs métalliques favorise la diffusion des atomes qui composent les NTs PZT⁷⁰⁰ en contact direct avec l'alumine.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

4.3.2 Observation morphologique et structurale des NCs CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO par microscopie électronique à transmission.

Une première analyse STEM-EDX est réalisée après broyage du template et dispersion de la poudre obtenue dans l'éthanol par sonification (Figure. 4.21 (a)(b)). La comparaison des profils EDX obtenus à travers les zones riches en Pb, Ti, Zr et Co, Fe avec l'épaisseur totale projetée d'un NT selon la direction du faisceau d'électrons (éq 4.2 et 4.3) est conforme à la théorie (cf. 4..1.2).

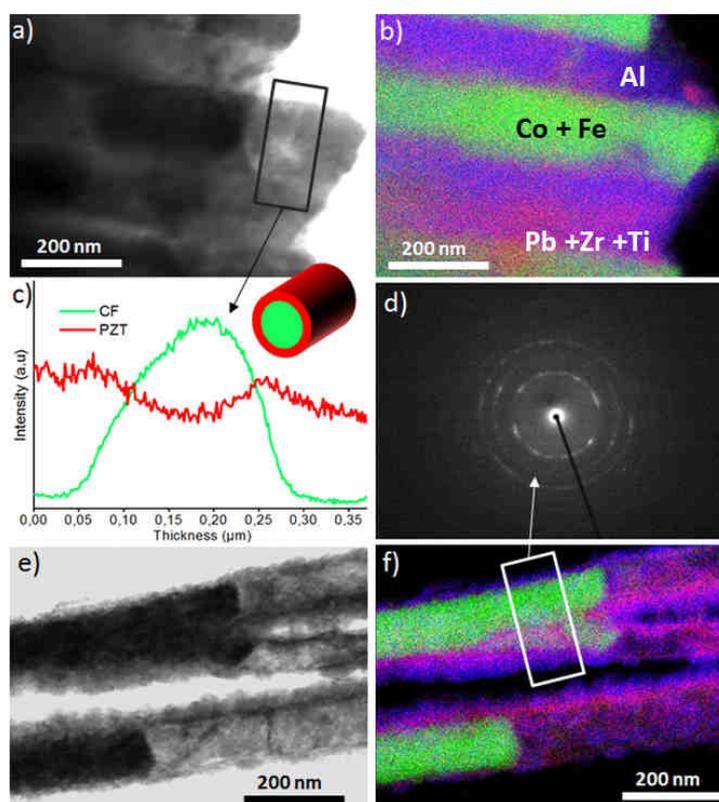


Figure. 4.21. a) Micrographie BF-STEM de NCs CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO Sy150 15% après broyage et dispersion dans EtOH, b) cartographie élémentaire de la zone avec Pb+Zr+Ti, Co+Fe et Al respectivement représentés en rouge, vert et bleu, c) profils EDX intégrés dans la zone rectangulaire, d) cliché de diffraction de la seconde zone rectangulaire, e) Micrographie BF-STEM de NCs CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰ isolés après dissolution du template et f) cartographie élémentaire de la zone précédente avec Pb+Zr+Ti, Co+Fe et Al respectivement représentés en rouge, vert et bleu.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

Elle confirme la morphologie tubulaire de l'écorce PZT^{700} (Figure. 4.21 (c)). Le profil chimique du cœur CFO^{600} présente un maximum dans la région creuse du NT. Son diamètre est estimé ici à 200 nm malgré l'utilisation de templates AAO Sy150 15%. Il n'est pas rare que certains pores des templates AAO commerciaux utilisés présentent des valeurs D_p inférieures et/ou supérieures au diamètre de pore théorique moyen. Ces écarts au diamètre moyen dépendent de la qualité du lot de membranes fourni par Synkera et ne sera pas discutée plus longuement. La morphologie cœur-écorce est confirmée par la cartographie EDX effectuée sur des NCs CFO^{600} - PZT^{700} isolés après dissolution du template AAO Sy150 15% en conditions douces (NaOH 1M, 4 séquences) (Figure. 4.21. (e)(f)).

La présence d'Al (en bleu) sur la partie externe des objets appuie la présence de l'interphase autour de l'écorce PZT^{700} (rouge). Le cœur CFO^{600} est représenté en vert. Plusieurs tentatives d'analyses structurales ont été mises en place mais la superposition des phases en présence qui était déjà problématique dans le cas des NTs BTO^{700} et PZT^{700} seuls est ici accentuée en présence du cœur CFO. La Figure 4.21 (d) est un cliché de diffraction typique réalisé sur un objet cœur-écorce CFO^{600} - PZT^{700} isolé et illustre la réponse de la superposition de matériaux polycristallins.

4.3.3 Suivi de l'oxydation des nanofils CoFe_2 en CFO dans PZT^{700} /AAO par magnétométrie

L'évaluation de l'oxydation du système CFO^{600} - PZT^{700} /AAO Sy150 15% par magnétométrie SQUID est réalisée à température ambiante (300K). La Figure. 4.22 montre l'évolution typique de la réponse magnétique des réseaux de NFs dans PZT^{700} /AAO avant et après oxydation à 600°C pendant 24h sous O_2 .

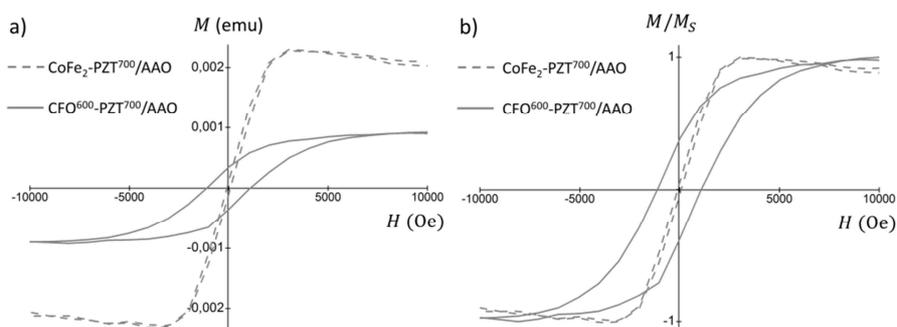


Figure. 4.22. Suivi de l'oxydation du CoFe_2 en CFO dans un template modifié PZT^{700} /AAO Sy150 15% par magnétométrie SQUID à 300K a) cycles d'hystérésis magnétiques bruts, b) cycles d'hystérésis magnétiques normalisés.

L'oxydation des NFs s'accompagne de la diminution de l'aimantation à saturation M_S d'un rapport 3.8 similaire aux évolutions relevées dans le

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

cadre d'oxydations dans BTO⁷⁰⁰/AAO et d'une augmentation du champ coercitif H_c qui atteint une valeur de 1100 Oe. Cette valeur est en bonne adéquation avec les valeurs de la littérature pour des templates à géométrie équivalente (voir Tableau. 4.4) et témoigne d'une oxydation totale des NFs.

4.3.4 Etude de l'oxydation des nanofils CoFe₂ en CFO dans PZT⁷⁰⁰/AAO par Diffraction des Rayons X *in-situ*.

Les conditions des mesures (rampes de montée en température, atmosphère) sont identiques à l'étude *in-situ* de l'oxydation du CoFe₂ dans AAO menée par DRX (cf. 4.2.3). Compte tenu de l'utilisation d'un substrat d'alumine classique et d'une cathode Cu-Au (cf. discussion sur les optimisations 4.2.3), la Figure 4. 23 sélectionne deux zones d'intérêt pour lesquelles l'apparition de pics supplémentaires ne gêne pas l'exploitation des données.

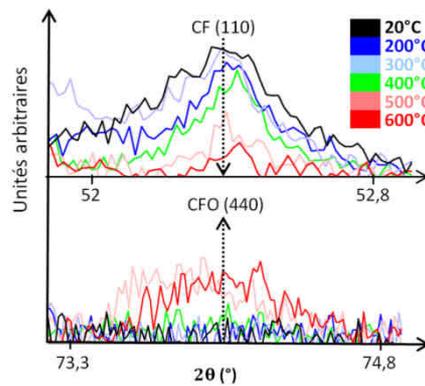


Figure. 4.23. Suivi de l'oxydation *in-situ* du CoFe₂ en CFO dans PZT⁷⁰⁰/AAO Sy150 35% par Diffraction des Rayons X.

Dans un premier temps, il est important de noter que la réponse relative aux NTs PZT⁷⁰⁰ est difficilement accessible par DRX (cf. Chapitre 3) du fait d'une quantité de matière faible comparativement aux NFs CoFe₂. Les deux zones sélectionnées correspondent aux domaines angulaires 51.8°-52.2° sur lequel nous suivons l'évolution de la raie 100 de l'alliage métallique CoFe₂ de départ [110] et le domaine 73.3°-74.9° pour la raie [440] du CFO. La disparition du pic [110] de l'alliage CoFe₂ est plus progressive que dans le cas d'une oxydation dans le template seul. En effet, le signal est encore légèrement visible pour une température de 500°C alors qu'il avait précédemment totalement disparu à 400°C (voir Figure. 4.13.). Le pic de diffraction du CFO [440] apparaît à partir de 500°C puis est maintenu à 600°C sans présenter de réelles modifications de d'intensité ou de largeur à mi-hauteur. D'après ces observations dont la fiabilité est discutable (un seul pic de diffraction, faiblesse du rapport signal/bruit), l'hypothèse d'une oxydation des NFs retardée d'une centaine de degrés dans un template

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

tapissé de PZT⁷⁰⁰ en comparaison avec son homologue AAO seul est plausible. Une interprétation possible de ce phénomène est associée à la diffusion des atomes de Co et de Fe dans l'alumine durant le processus d'oxydation dans AAO seule. En effet dans le cas où la formation d'interphases de type spinelle CoAl_2O_4 et FeAl_2O_4 (cf. 4.2.3) est énergétiquement favorisée par rapport à la phase CFO attendue (400°C contre 500°C), la consommation prématurée de l'alliage de départ dans le cadre d'une oxydation sans PZT⁷⁰⁰ en comparaison avec l'évolution progressive relevée prend ici tout son sens.

4.3.5 Etude du couplage magnétoélectrique des nanocables CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO

A partir des nombreux aspects encourageants mis en évidence au cours de l'étude du système optimisé CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO i) possibilité d'électrodéposer l'alliage CoFe_2 dans une membrane modifiée PZT⁷⁰⁰/AAO, ii) oxydation *in-situ* des NFs CoFe_2 protégée par la présence de l'écorce PZT⁷⁰⁰, iii) morphologie cœur-écorce généralement stable à l'intérieur et hors du template, iv) propriétés magnétiques du système oxydé cohérentes avec les données théoriques et la littérature et v) maintien probable des propriétés diélectriques de l'écorce (BTO⁷⁰⁰ et PZT⁷⁰⁰) (cf. 3.5.4), nous avons envisagé le développement de moyens de caractérisations des propriétés magnétoélectriques des systèmes cœur-écorces dans le template. Les mesures magnétiques constituant néanmoins notre principale force en comparaison avec les difficultés rencontrées pour caractériser les propriétés diélectriques des NTs, nous nous sommes focalisés sur des caractérisations de type électroaimantation (mesures de modifications des paramètres magnétiques statiques sous l'effet d'une perturbation électrique). Les outils proposés se déclinent en deux techniques. La première consiste à appliquer un champ électrique continu mais variable à travers l'échantillon en configuration condensateur pour mesurer les modifications des cycles d'hystérèses magnétiques $M = f(H)$ à température ambiante avec l'AGFM. La seconde est inspirée des travaux de Zheng et al.⁵⁰ qui ont mis en évidence un pseudo-couplage ME entre les deux constituants de leur système CFO-BTO épitaxié sur substrat rigide en observant une variation de quelques % de l'aimantation des nanopilliers de CFO sous faible champ magnétique à proximité de la température de Curie T°C de la matrice BTO. Il s'agit d'utiliser la capacité d'un SQUID à balayer une gamme de température conséquente (5K à 400K) sous champ magnétique afin de déceler de légères fluctuations de l'aimantation à saturation du cœur CFO⁶⁰⁰ à proximité de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique de l'écorce PZT⁷⁰⁰.

Campagne de tests sur l'AGFM

La mise en place de l'expérience a nécessité l'adaptation des cannes de mesures (probe) de l'appareillage afin d'établir les contacts électriques de part et d'autre des échantillons. Il fallait s'assurer que l'ajout

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

de fils conducteurs sur la sonde de mesure n'affectait pas la détection de la réponse magnétique par vibration et que l'injection d'un champ électrique statique ne créait pas d'interférences avec l'électronique de l'appareil. Une série de tests a été réalisée à partir du calibre magnétique fourni par le constructeur et s'est avérée positive. La mise en contact des fils conducteurs et l'échantillon est assurée par le dépôt d'électrodes d'Al circulaire de diamètre de 3 mm et d'épaisseur 1 μm par évaporation (voir Figure 4.24 (a)).

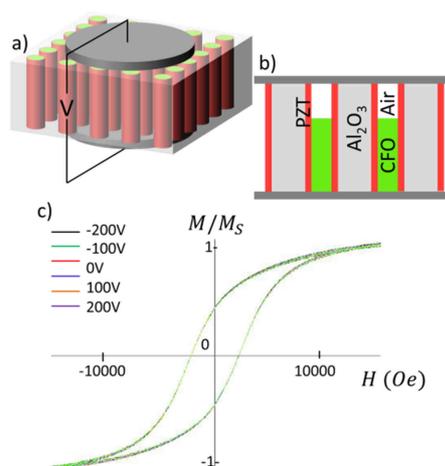


Figure. 4.24. a) Représentation schématique d'un l'échantillon cœur-écorce dans AAO en configuration condensateur, b) découpe d'un échantillon CFO-PZT dans AAO selon sa tranche, c) courbes d'hystérésis obtenus en fonction de la tension bias pour un échantillon CFO⁶⁰⁰/PZT⁷⁰⁰/AAO Sy100 15%.

Les fils conducteurs sont alors collés aux électrodes situées de part et d'autres de l'échantillon à l'aide de laque d'argent. La tension électrique est injectée à travers les électrodes par le biais d'un générateur de tension de type source-mètre DC Keithley 2400 pouvant atteindre 200V (soit 10 kV/cm pour des templates de 50 μm d'épaisseur). D'après les cycles d'hystérésis obtenus dans la littérature dont la fiabilité a déjà été discutée au chapitre 3 (cf. figure. 3.22), une tension de 10kV/cm est satisfaisante pour induire des variations de la polarisation dans la majorité des cas, et parfois même la saturer⁸². Les mesures des capacités et pertes diélectriques réalisées dans le cadre de l'étude systématique des propriétés diélectriques des NTs seuls (cf.3.5.4) nous ont enseigné que des échantillons géométriquement complexes présentant de nombreuses interfaces sont propices à la circulation de charges à l'origine de relaxations électroniques. Dans le cas d'un échantillon CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO, l'augmentation du nombre de défauts morphologiques et d'interfaces due à l'insertion d'une troisième phase CFO ne peut qu'accentuer la propagation de charges libres dans le matériau (Figure. 4.24 (b)). Au-delà de ces considérations purement géométriques, les ferrites de type CFO sont connues pour proposer une

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

faible résistivité électronique associée à des phénomènes de conduction par saut de polarons entre les cations métalliques stabilisés en sites octaédriques, ce qui augmente un peu plus le risque de propagation de charges libres. Enfin, ce risque est décuplé si l'oxydation n'est pas totale et que des résidus métalliques CoFe_2 conducteurs sont présents au sein des NFs.

Toutefois, une mesure typique de cycle d'hystérèse magnétique à température ambiante par AGFM sous perturbation électrique sur un échantillon $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ Sy100 15% est présentée Figure. 4.24 (c). Le champ magnétique appliqué est parallèle à l'axe de révolution des NFs. La composante CFO ne doit en aucun cas traverser l'épaisseur du template afin de ne sonder que la réponse magnétique des NFs internes en milieu confiné. La superposition des hystérèses est totale quelle que soit la tension appliquée. Ce résultat n'est malheureusement pas satisfaisant car aucune modification du cycle d'hystérèse magnétique n'est observée par la modification de la polarisation éventuelle des NTs. Toutefois, nous sommes capables d'injecter des tensions continues pouvant atteindre les 10kV/cm sans provoquer d'arcs électriques à l'intérieur de nos systèmes, et c'est de bon augure pour la suite du développement de cette technique propre à l'IMCN.

Campagne de mesure réalisée au SQUID

Cet outil permet de s'affranchir des problèmes de conduction relatifs à l'application d'un champ électrique à travers l'échantillon. De plus l'absence d'électrodes permet d'éviter la création de nouvelles interfaces. On ne peut plus parler de mesure d'électroaimantation car aucun champ électrique n'est injecté : le couplage élastique ME attendu est lié à la transition structurale de l'écorce PZT^{700} strictement amorcée par la température. La mise en évidence de variations éventuelles de la réponse magnétique du cœur CFO^{600} par des modifications structurales de l'écorce PZT^{700} est intéressante pour d'une part i) appuyer l'existence de cette transition structurale (et donc du caractère FE de l'écorce), et d'autre part ii) pour rendre compte de la capacité des interfaces du système cœur-écorce à modifier les propriétés magnétiques. L'échantillon est initialement refroidi en l'absence de champ magnétique jusqu'à des températures très inférieures à la température de transition de Curie ferroélectrique de la phase PZT (on atteindra typiquement 5K). Un champ magnétique saturant (équivalent à 2T) est ensuite injecté parallèlement à l'axe de révolution des NFs durant la remontée en température jusqu'à la température limite haute du SQUID (400K) selon une rampe lente de 1°C/min. Comme nous l'avions précédemment souligné lors de la sélection du domaine de température pour la réalisation des mesures diélectriques Cp-D (cf. 3.5.4), il est très difficile d'estimer et de cibler une température de Curie T_c dans le cas des NTs $\text{PZT}^{700}/\text{AAO}$. La T_c théorique d'un matériau PZT massif de composition morphotropique est de 600K, soit 200K au-dessus de la limite haute du SQUID, L'expérience est donc basée sur l'espoir d'une diminution drastique mais réaliste de la T_c des NTs $\text{PZT}^{700}/\text{AAO}$ en milieu confiné (voir discussion 3.5.1). Le choix de se positionner à l'aimantation à saturation M_s des NFs CFO^{600} dans $\text{PZT}^{700}/\text{AAO}$ est motivé par la garantie

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

d'une évolution plutôt linéaire du moment magnétique lors de la rampe en température lorsque l'on reste dans une gamme bien inférieure à la température de transition ferrimagnétique-paramagnétique de la ferrite ($T_{C\text{ CFO}} \geq 1000\text{K}$) (voir Figure. 4.25).

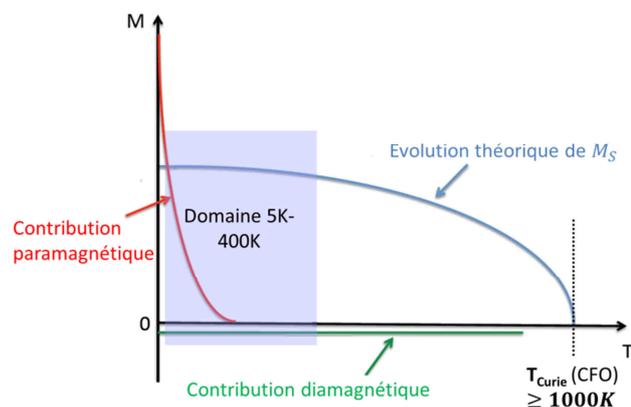


Figure. 4.25. Evolution en température schématique des différents constituants du système cœur-écorce complexe incluant la matrice AAO, les NTs PZT^{700} et le cœur CFO^{600} dont la température de Curie est élevée (autour de 1000K). La courbe bleue illustre l'évolution de l'aimantation à saturation M_s du cœur CFO, considérée comme plutôt linéaire dans le domaine 5K-400K de la présente étude. L'allure d'une éventuelle contribution paramagnétique (interfaces, présence du template) est symbolisée en rouge. C'est une contribution positive qui varie en $1/T$ (loi de Curie-Weiss) dont la norme augmente linéairement avec le champ magnétique appliqué. On s'attend à son annulation lorsque la température atteint la centaine de Kelvin. La courbe verte illustre la contribution éventuelle négative et constante d'une composante diamagnétique. Sa valeur augmente linéairement avec l'intensité du champ magnétique externe

Nous traitons l'évolution croisée de 3 échantillons issus d'un template identique Sy150 15% rempli dans des conditions d'électrodéposition similaires (NFs non-traversant) (Figure. 4.26). La courbe noire est une courbe référence et correspond à des NFs $\text{CFO}^{600}/\text{AAO}$ oxydés à l'intérieur du template seul tandis que les deux courbes colorées correspondent à deux échantillons $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ identiques mais issus d'un batch différent. Le moment magnétique à saturation diminue de manière drastique entre 5K et 70K pour les 3 échantillons sans distinction. Ce phénomène est associé à la contribution paramagnétique de l'échantillon à très basse température qui disparaît à 70K (assimilable à la courbe rouge sur la Figure. 4.25). L'évolution du moment est ensuite plutôt linéaire jusqu'à 400K en bonne adéquation avec le comportement théorique (courbe bleue sur la Figure. 4.25). Le décalage vertical des courbes est majoritairement tributaire de la quantité de matière magnétique sondée (surface d'échantillons disponibles très variables). Les encarts (b), (c) et (d) de la

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

Figure. 4.26 correspondent au grandissement des trois courbes sur un domaine de température allant de 200K et 400K.

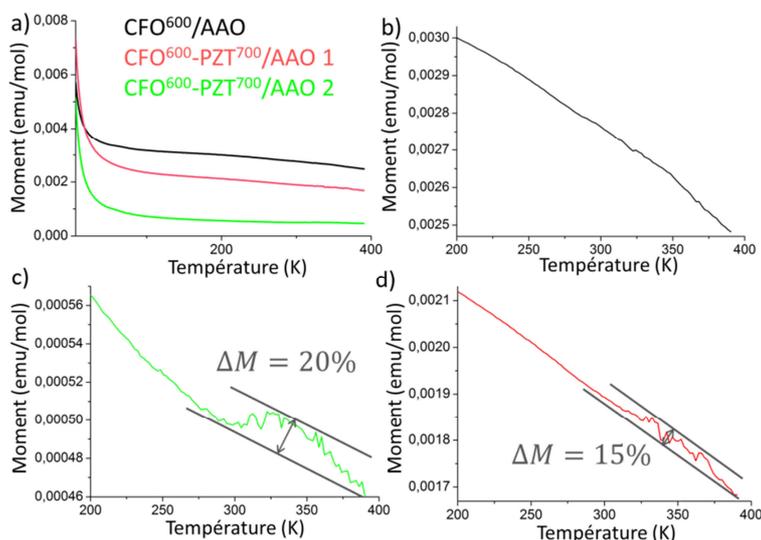


Figure. 4.26. Evolution comparative du moment magnétique à saturation sous champ constant de 2T en fonction de la température.

On met en évidence l'apparition d'une anomalie magnétique qui débute à une température de 300K et se termine autour des 400K dans le cas des deux échantillons CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO alors que rien ne se produit pour l'échantillon CFO⁶⁰⁰/AAO référence. Afin de quantifier ce phénomène, on s'inspire des travaux de Zheng⁵⁰ pour établir le paramètre ΔM relatif au rapport entre l'amplitude de la variation du moment magnétique de l'anomalie (symbolisé par les lignes parallèles) et la décroissance totale du moment dans la gamme de température 200K-400K. Nous obtenons des valeurs similaires (15% et 20%) dans le cas des deux échantillons CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰/AAO malgré des moments magnétiques macroscopiques éloignés, ce qui signifie que l'anomalie est reproductible d'un échantillon cœur-écorce à l'autre. Si l'anomalie observée est bien tributaire de la transition de phase ferroélectrique-cubique du PZT, cela signifie que T_C des NTs en milieu confiné est décalée de 300K vers l'ambiante en comparaison avec le matériau massif. Seule la poursuite du développement des systèmes cœur-écorces CFO-PZT et des outils de caractérisations complémentaires nous permettrons de confirmer ce phénomène et de l'attribuer à des effets de couplages ME indirects.

4.4 Premiers résultats sur le système CFO⁵⁰⁰- 3*PZT⁵⁰⁰

D'un point de vue matériau, la stratégie la plus efficace pour rendre le système cœur-écorce plus performant dans son ensemble réside dans la minimisation de la dégradation des constituants lors des divers traitements thermiques. Cela vaut pour les NTs PZT lors du recuit de cristallisation, mais aussi pour les NFs CFO lors de leur oxydation. C'est pourquoi l'élaboration d'une série d'échantillons optimisés a été abordée en fin de thèse. La température maximale fixée pour chacune des étapes de recuit est de 500°C (d'où la notation CFO⁵⁰⁰-PZT⁵⁰⁰). Nous intégrons également à cette étude certaines optimisations morphologiques des NTs introduites en conclusions et perspectives du chapitre précédent (cf. 3.6). Ainsi les systèmes étudiés seront issus de templates modifiés 3*PZT⁵⁰⁰/AAO (ajout de deux étapes d'imprégnation/recuits intermédiaires à 500°C). Nous avons déjà montré qu'il était possible de synthétiser des NTs seuls BTO et PZT à 500°C selon ces optimisations. L'objectif final de notre démarche est de prouver la bonne tenue des propriétés morphologiques et structurales des systèmes cœur-écorces CFO⁵⁰⁰-3*PZT⁵⁰⁰/AAO synthétisés à basse température. Les résultats préliminaires sont présentés ici.

4.4.1 Suivi de l'oxydation des NFs CoFe₂ en CFO à 500°C dans 3*PZT⁵⁰⁰/AAO par magnétométrie

Une première évaluation de l'oxydation du système CFO⁵⁰⁰-3*PZT⁵⁰⁰/AAO Sy150 15% par magnétométrie est réalisée à température ambiante (300K) sur l'AGFM sous champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des NFs. La Figure. 4.27 montre l'évolution de la réponse magnétique des réseaux de NFs dans 3*PZT⁵⁰⁰/AAO avant et après oxydation à 500°C pendant 24h sous air.

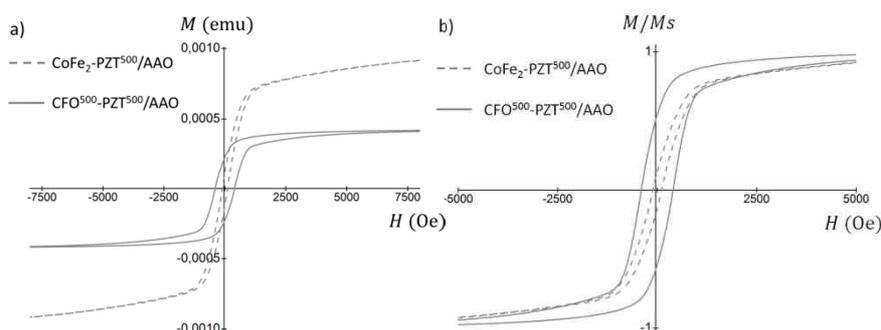


Figure. 4.27. Suivi de l'oxydation du CoFe₂ en CFO dans un template modifié 3* PZT⁵⁰⁰/AAO Sy150 15% par magnétométrie SQUID à 300K a) courbes d'hystérésis brutes, b) courbes d'hystérésis normalisées.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

Comme c'était le cas dans le cadre d'une oxydation à 600°C, la transformation des réseaux de NFs métalliques en ferrite CFO s'accompagne de la diminution de l'aimantation à saturation M_s . Toutefois le rapport de diminution est moindre (2.5 contre un rapport 3.8 dans le cas d'une oxydation à 600°C). Le champ coercitif H_C relevé atteint une valeur de 433 Oe (contre une valeur initiale de 1100 Oe dans le cadre d'une oxydation à 600°C). Cette valeur est donc nettement moins élevée que l'échantillon de référence CFO⁶⁰⁰-PZT⁶⁰⁰/AAO mais reste tout à fait acceptable compte tenu des valeurs relevées dans la littérature pour des systèmes CFO mesurés à température ambiante dans des membranes d'alumine (voir tableau 4.4).

4.4.2 Oxydation in-situ des NFs CoFe₂ en CFO dans 3*PZT⁵⁰⁰/AAO par Diffraction des Rayons X

Le système cœur-écorce est réalisé à partir d'une template modifié 3*PZT⁵⁰⁰/AAO Sy150 35% et rempli de NFs CoFe₂ en conséquence (5h équivalents à une charge de 10C) pour favoriser la réponse des différents constituants. Les conditions des mesures (rampes de chauffe, atmosphère) sont identiques aux études préliminaires de l'oxydation du CoFe₂ dans AAO et PZT⁷⁰⁰/AAO menées par DRX (cf. 4.2.3 et 4.3.4). La Figure. 4.28 présente l'ensemble des courbes de diffractions isothermes mesurées de 20°C jusqu'à la température limite de 500°C par paliers de 100°C.

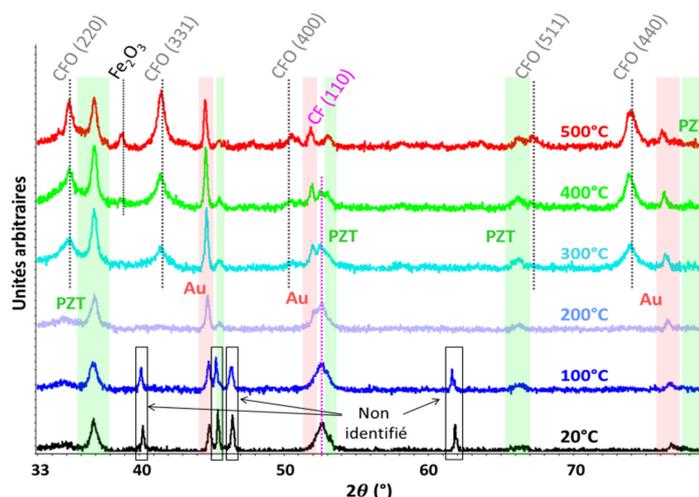


Figure. 4.28. Suivi de l'oxydation in-situ du CoFe₂ en CFO par Diffraction des Rayons X dans 3*PZT⁵⁰⁰/AAO Sy150 35%, électrodéposition 5h. Les zones surlignées de vert et rouge correspondent respectivement aux phases PZT et Au, tandis que l'oxydation (disparition du CoFe₂/apparition du CFO) des NFs est modélisée par les traits pointillés.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

La figure est complexe et livre beaucoup d'informations (de nombreux phénomènes non observés jusqu'alors apparaissent). Pour l'interpréter, intéressons-nous dans un premier temps aux zones surlignées par les couleurs verte et rouge.

L'ensemble de pics surligné en vert correspond à la signature inédite de la phase pérovskite PZT qui compose les NTs. Les NTs PZT⁵⁰⁰ triplement imprégnés sont plus épais du fait de la technique de multi-imprégnation, mais aussi grâce au recuit basse température limitant les phénomènes d'interdiffusion des espèces Pb, Zr et Ti dans l'alumine. Ainsi une part importante de matière qui compose les NTs reste intacte durant le traitement thermique et cristallise dans la phase attendue. Sa signature est présente tout au long de l'expérience et évolue légèrement à partir de 300°C. Cette évolution est visible sur la raie la plus intense du PZT (37.2°) dont la largeur à mi-hauteur diminue au profit d'une intensité grandissante. Ce comportement semble indiquer que les NTs préalablement stabilisés à 500°C durant 6h poursuivent leur croissance cristalline durant l'expérience qui met en jeu des temps importants (pour rappel, chaque isotherme est collectée pendant 4h). L'ensemble de pics de diffraction surlignés en rouge correspond à la signature de la cathode d'Au partiellement éliminée. Au regard de l'intensité des pics de l'Au relevée, on estime que le processus d'élimination sélective a quelque peu échoué. Tout comme la phase PZT, la cristallinité de l'Au résiduel évolue durant l'expérience, et l'intensité relative des pics de diffraction augmente avec la température. Enfin, on relève la présence de 4 pics non définis entre 20° et 200° (entourés d'un trait noir). Nous supposons qu'il s'agit d'espèces hydroxydes (Fe, Co, Au) déposées en surface des templates suite à l'étape de dissolution sélective de la cathode, qui s'oxydent à nouveau durant l'expérience au-delà de 100°C.

La raie 100 [110] du métal CoFe₂ de départ (52.4° pour une anticathode de Co) représentée en rose est épaulée par deux pics issus des phases PZT et Au. Toutefois, la contribution de chacune des phases est facilement discriminable. La disparition du pic [110] est progressive, comme nous l'avons montré dans le cadre de l'expérience d'oxydation dans PZT⁶⁰⁰. Ce phénomène est donc reproductible en présence d'une écorce PZT et se distingue du comportement observé dans le cadre d'une oxydation dans une template seul (voir Figure. 4.13 et 4.23). La formation de la phase spinelle CFO est visible dès 300°C ; il y a donc coexistence des phases métal et oxyde sur un domaine de température allant de 300°C à 400°C. L'intensité des pics CFO augmente avec la température tandis que la largeur à mi-hauteur diminue, synonyme d'une augmentation progressive de la cristallinité des NFs. Ce résultat différent de celui relatif à l'étude de l'oxydation dans PZT⁶⁰⁰ montre que l'oxydation des NFs dans une membrane AAO modifiée par l'imprégnation d'une écorce n'est donc pas nécessairement retardée comparativement à l'oxydation dans une membrane vierge. L'intensité relative des pics [220] (35.7°) et [440] (74.4°) relevée est supérieure aux intensités attendues pour un matériau massif. On aurait donc une orientation préférentielle de la phase CFO selon les plans [hk0] que l'on ne voyait pas précédemment. Le confinement induit par la présence de NTs 3*PZT⁵⁰⁰ plus épais pourrait donc jouer un rôle dans le processus d'oxydation.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

4.4.3 Morphologie des NCs $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}$ par microscopie électronique à balayage haute résolution

La Figure. 4. 29 est un florilège de clichés obtenus pour le système $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO Sy150 15\%}$ après dissolution du template en conditions douces (NaOH 1M 6 séquences). Les NTs PZT^{500} sont issus d'une triple imprégnation et les NFs CoFe_2 sont oxydés à 500°C pendant 24h. L'observation en parallèle de NCs $\text{CoFe}_2\text{-3*PZT}^{500}$ était initialement envisagée pour réaliser une étude morphologique comparative avant et après oxydation. Cependant la quasi-totalité de cœur métallique CoFe_2 interne aux NCs $\text{CoFe}_2\text{-PZT}^{500}$ fut dissoute par NaOH (phénomène déjà observé dans le cas de NFs CoFe_2/AAO cf.4.2.4). Néanmoins l'observation de NCs $\text{CFO}^{500}\text{-PZT}^{500}$ après oxydation signifie que la transformation métal-oxyde est efficace et consolide le système cœur-écorce (Figure. 4.29).

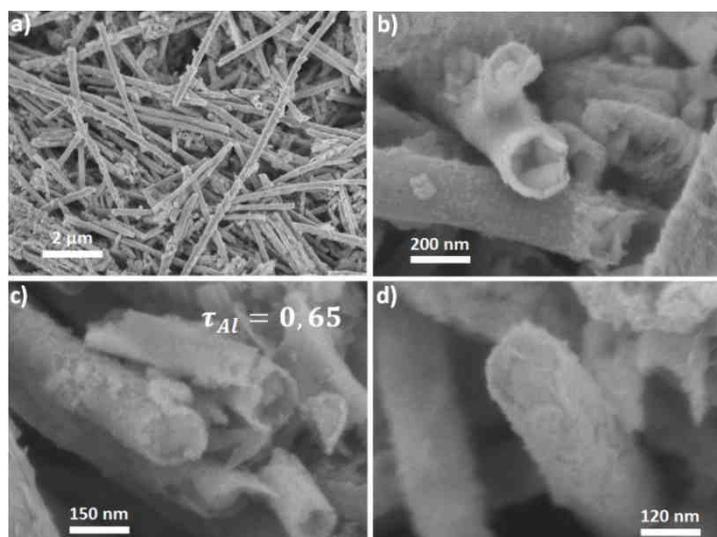


Figure. 4.29. Micrographies MEBHR de nanocables $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO Sy150 15\%}$, issus d'une triple imprégnation PZT, électrodéposition 2000s, à différents grossissements.

Notre attention est portée comme précédemment sur les zones rasant l'adhésif carbone entre les ilots de NCs afin d'accéder aux zones fracturées des objets sectionnés près de leur base. La grande majorité des objets récoltés possèdent la morphologie cœur-écorce attendue. Les τ_{Al} moyens relevés proches de 0.6 selon l'équation 3.15 sont beaucoup plus faibles que pour des NCs $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}$ (valeur moyenne de 4.5) mais sont supérieurs aux valeurs obtenues dans le cas de NTs PZT^{500} seuls dans des conditions de dissolutions similaires (voir Figure. 3.17). L'ajout du recuit d'oxydation à 500°C pour une durée relativement importante (24h) a donc une influence sur l'écorce PZT^{500} qui va légèrement interagir avec l'Al du template. Toutefois, ces valeurs sont rassurantes et prometteuses pour

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

l'avenir. D'un point de vue morphologique, des résidus d'interphase (surface granuleuse) semblent effectivement visibles sur la surface des nanocables (Figure. 4.29. b) et c)).

4.4.4 Observation morphologique et structurale approfondie des NCs CFO⁵⁰⁰-PZT⁵⁰⁰ par microscopie électronique à transmission.

Une analyse STEM-EDX est réalisée dans un premier temps après dissolution du template Sy150 15% en condition douces (NaOH 1M 4 séquences) et dispersions des résidus récoltés après grattage dans l'éthanol par sonification (Figure. 4.30 (a)(b)).

La comparaison des profils EDX obtenus à travers les zones riches en Pb, Ti, Zr et Co, Fe avec l'épaisseur totale projetée d'un NT selon la direction du faisceau d'électrons (éq 4.2 et 4.3) est conforme aux prédictions théoriques (cf. 4.1.2) et confirme la morphologie tubulaire de l'écorce 3*PZT⁵⁰⁰ représentée en rouge dont l'épaisseur est estimée à 10-15 nm (Figure. 4.30 (c)). Le profil chimique du cœur CFO⁵⁰⁰ représenté en vert présente un maximum dans la région creuse du NT. Son diamètre est estimé ici à 160 nm pour un diamètre total du nanocable cœur-écorce de 180 nm (légèrement supérieur au diamètre de pore théorique du template).

La contribution de l'Al (en bleu) est quasi-invisible pour une dissolution en conditions douces. Ce résultat confirme la diminution significative des phénomènes d'interdiffusion à 500°C en comparaison avec le système cœur-écorce CFO⁶⁰⁰-PZT⁷⁰⁰ isolé obtenu sur la Figure. 4.21. (e) et (f). Nous sommes alors en mesure de distinguer clairement la microstructure de l'écorce PZT⁵⁰⁰ de la structure du cœur CFO⁵⁰⁰ plein et plus contrasté (Figure. 4.30. (e)(f)(d)). L'écorce 3*PZT⁵⁰⁰ est constituée de 3 à 4 couches de grains de taille équivalente à 5nm pour former une épaisseur d'environ 15 à 20 nm. L'épaisseur plus importante de la zone centrale de l'édifice et la superposition de l'écorce et du cœur rendent les analyses difficiles et nous obligent à tempérer les conclusions qui en sont tirées. L'observation de la microstructure du fil de CFO⁵⁰⁰ se fera donc de manière indirecte. La présence de franges de Moiré (cf. Figure 4.30 (f)) traduit la superposition d'au moins deux zones cristallisées. Ces franges d'interférence s'étalant sur des distances voisines de 5 nm confirment la première estimation de la taille des particules primaires constituant les tubes de PZT⁵⁰⁰. La microstructure des NFs CFO⁵⁰⁰ présente donc des tailles de particules au moins égales à cette dernière valeur.

Enfin, les quelques figures de diffraction électroniques réalisés en direct au cours de l'observation de zones similaires à la micrographie de la Figure. 4.30. (d) mettent en évidence la superposition d'anneaux concentriques signatures de phases cristallisées très divisées (PZT⁵⁰⁰) avec des figures de diffractions plus intenses et organisées qui témoignent d'une nette texturation du cœur CFO⁵⁰⁰.

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

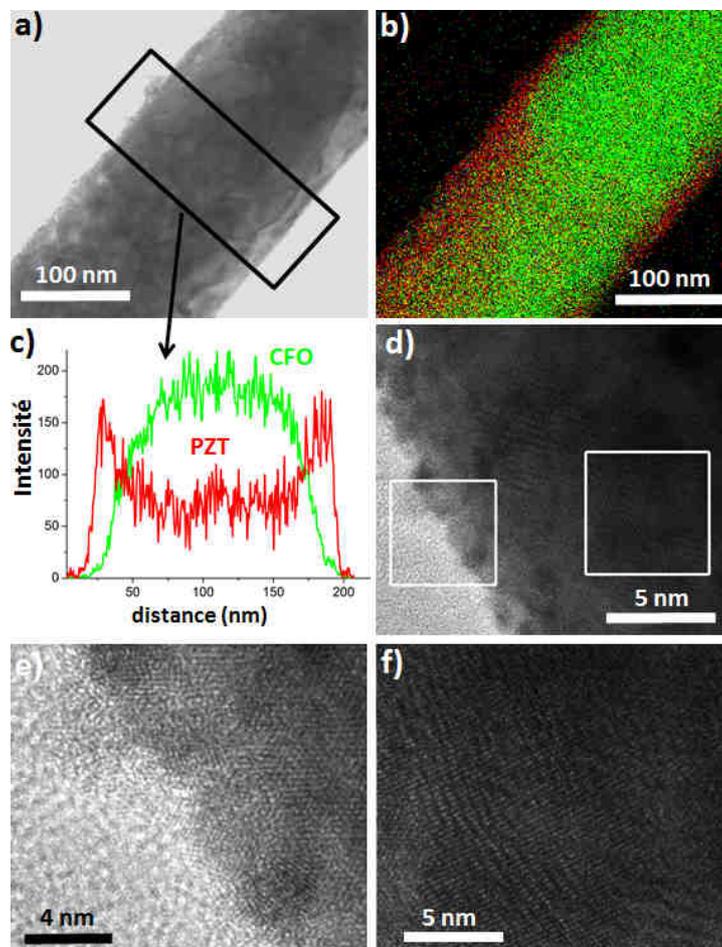


Figure. 4.30. a) Micrographie STEM-BF de NCs $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}$ après dissolution dans NaOH 1M (4 séquences) du template AAO Sy150 15% et dispersion dans EtOH, par sonification b) cartographie élémentaire de la zone avec Pb+Zr+Ti, Co+Fe et Al respectivement représentés en rouge, vert et bleu, l'absence d'Al témoigne de la diminution/disparition des phénomènes d'interdiffusion pour des traitements thermiques à 500°C c) profils EDX (Pb+Zr+Ti) et (Co+Fe) intégré dans la zone rectangulaire, d)e) et f) Micrographies MET Haute Résolution à différents grossissements des NCs $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}$.

4.5 Conclusions

Cette conclusion intermédiaire a pour but de proposer une synthèse des principales informations essayées durant ce chapitre. Nous avons dans un premier temps validé l'objectif principal de l'étude par la réalisation

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

de notre premier système cœur-écorce construit à partir de matériaux école Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO. La réalisation de ce système nous a permis de montrer que la transposition des techniques habituellement utilisées à l'IMCN pour la réalisation de NFs métalliques dans AAO vierge à des templates AAO modifiés par la présence d'une écorce diélectrique BTO fut un succès. Nous avons toutefois souligné que l'adaptation de certaines méthodes de préparation est nécessaire, en particulier l'étape d'évaporation de la cathode Cu-Au qui nécessite l'utilisation de supports métalliques spécifiquement conçus en raison de la non planéité et la fragilité des membranes modifiées BTO⁷⁰⁰/AAO lors de l'imprégnation et la cristallisation des nanotubes à 700°C.

Les observations microscopiques (MEBHR et MET) répétées sur différents échantillons Ni-BTO⁷⁰⁰ à l'intérieur et hors du template (après dissolution de l'alumine) nous a permis de démontrer la fiabilité et la reproductibilité de la synthèse de réseaux ordonnés de NCs/AAO dont la morphologie cœur-écorce peut être précisément caractérisée et contrôlée (diamètre du cœur de Ni, épaisseur de l'écorce de BTO). L'étude comparative des propriétés magnétiques des systèmes Ni-BTO⁷⁰⁰/AAO et Ni/AAO par la modification de la forme des cycles d'hystérésis magnétiques observée à 300K pour un champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des nanofils (SQUID) ou le déplacement des fréquences de résonance (RFM) en présence d'une écorce a permis de tirer des informations morphologiques fines qui viennent corroborer les résultats observés lors des caractérisations microscopiques.

La suite du chapitre concernait l'étude des systèmes cœur-écorce CFO-PZT/AAO à plus haute valeur ajoutée. Ces systèmes sont plus complexes en raison de l'utilisation de template modifiés par la présence de NTs PZT dont la synthèse est sensiblement plus critique que celle des NTs BTO. De plus ils nécessitent l'ajout d'une étape d'oxydation supplémentaire à haute température pour transformer l'alliage de départ CoFe₂ en spinelle CFO. Nous avons ainsi dans un premier temps transposé notre savoir-faire en termes d'électrodéposition monométallique (Ni) dans AAO à la co-réduction de NFs à base de l'alliage CoFe₂. Nous avons optimisé les conditions d'électrodéposition, en particulier l'utilisation d'une tension pulsée (et non plus continue) pour fabriquer des NFs de manière contrôlée et reproductible au sein des deux types de membranes AAO vierges et modifiées par la présence d'une écorce de PZT.

Les premiers essais d'oxydation des NFs CoFe₂ en CFO dans une gamme de température variant de 600°C à 700°C ont mis en évidence des phénomènes d'interdiffusion entre les espèces constituant les objets fonctionnels et le template, comme c'était précédemment le cas dans le cadre de la cristallisation de l'écorce diélectrique dans AAO. Nous avons donc approfondi l'étude des mécanismes et des conséquences des processus d'oxydation sur les propriétés morphologiques, structurales et physiques finales par différents suivis réalisés en magnétométrie (SQUID, AGFM), diffraction des rayons X (DRX) *in-situ* et microscopie (MEBHR, METHR). L'étude préliminaire de l'oxydation à 600°C des NFs CoFe₂ en CFO⁶⁰⁰ au sein de membranes vierges AAO a révélé la formation d'une interphase riche en Al située sur la partie externe des NFs CFO⁶⁰⁰ qui

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

souligne une croissance préférentiellement latérale des NFs durant l'oxydation (augmentation du diamètre des NFs malgré le confinement dû à la présence du template AAO). Ce phénomène dévie des modes de croissance verticaux orientés le long de l'axe des nanopores tels qu'ils ont pu être parfois rapportés dans la littérature. Il a été corrélé à l'action synergique de différents processus de diffusion (solubilité des atomes de Fe et Co dans Al_2O_3 à l'état solide, migrations atomique dans les lacunes d'oxygènes, effet Kirkendall).

Par opposition, nous avons clairement démontré que la direction de croissance des NFs CoFe_2 en CFO^{600} au sein de templates tapissés par une écorce $\text{BTO}^{700}/\text{AAO}$ dans un premier temps et $\text{PZT}^{600}/\text{AAO}$ dans un second n'est plus latérale mais redevient verticale. Ce résultat majeur indique que l'écorce diélectrique placée entre les NFs et le template joue le rôle d'une barrière de diffusion entre les espèces Co et Fe qui composent les NFs et l'alumine et protège les NFs pendant le recuit d'oxydation. Toutefois, cette protection est permise au détriment de la qualité de l'écorce diélectrique, dont la dégradation est accentuée par la poursuite des processus de diffusion des espèces Pb, Ti et Zr entamés lors du recuit de cristallisation (cf. Chapitre 3). Les systèmes optimisés $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ réalisés présentent néanmoins des morphologies cœur-écorce très satisfaisantes et comparables aux morphologies observées dans le cas de notre système école de référence Ni-BTO^{700} . De plus, les propriétés magnétiques mesurées sont cohérentes avec les valeurs de la littérature (dont le champ coercitif $H_c = 1100 \text{ Oe}$).

Ces échantillons ont fait l'objet de caractérisations plus poussées des propriétés magnétoélectriques, au moyen d'analyses indirectes de type électroaimantation qui mesurent la modification des paramètres magnétiques statiques sous l'effet d'une perturbation électrique. Nous avons ainsi observé de légères fluctuations de l'aimantation à saturation des NFs CFO à proximité de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique supposée de l'écorce PZT (300-400K) lors d'un balayage en température à 2T réalisé au SQUID. Ces résultats ont montré une bonne reproductibilité d'un échantillon $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ à l'autre.

Nous avons enfin montré en fin de chapitre que l'abaissement des températures de recuits i) de cristallisation et ii) d'oxydation à 500°C pour la synthèse de nouveaux échantillons $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO}$ à partir de NTs PZT^{500} triplement imprégnés permet d'améliorer sensiblement la qualité des objets cœur-écorce en comparaison avec les systèmes $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ ainsi que le système de référence $\text{Ni-BTO}^{700}/\text{AAO}$. Nous avons ainsi pour la première fois pu observer la réponse cristalline des NTs PZT^{500} lors de l'étude de l'oxydation in-situ réalisée par diffraction des rayons X. Nous avons aussi montré par microscopie électronique (METHR et MEBHR) que les morphologies cœur-écorces ne sont pas affectées structurellement par la diminution des températures de recuit. Au vu des faibles taux d'Al relevés, l'utilisation de basse température permet de minimiser significativement les phénomènes d'interdiffusion aux interfaces.

Les échantillons $\text{CFO}^{500}\text{-3*PZT}^{500}/\text{AAO}$ présentent toutefois des propriétés magnétiques légèrement en deçà des valeurs mesurées dans le cadre de l'étude du système $\text{CFO}^{600}\text{-PZT}^{700}/\text{AAO}$ (champ coercitif $H_c =$

CHAPITRE 4 : RESEAUX TRIDIMENSIONNELS DE NANOCABLES CŒUR-ECORCE DANS AAO

440 *Oe*) et nécessite une oxydation plus aboutie des NFs CoFe_2 en CFO. Il semble que l'augmentation des temps de recuits (de 12h à 24h en comparaison avec les 6h mises en jeu pour l'étude) couplée à l'utilisation d'une atmosphère riche en oxygène permettrait de retrouver des valeurs optimales sans risquer des phénomènes d'interdiffusion.

5 Hétérostructures magnétoélectriques alternatives de type (1-3)

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation succincte des stratégies et des principales problématiques associées à l'élaboration d'hétérostructures magnétoélectriques en films minces de type (1-3), dérivées des systèmes 1D obtenus au milieu des années 2000 par PLD (cf.1.3). L'entreprise d'une telle démarche parallèle est motivée par la valorisation des techniques appréhendées et optimisées tout au long de la thèse en ce qui concerne le volet cœur-écorce. Ainsi, nous proposons pour la première fois l'utilisation des templates nanoporeux d'alumine minces fabriqués à l'IMCN sur des substrats de Si (cf.2.1.3) pour synthétiser des réseaux ordonnés de NFs CFO par électrodéposition/oxydation. Ces NFs seront, recouverts par une matrice ferroélectrique soit à partir du protocole sol-gel présenté au chapitre 3 (PZT) soit à partir de dépôts physiques par pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquences (BSTO) réalisés à l'ICMCB (Figure. 5.1).

Le protocole de synthèse multi-étapes mis en jeu dans le cadre de ces stratégies implique en tout premier lieu la fabrication d'une membrane d'alumine nanoporeuse par anodisation d'un film mince d'aluminium déposé sur un substrat de Si par pulvérisation. Les techniques de fabrication ainsi que les divers mécanismes de contrôle morphologiques des membranes AAO supportées sur Si ont déjà été introduits et détaillés au chapitre 2 (cf. 2.1.3). Nous considérons cette étape préalable comme un acquis malgré le caractère déterminant de certains paramètres ajustables tels que P , D_p , L pour la réalisation des hétérosystèmes présentés.

L'électrodéposition des NFs CoFe_2 à l'intérieur des templates AAO/Si dont l'épaisseur est limitée à 1 ou 2 μm sera donc considérée comme la première étape du processus d'élaboration comme illustré sur la Figure. 5.1 (b). Une seconde étape d'oxydation des NFs CoFe_2 /AAO électrodéposés est nécessaire pour obtenir la phase magnétostrictive CFO (Figure. 5.1 (c)). Nous serons donc notamment confrontés à des phénomènes d'interdiffusion similaires à ceux discutés tout au long du manuscrit (Figure. 5.1. (c') et (e)). Toutefois, l'architecturation en couche mince offre plus de flexibilité en raison du faible volume des NFs électrodéposés dans AAO : des conditions d'oxydation plus douces suffiront pour transformer l'alliage de départ en CFO. De plus, la diminution drastique du rapport de forme des NFs permet d'assurer le maintien de l'orientation verticale des NFs après élimination de

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

la membrane d'alumine : il sera ainsi possible d'amorcer l'oxydation des NFs hors du template (cf. Figure. 5.1. (c'') et (e)) afin d'éviter les phénomènes d'interdiffusion. Nous proposons ainsi d'intégrer à cette partie l'étude comparative par microscopie (MEBHR) et magnétométrie (AGFM) du comportement des réseaux de NFs métalliques supportés sur Si lors de l'étape d'oxydation conduite à l'intérieur et à l'extérieur du template dans une gamme de température 500°C à 700°C similaire aux températures mises en jeu dans le cadre des systèmes cœur-écorce.

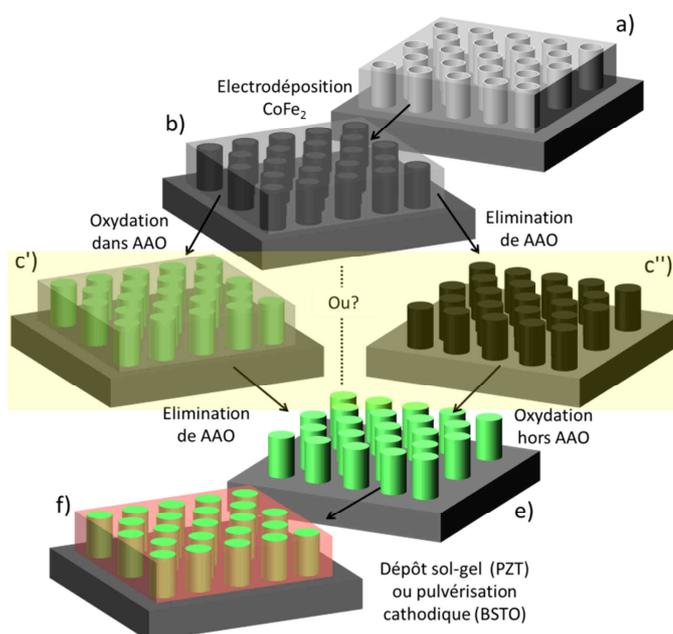


Figure. 5.1. Principe de synthèse du système alternatif sur couche mince supportée sur wafer Si de type (1-3). L'étape critique d'oxydation encadrée en jaune se décline en deux possibilités c') oxydation dans AAO suivie de l'élimination du template et c'') élimination préalable de AAO et oxydation.

Le protocole de synthèse s'achève par une étape de dépôt qui se décline en deux stratégies distinctes i) imprégnation par voie sol-gel liquide ou dépôt physique de la matrice ferroélectrique par pulvérisation cathodique (Figure. 5.1. (f)). Les problématiques liées à cette étape se distinguent selon le type de dépôt mais le challenge majeur est le même : insérer une matrice continue et cristallisée à l'intérieur de l'espace vide laissé par le template dissout, de manière à recouvrir les NFs CFO oxydés le plus intimement possible. Nous proposons d'étudier la morphologie des premières réalisations d'hétérostructures complètes à partir des deux types de dépôts de manière indépendante pour clôturer le manuscrit.

5.1 Electrodeposition des nanofils CoFe_2 dans AAO/Si

Les paramètres d'électrodeposition sont identiques aux conditions pré-établies dans le cas des systèmes cœur-écorce pour favoriser la formation de réseaux CoFe_2 métalliques stables mécaniquement et chimiquement (voir tableau. 5.1). Cette condition est indispensable pour favoriser le maintien vertical des NFs métalliques pour une oxydation réalisée après élimination de la membrane. L'utilisation de tensions faibles permet de limiter la taille des grains qui composent les NFs CoFe_2 dans l'optique d'améliorer la réactivité lors du recuit d'oxydation des NFs. Des faibles tensions sont également nécessaires pour assurer un contrôle optimal de la longueur des NFs à déposer à l'intérieur du template dont l'épaisseur est de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. En effet, les temps de dépôt mis en jeu ici sont très différents et varient typiquement entre quelques secondes et 500s, alors qu'il était parfois question de plusieurs heures dans le cadre de l'électrodeposition pulsée de CoFe_2 dans les membranes AAO tridimensionnelles.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	H_3BO_3 (g/L)	Pulse (V vs Ag/AgCl)	Pulse (ms)
27.8	28.1	10	-1.5 ; -0.5	20 ; 80

Tableau. 5.1. Paramètres d'électrodeposition pulsée de l'alliage CoFe_2

La longueur finale des nanofils est un paramètre géométrique très important pour la poursuite de la synthèse du système magnétoélectrique complet. En effet, à porosité constante, il sera plus difficile d'assurer l'infiltration de la matrice ferroélectrique lorsque la longueur des NFs augmente. Ainsi, l'électrodeposition de NFs très courts de longueur équivalente au diamètre (on parle de nanodots NDs) tels qu'illustrés sur la Figure. 5.2. (b) et (c) permettra un recouvrement optimal par la matrice FE au prix de la diminution du caractère 1D et du nombre d'interfaces FE/FM actives au sein du composite. Des longueurs de NFs plus importantes (comprises entre 300 nm et $1\ \mu\text{m}$) peuvent être obtenues en augmentant le temps de réduction. Elles permettent de réaliser des hétérosystèmes au caractère (1-3) plus marqué (voir Figure. 5.2.(d) et (e)) mais l'étape de recouvrement par la matrice FE devient plus complexe. On note que le phénomène de dépôt anormal du Fe détaillé au chapitre précédent persiste dans le cas de l'électrodeposition de NFs CoFe_2 dans AAO/Si, le rapport des concentrations initiales en précurseurs de Co et Fe est donc maintenu égal à 1.

Le protocole de dissolution du template mis en place pour les systèmes minces supportés diffère de celui établi pour les systèmes cœur-écorce en raison de moindres quantités d'alumine à dissoudre. Nous avons aussi montré précédemment que la répétition de longues séquences de dissolution 10 minutes dans NaOH conduisait à la destruction des NFs métalliques CoFe_2 , qu'il est indispensable d'éviter

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES
ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

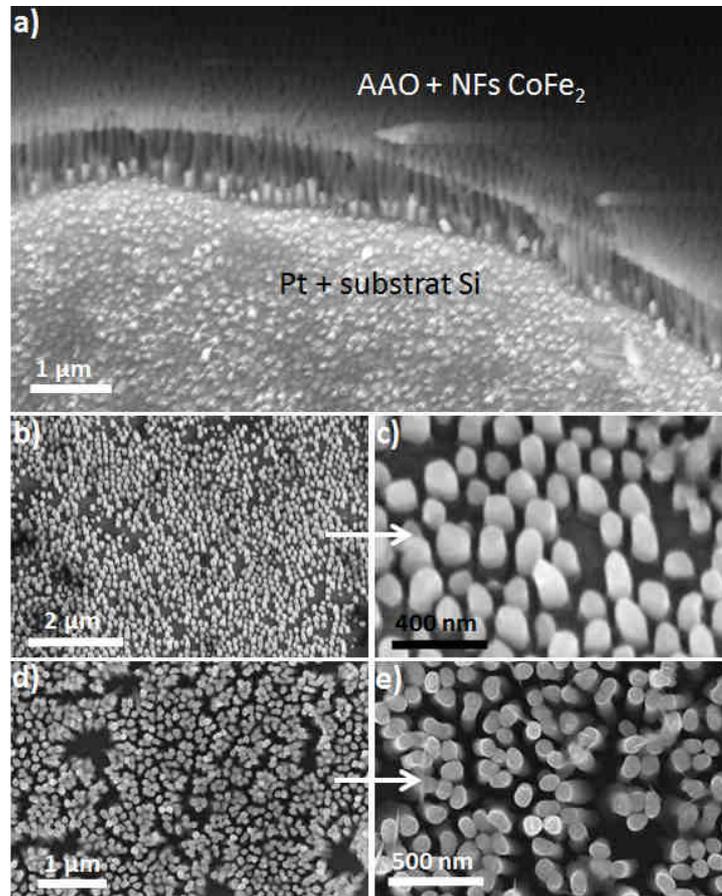


Figure. 5.2. Micrographies MEBHR a) Vue d'ensemble d'un échantillon $\text{CoFe}_2/\text{AAO}/\text{Si}$ dont la surface a été grattée pour révéler les NFs dans les nanopores de la membrane mince, b) et c) NFs CoFe_2 , électrodéposition 250s à différents grossissements après dissolution de la membrane dans NaOH 2M, d) et e) NFs CoFe_2 électrodéposition 600s à différents grossissements après dissolution de la membrane dans NaOH 2M.

Nous avons donc développé un protocole particulier adapté à la présence du support de Si durant lequel les échantillons supportés solides sont transvasés dans différents contenants (NaOH 2M/ H_2O) selon la séquence courte détaillée sur la Figure. 5.3.

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

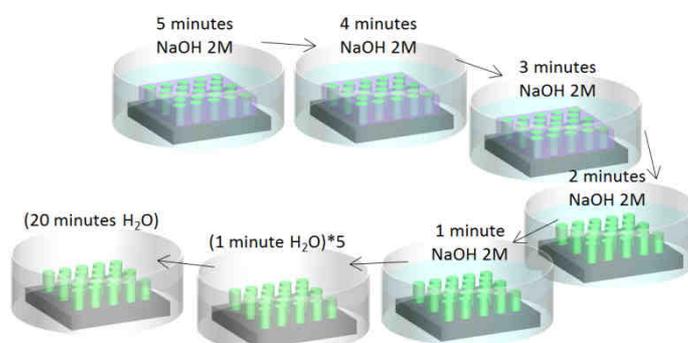


Figure. 5.3. Séquence complète de dissolution du template AAO (représenté en violet) supporté sur wafer Si (répétable 2 à 3 fois en fonction du type de recuit). Les échantillons supportés sont transvasés à l'aide de pinces métalliques d'un contenant à l'autre. Techniquement, les échantillons sont inclinés à l'intérieur du liquide à l'aide de cales pour favoriser l'élimination des espèces dissoutes. Une étape de séchage en étuve vient compléter la séquence après la dernière étape de lavage 20 minutes dans H_2O .

5.2 Oxydation des nanofils $CoFe_2$ supportés

5.2.1 Etude morphologique de l'oxydation des nanofils par MEBHR

Afin de comparer l'impact de l'oxydation des NFs $CoFe_2$ en CFO conduite à l'intérieur et à l'extérieur du template, nous présentons une étude préliminaire réalisée dans des conditions d'oxydation critiques ($700^\circ C$ pendant 10h). Les échantillons $CoFe_2/AAO/Si$ de départ sont issus d'un template initial de grandes dimensions ($16 \times 16 \text{ mm}^2$) à partir duquel l'étape d'électrodéposition conduite pendant 350s permet de remplir la quasi-totalité de la surface du template AAO/Si disponible. L'échantillon mère $CoFe_2/AAO/Si$ est ensuite découpé en 4 sous-échantillons carrés de surface équivalente ($4 \times 4 \text{ mm}^2$), i) le premier subira directement une séquence de dissolution dans NaOH 2M (micrographies Figure. 5.4. (a) et (b)), ii) le deuxième échantillon subira le traitement d'oxydation après dissolution de l'alumine (Figure. 5.4. (c) et (d)), ii) le troisième sera oxydé à l'intérieur du template avant de dissoudre l'alumine (Figure. 5.4. (e) et (f)). Les images obtenues dans le cas de l'échantillon i) nous ont permis d'estimer la densité des NFs (proche de 50%) et la longueur initiale des NFs (300nm), Les données morphologiques et chimiques (τ_{Al} moyen calculé à partir de l'équation. 4.5.) relevées sur chacun des échantillons sont compilés dans le tableau. 5.2.

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES
ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

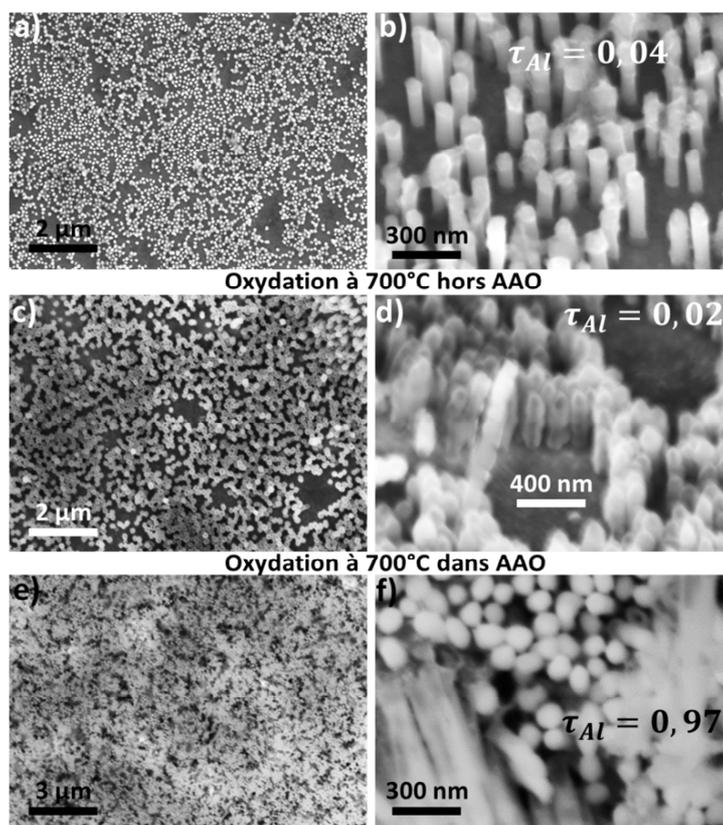


Figure. 5.4. Micrographies MEBHR a) et b) CoFe₂/Si, électrodéposition 350s après dissolution du template sous NaOH 2M (1 séquence Figure. 5.3) à différents grossissements, c) et d) CFO⁷⁰⁰/Si issu d'une oxydation après dissolution préalable du template AAO sous NaOH 2M (1 séquence) et e) et f) CFO⁷⁰⁰/Si issu d'une oxydation dans le template, dissout à terme sous NaOH 2M (2 séquences).

L'oxydation de NFs à l'extérieur du template s'accompagne à la fois d'une augmentation du diamètre des NFs (de 100 nm à 140 nm) ainsi que de l'augmentation de la longueur (300 nm à 400 nm). L'observation d'une expansion volumique est plutôt logique compte tenu des valeurs théoriques mesurées lors de l'oxydation CoFe₂ en CFO pour un matériau massif (pour rappel expansion volumique de 2.1 (cf. 4.2.4)). Les NFs métalliques maintenus à la verticale sur le substrat après l'élimination de la membrane ne sont plus confinés dans un moule et leur croissance n'est plus contrainte pendant le traitement thermique. L'expansion volumique observée est ainsi isotrope (à la fois verticale et latérale). Malgré tout, la croissance latérale semble favorisée comparativement à la croissance verticale, en raison de l'action non négligeable de la gravité. L'oxydation hors template conduira

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

donc à une diminution du rapport de forme des NFs et donc à la diminution de caractère 1D.

	Longueur NFs	Diamètre NFs	τ_{Al} moyen
CoFe ₂	300 nm	100 nm	0.04
CFO hors AAO	400 nm	140 nm	0.02
CFO dans AAO	800 nm	140 nm	0.97

Tableau. 5.2. Données morphologiques et chimiques tirées de l'observation par microscopie présentée sur la Figure. 5.4.

L'oxydation des NFs à l'intérieur du template s'accompagne d'une augmentation du diamètre similaire à celle observée lors de l'oxydation hors du template (de 100 nm à 140 nm) et d'une augmentation beaucoup plus prononcée de la longueur des NFs (de 300 nm à 800 nm). On assiste donc à une expansion volumique préférentiellement guidée par les pores du template, dont le rapport d'expansion est bien supérieur aux valeurs théoriques attendues. Le taux d'aluminium relevé selon l'équation 4.5 et équivalent à 0.97 signifie que les objets sondés sont constitués à 50% d'Al et à 50% d'atomes de Fe et Co. L'expansion volumique mesurée est donc surestimée en raison de la présence d'Al liée à l'apparition de nouveaux phénomènes d'interdiffusion à l'interface des NFs avec le template AAO/Si. La présence d'une interphase explique en particulier l'augmentation de diamètre des NFs malgré leur confinement dans le template. Dans la pratique, nous utiliserons des températures d'oxydations maximales de 600°C pour des temps variant entre 6h et 24h afin de minimiser ces phénomènes d'interdiffusion. Ainsi une oxydation dans NFs réalisée dans le template s'accompagnera essentiellement d'une augmentation de la longueur des NFs le long de l'axe des nanopores responsable de l'augmentation du rapport de forme du réseau CFO.

Ces modifications morphologiques dont la direction varie en fonction du milieu dans lequel le recuit d'oxydation s'opère auront un impact direct sur les étapes de synthèses ultérieures (dépôt de la matrice FE par sol-gel ou pulvérisation). En effet la croissance latérale des NFs implique la diminution de l'espace disponible entre les NFs (augmentation de la densité) de même que l'augmentation de la longueur des NFs jouera un rôle important lors de l'insertion de la matrice (effet de bords, effets d'ombres). Il sera donc primordial d'anticiper toute modification morphologique due à l'étape d'oxydation au moment de la fabrication du template et de l'électrodéposition des NFs métalliques CoFe₂/AAO/Si afin de maintenir une densité, un diamètre et une longueur de NFs acceptables.

5.2.2 Etude de l'oxydation des nanofils par magnétométrie

L'AGFM se révèle efficace pour suivre l'évolution de l'oxydation des NFs supportés CoFe₂/AAO/Si à 600°C pendant 12h. Les mesures présentées sur la Figure. 5.5 sont réalisées à température ambiante (300K) pour un champ magnétique parallèle à l'axe de révolution de NFs.

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES
ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

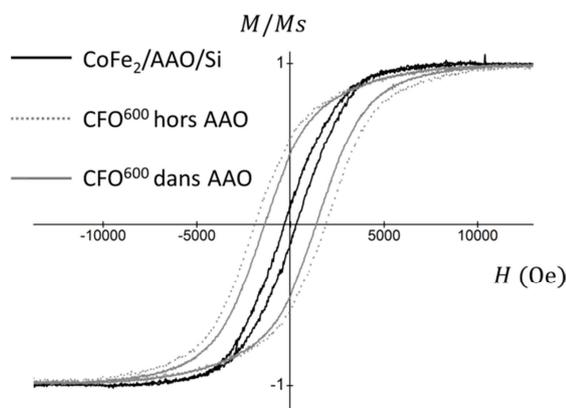


Figure. 5.5. Suivi de l'oxydation du CoFe_2 en CFO^{600} par magnétométrie à 300K pour un champ magnétique parallèle à l'axe de révolution des nanofils, électrodéposition 300s dans un template AAO/Si $16 \times 16 \text{mm}^2$. Trois échantillons correspondant chacun à une surface de $4 \times 4 \text{mm}^2$ ont été mesurés. La courbe pleine noire correspond à la réponse magnétique normalisée des NFs métalliques $\text{CoFe}_2/\text{AAO}/\text{Si}$ initiaux, la courbe pointillée grise correspond à la réponse normalisée de l'échantillon initial oxydé à 600°C 12h après dissolution du template sous NaOH 2M. La courbe pleine grise correspond à la réponse magnétique normalisée d'une partie de l'échantillon initial oxydé à 600°C 12h à l'intérieur du template AAO.

Nous observons globalement l'augmentation considérable du champ coercitif H_c signature déjà obtenue lors de l'oxydation des NFs dans les membranes tridimensionnelles du volet cœur-écorce. Toutefois, dans le cas présent, les valeurs obtenues sont sensiblement supérieures quel que soit le type d'oxydation. Une oxydation à l'intérieur du template AAO/Si (courbe pleine grise) conduit à un champ coercitif de 1375 Oe alors qu'une oxydation sans template (courbe pointillée grise) révèle des valeurs supérieures à 1900 Oe (pour un champ coercitif initial de 330 Oe). Les mécanismes d'oxydation dans les membranes minces sont certainement facilités en raison du faible volume de matière à transformer et du diamètre des pores initial (100nm) sensiblement inférieur au D_p des membranes AAO Synkera. Les valeurs de H_c moindres obtenues lors du recuit dans le template AAO peuvent s'expliquer par la diffusion de l'Al dans les NFs CFO, responsable de la formation d'un système de type cœur-écorce CFO-FAO ou CFO-CAO (cf. 4.2.4).

5.3 Dépôt sol-gel de $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ sur $\text{CFO}^{600}/\text{Si}$

Le recouvrement en voie liquide des NFs $\text{CFO}^{600}/\text{Si}$ par la matrice PZT présente l'avantage de faciliter l'imprégnation des espaces inter-nanofils les plus restreints, quelle que soit la longueur finale des NFs orientés verticalement sur le substrat. L'utilisation de sols PZT à concentration diluée accroît le pouvoir infiltrant et pénétrant du liquide dans l'espace disponible. La présence du support Si solide est un atout car il permet de déposer le liquide précurseur sans nécessiter de préparation supplémentaire de l'échantillon, tel qu'illustré sur la Figure. 5.6.

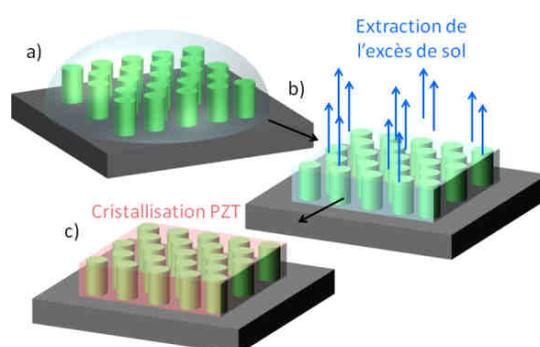


Figure. 5.6. Mécanisme de dépôt de la matrice PZT par voie sol-gel, a) dépôt d'un excès de sol sur la totalité de la surface disponible à l'aide d'une pipette pasteur, b) absorption de l'excès de liquide à l'aide de papier absorbant, le liquide infiltré entre les NFs est maintenu par capillarité et c) gélification et cristallisation de la pérovskite PZT à haute température.

Quelques microlitres de sol précurseur PZT (cf. 3.3.1) sont prélevés à l'aide d'une pipette pasteur et sont déposés sur la surface du wafer Si de manière à mouiller la surface disponible (Figure. 5.6. (a)). Très rapidement et avant que la viscosité du sol n'ait le temps d'évoluer, l'excès de sol est absorbé à l'aide d'une feuille de papier de laboratoire. La feuille est disposée horizontalement sur la surface de l'échantillon sans pression afin de récupérer le maximum de liquide possible. Une quantité de liquide prédéterminée par la géométrie du réseau de NFs CFO (surface de la zone électrodéposée, densité et longueur des NFs) reste piégée dans l'espace inter-nanofils par l'action de phénomènes de capillarité (Figure. 5.6. (b)). La gélification et la cristallisation du sol initial conduite entre 500°C et 700°C permet en théorie d'obtenir un film mince continu dont l'épaisseur est plus ou moins ajustée à la hauteur des NFs initiaux. En réalité l'épaisseur du film dépend fortement de la qualité de l'étape d'absorption et la formation de l'oxyde implique de fortes contractions volumiques dues aux départs de solvants (Figure. 5.7).

Nous présentons les résultats obtenus lors des toutes premières réalisations du système alternatif $\text{PZT}^{600}\text{-CFO}^{600}/\text{Si}$ afin de souligner les

CHAPITRE 5 : HÉTÉROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

défauts qu'il sera nécessaire de corriger au cours des développements futurs. Nous observons clairement la non-continuité du film mince final sur les deux premières micrographies (Figure. 5.7. (a) et (b)) qui traduit la contraction volumique de la matrice pendant la cristallisation. Le film initial continu se subdivise en îlots relativement uniformes dont les extrémités se détachent littéralement du support Si recouvert de l'électrode Pt (Figure. 5.7. (c) et (d)). Par ce phénomène il est possible d'accéder à une vue transversale du nanocomposite.

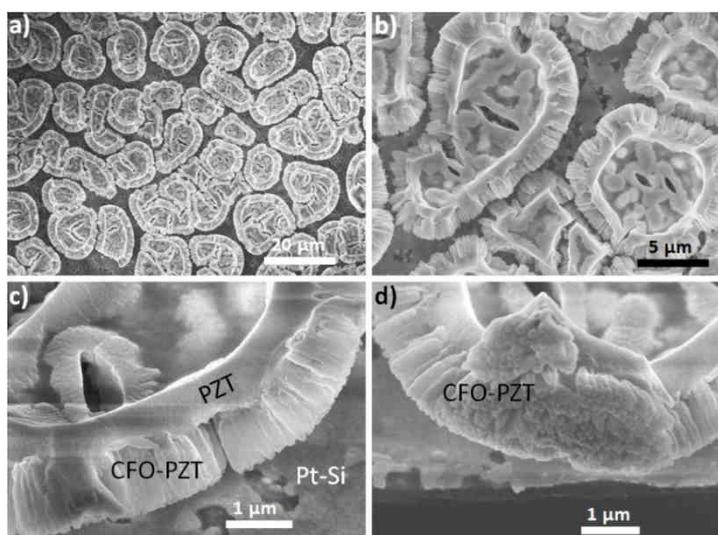


Figure. 5.7. Micrographies MEBHR à différents grossissements de la première hétérostructure alternative PZT^{600} - CFO^{600} /Si obtenue à partir de NFs $CoFe_2$ initiaux de 300 nm (électrodéposition 300s), oxydés dans AAO à $600^\circ C$ (longueur finale de 800nm) avant dissolution du template sous NaOH 2M. Le film PZT déposé par sol-gel est cristallisé à $600^\circ C$ pendant 6h.

Il est ainsi possible de distinguer deux zones caractéristiques, i) la zone appelée CFO-PZT épaisse de $1 \mu m$ est constituée de NFs CFO parfaitement encapsulés par la matrice PZT et ii) un excès de PZT seul surplombe le nanocomposite en raison d'une étape d'absorption de l'excès de sol non optimisée. Ce résultat est encourageant puisqu'il valide l'infiltration intime du sol dans l'espace disponible entre les NFs qui permet d'obtenir un matériau biphasé dense susceptible de développer un couplage ME. Toutefois, aucune caractérisation/mesure plus poussée n'a encore été envisagée en raison de la discontinuité du film composite qui empêche le dépôt d'électrodes métalliques. Dans ces conditions les court-circuits seraient inévitables.

Des optimisations ont été réalisées favoriser la continuité du film, en particulier l'addition d'une étape de dépôt sol-gel supplémentaire afin de combler l'espace vide et d'isoler la surface du substrat. La seconde couche se dépose préférentiellement sur les îlots déjà formés pour accroître la sur-épaisseur de la couche PZT déjà formée. Les développements futurs

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

devront principalement être orientés vers la modification des concentrations initiales du sol afin de diminuer les quantités relatives de solvants et vers une optimisation des paramètres de séchage, vieillissement, et cristallisation du gel qui prennent à nouveau tout leur sens dès lors que l'on s'éloigne du caractère confiné des nanopores du template AAO (cf. 3.1.3).

5.4 Pulvérisation cathodique de $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ sur $\text{CFO}^{600}/\text{Si}$

La synthèse alternative du système (1-3) à partir de la croissance d'une matrice FE par pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence met à profit l'expertise de l'ICMCB concernant la réalisation de films minces ferroélectriques par cette technique. La pulvérisation cathodique permet de déposer des matériaux en couches minces en transférant les atomes d'un matériau à déposer (la cible) vers un matériau support (le substrat). La technique consiste en un bombardement de la cible par des particules énergétiques (ions Ar^+ nés au sein d'un plasma). Les particules sont éjectées de la surface de la cible pour venir se condenser sur le substrat (Figure. 5.8).

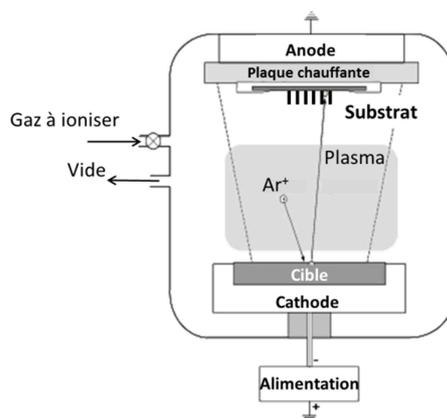
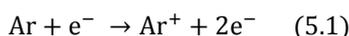


Figure. 5.8. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique. L'échantillon $\text{CFO}^{600}/\text{Si}$ est retourné pour faire vis-à-vis à la cible BSTO placée en opposition.

Un champ électrique induit par l'application d'une haute tension entre l'anode et la cathode situées de part et d'autre de l'enceinte va conduire à l'ionisation du gaz créant ainsi des ions Ar^+ selon l'équation :



Ces ions positifs sont alors attirés par la cathode et viennent pulvériser la surface de la cible. La cible BSTO utilisée pour l'étude étant isolante électriquement, il est impératif de neutraliser l'accumulation de

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

charges positive au niveau de sa surface qui court-circuiterait le processus. Le mode radiofréquence (RF) est alors introduit pour alterner la polarisation du champ électrique à une fréquence de 13.56 MHz. Les électrons du plasma dont la mobilité est supérieure aux ions Ar^+ peuvent ainsi neutraliser la surface de la cible. L'effet magnétron est utilisé pour favoriser l'ionisation de l'Ar à basse pression et ainsi améliorer la vitesse de dépôt : il permet de confiner les électrons du plasma au voisinage de la cathode augmentant ainsi la probabilité des collisions entre atomes d'Ar.

Généralement, les substrats utilisés pour la génération de films minces FE sont des wafer Si vierges. Des échantillons de NFs CFO supportés sur des wafer Si sont donc adaptés à ce type de dépôt. Néanmoins une étape préliminaire de découpe à la pointe diamant est nécessaire pour ajuster leur taille aux empreintes des portes échantillons. Cette étape de préparation critique doit être anticipée une fois les NFs électrodéposés car une découpe à la pointe diamant peut s'avérer destructrice pour des NFs exposés après élimination du template AAO. L'étape de dissolution du template d'alumine et l'oxydation des NFs seront donc strictement réalisés après découpe des wafers. Le porte substrat est ensuite disposé dans un sas puis installé dans l'enceinte dans laquelle on procède à une phase de pompage pour atteindre un vide d'environ 5.10^{-7} mbar. Les conditions expérimentales des dépôts de couches minces BSTO par pulvérisation cathodique utilisées durant la phase de développement sont présentées dans le Tableau. 5.3.

Puissance	75W
Température du substrat	650°C
Pression de l'enceinte	5 Pa
Distance cible/substrat	2 cm
Rapport O_2 /Ar	0.01
Vitesse de dépôt	80 nm/h

Tableau. 5.3. Paramètres classiques de pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence pour la réalisation de couches minces BSTO.

En pratique, la cible BSTO utilisée pour les dépôts n'est pas disposée en vis-à-vis du substrat comme schématisé sur la Figure. 5.8. On utilise deux cibles BSTO en configuration TFT (Target face Target) dont les surfaces pulvérisées sont perpendiculaires au substrat. Cette configuration permet de confiner le plasma entre les deux cibles et de ne placer le substrat qu'en périphérie de celui-ci. Cette stratégie a pour effet i) de réduire le bombardement du réseau de NFs par des particules de hautes énergies pouvant l'endommager et, ii) de réduire les flux de particules arrivant sur le substrat (réduction de la vitesse de dépôt) pour favoriser leur mobilité à proximité des zones critiques, mobilité nécessaire à la bonne infiltration des espèces pulvérisées à travers les NFs. La majorité des paramètres de dépôts tels que la puissance, la température du substrat, la pression de l'enceinte, la distance cible/substrat et le rapport Ar/O_2 sont tirés de l'expertise acquise à l'ICMCB en termes de dépôts BSTO à partir de cibles TFT. Ce compromis permet une bonne calibration de l'épaisseur des films déposés en jouant sur la variation des vitesses et des temps de dépôt. Nous

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

viserons typiquement une épaisseur de dépôt équivalente à la longueur des NFs oxydés déterminée par une observation préalable en microscopie. La Figure. 5.9 présente les résultats obtenus lors de la première réalisation du système alternatif BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si.

Le composite est élaboré à partir de NFs CFO⁶⁰⁰/Si oxydés dans AAO de longueur finale équivalente à 800 nm pour une longue durée de dépôt (20h). Cette durée a été testée en première approche afin de souligner les problématiques majeures associées à cette stratégie de synthèse.

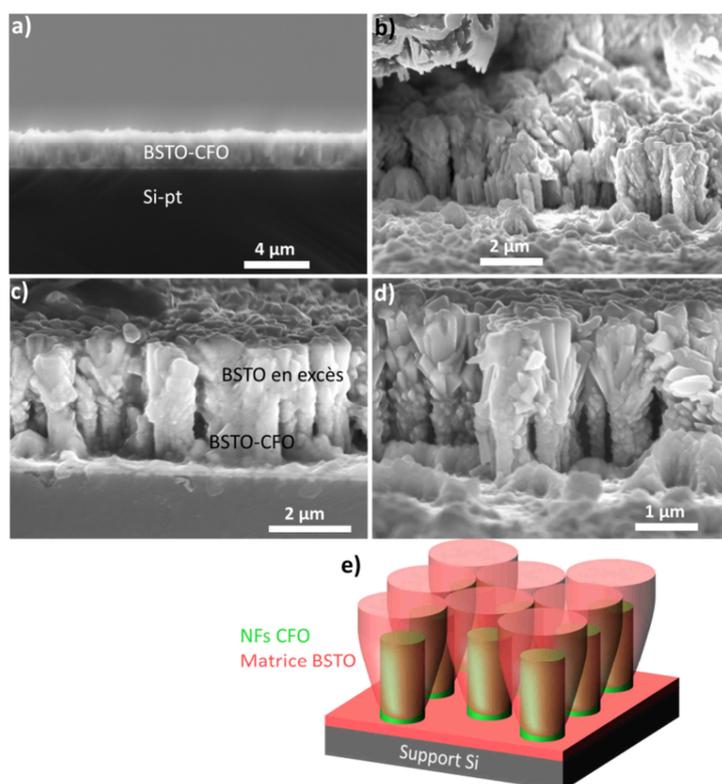


Figure. 5.9. a), b), c) et d) Micrographies MEBHR à différents grossissements de l'hétérostructure BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si obtenue à partir de NFs CoFe₂ initiaux de 300 nm (électrodéposition 300s), oxydés dans AAO à 600°C (longueur finale de 800 nm) avant dissolution du template sous NaOH 2M. Le film BSTO est déposé par pulvérisation cathodique TFT pendant 20h. e) représentation schématique de la morphologie i du film composite.

Le film obtenu est majoritairement continu et permettra la mesure ultérieure des propriétés diélectriques du système sans risquer de court-circuiter les électrodes supérieures et inférieures (Figure. 5.9. (a)). Un dépôt d'une durée de 20h conduit à un film dont l'épaisseur proche de 2 μm est très supérieure à la longueur initiale des NFs (800 nm). Une observation à plus fort grandissement permet de révéler la morphologie imparfaite du film

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

composite qui se subdivise en deux parties distinctes : i) les NFs CFO recouverts de BSTO se situent à proximité du substrat et s'étendent sur une épaisseur de 1 μm tandis que ii) un excès de BSTO dense et cristallisé d'une épaisseur équivalente vient surplomber le tout. D'une manière générale, l'infiltration de la matrice est plus difficile dans le cas d'un dépôt par pulvérisation comparativement au dépôt sol-gel. En effet, on distingue clairement la morphologie initiale des NFs CFO sur la Figure. 5.9. alors que les NFs sont noyés dans la matrice PZT sur la Figure. 5.7.

Ce résultat était prévisible compte tenu de l'état solide de la matière dans le cas d'une synthèse par pulvérisation qui conduit à des phénomènes inexistant à l'état liquide tels que par exemple les effets d'ombres exaltés par le caractère 1D des NFs. Ces essais préliminaires nous permettent toutefois de confirmer l'insertion de la matrice BSTO à travers les NFs (Figure. 5.9. (e)). Les particules BSTO se déposent préférentiellement sur la surface externe des NFs avant de croître sous forme de film mince colonnaire au-dessus de l'ensemble. Nous avons donc potentiellement créé des interfaces FE/FM, prérequis indispensable pour induire des phénomènes de couplage ME.

5.4.1 Mesure de coefficient magnétoélectrique préliminaire du système BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si

Le caractère continu de la surface supérieure du film mince BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si nous a motivés dans l'entreprise d'une première mesure directe du coefficient magnétoélectrique α_E en fin de thèse. Cette expérience préliminaire a été réalisée en collaboration avec une équipe de recherche spécialisée de l'Université néerlandophone de Louvain (Dr. Vera.Lazenka de la KULeuven). L'avantage majeur de cet échantillon en comparaison avec les systèmes classiques de type (1-3) provient de l'existence de la cathode métallique conductrice Pt (nécessaire à l'anodisation de l'Al et l'électrodéposition des NFs CoFe₂) qui permet d'effectuer un contact électrique direct au niveau de l'extrémité inférieure du film mince composite. L'échantillon en question est issu d'un second batch de synthèse par pulvérisation cathodique pour lequel le temps de dépôt est significativement abaissé (10h) afin d'ajuster l'épaisseur du film BSTO à la longueur des NFs CFO⁶⁰⁰/Si oxydés après élimination du template, et dont la longueur finale est proche de 800 nm (Figure. 5.10).

Une mesure de cycle d'hystérésis magnétique est effectuée dans un premier temps par le biais de l'AGFM à température ambiante pour contrôler la qualité de l'oxydation des NFs (Figure. 5.11. (a)). Le champ coercitif mesuré à 1700 Oe est équivalent aux premières valeurs obtenues dans le cadre d'une oxydation après élimination du template et indique une parfaite oxydation des NFs métalliques initiaux en ferrite CFO.

Le coefficient α_E est déterminé à partir d'un dispositif expérimental similaire à celui présenté lors de la première mesure de coefficient ME sur un système supporté dérivé des systèmes de type (1-3) (cf. 1.3.3). On mesure des variations de tension induite noté V_{ac} à température ambiante en

CHAPITRE 5 : HETEROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

fonction de deux champs magnétiques colinéaires et perpendiculaires à la surface du film composite. Le premier est continu H_{dc} et varie entre 0 et 6000 Oe tandis que le second est alternatif H_{ac} et fixé à 10 Oe pour une fréquence de 1 KHz^{185,186} tel que :

$$\alpha_E = \frac{\delta E}{\delta H} = \frac{1}{t} \times \frac{\delta V}{\delta H} = \frac{1}{t} \times \frac{V_{ac}}{H_{ac}} \quad (5.2)$$

où t correspond à l'épaisseur du film (de l'ordre de 2 μm d'après les observations MEBHR), H_{dc} est la composante continue du champ appliqué parallèlement à l'axe de révolution des NFs (ou perpendiculairement à la surface du film) et V_{ac} la tension alternative mesurée en réponse. Les deux champs magnétiques H_{dc} et H_{ac} sont respectivement générés par le biais d'un magnétomètre Quantum Design PPMS (pour Physical Property Measurement System) et d'un courant alternatif circulant dans une bobine en bronze (1290 spires de diamètre 18 nm).

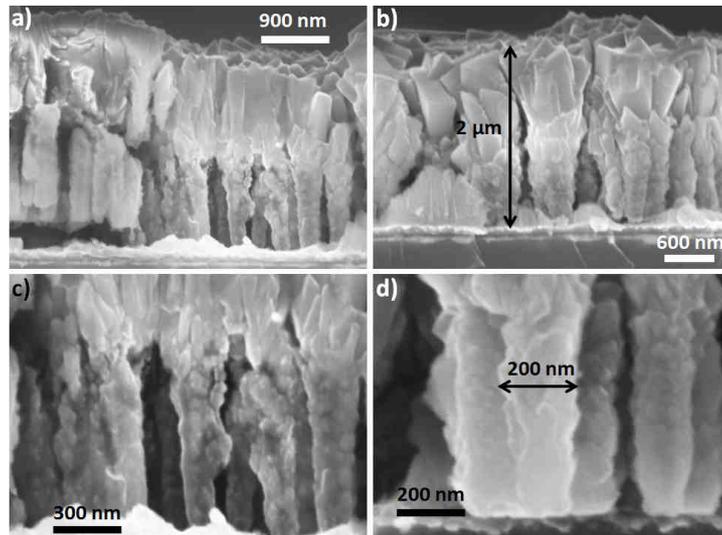


Figure. 5.10. Micrographies MEBHR à différents grossissements du second échantillon BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si obtenu à partir de NFs CoFe₂ oxydés à 600°C après élimination du template AAO sous NaOH 2M (longueur finale des NFs de 800 nm). Le film BSTO est déposé par pulvérisation cathodique TFT pendant 10h. e) représentation schématique de la morphologie i du film composite.

La Figure. 5.11. (c) et (d) trace l'évolution respective du coefficient magnétoélectrique calculé à partir de l'équation 5.2 en fonction de la température et de l'intensité du champ magnétique bias H_{dc} . Le coefficient magnétoélectrique mesuré à 52 mV/Oe.cm à 5K (Figure. 5.11. (c)) augmente linéairement jusqu'à atteindre sa valeur maximale équivalente à 80 mv/Oe.cm à température ambiante. En raison des rares données de

CHAPITRE 5 : HÉTÉROSTRUCTURES MAGNETOELECTRIQUES ALTERNATIVES DE TYPE (1-3)

comparaison existantes, il est difficile d'expliquer la dépendance linéaire et croissante de la tension induite en fonction de la température.

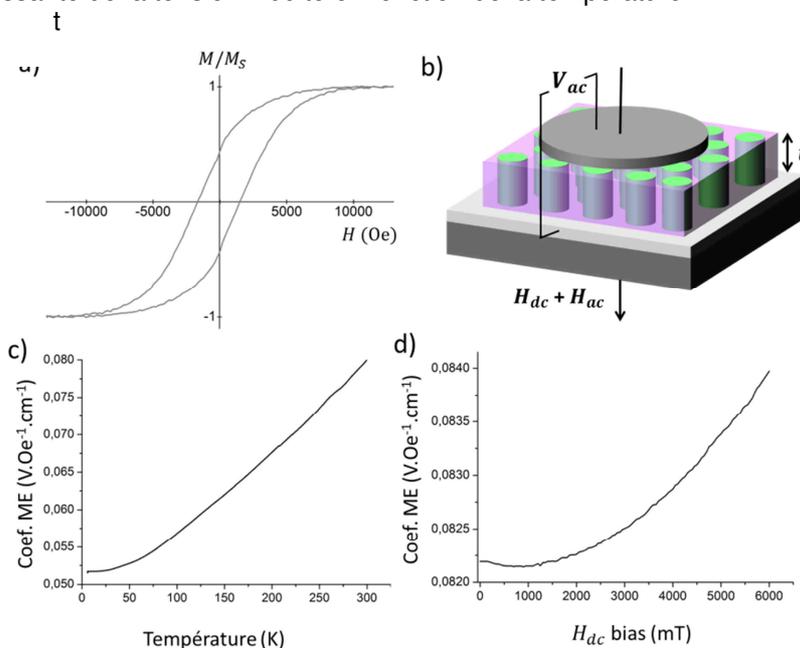


Figure. 5.11. a) Cycle d'hystérésis magnétique normalisé mesuré à 300K du système BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si après oxydation hors du template à 600°C pendant 6h, b) représentation schématique de l'hétérostructure alternative BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si en configuration condensateur pour la mesure du coefficient ME. L'électrode Pt (gris clair) déjà présente sert d'électrode inférieure c) évolution du coefficient ME en fonction de la température de l'échantillon BSTO-CFO⁶⁰⁰/Si et d) évolution du coefficient ME de l'échantillon en fonction de l'intensité du champ magnétique bias à 300K.

L'évolution de coefficient ME en fonction du champ magnétique est stable puisqu'il oscille entre 82 et 84 mV/Oe.cm entre 0 et 6000 mT. La fiabilité des résultats obtenus est consolidée par la mesure parallèle d'un système référence dont le coefficient magnétoélectrique est connu. Cette gamme de valeur de coefficient est très prometteuse et dépasse légèrement le coefficient magnétoélectrique α_E maximum rapporté pour le système de référence NFO-BTO/STO de 79 mV/Oe.cm. Nous pensons que l'accession à des valeurs de couplage ME encore supérieures est envisageable par l'amélioration de l'infiltration de la matrice à l'intérieur de l'espace inter-nanofils qui favorisera les phénomènes mécaniques présents aux interfaces.

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans une démarche d'exploration de nouveaux matériaux composites magnétoélectriques nanostructurés. Il s'attache plus précisément à l'étude des problématiques associées à la synthèse multi-étapes et à la caractérisation d'hétérostructures magnétique/diélectrique organisées à l'intérieur de membranes d'alumine nanoporeuses AAO. Ces hétérostructures 3D sont constituées de nanocables cœur-écorce unidimensionnels (cœur magnétique et écorce diélectrique) afin de favoriser les interfaces nécessaires au couplage magnétoélectrique indirect entre les deux propriétés. La synthèse multi-étapes des nanocables cœur-écorce/AAO nécessite i) une première étape d'imprégnation en voie liquide (sol-gel) de nanotubes diélectriques sur les parois internes des nanopores de la membrane AAO, suivie d'un recuit de cristallisation à haute température de la phase diélectrique et ii) une seconde étape d'électrodéposition de nanofils métalliques à l'intérieur des nanotubes, qui peut également être suivie d'un traitement thermique à haute température en fonction de la phase magnétique visée (métal ou oxyde).

Une revue complète des hétérostructures magnétoélectriques 1D établie au cours du premier chapitre a montré que cette recherche n'en est qu'à ces prémices. Seulement deux articles majeurs concernent la réalisation de systèmes magnétoélectriques cœur-écorce dans AAO par le biais des techniques citées ci-dessus et utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir le système NFO-PZT/AAO de Liu ⁸⁷ et le système Co-BTO de Narayanan ⁸⁸. D'une façon générale, l'état de l'art de ces systèmes nanostructurés montre que certains aspects critiques liés à l'utilisation des membranes d'alumine amorphes à des températures élevées (supérieures à 700°C) n'ont pas été approfondis bien que des modifications morphologiques liées à des processus de diffusion atomique aient déjà été mentionnées ^{89,90,91}.

Ce travail fut motivé par la réelle conviction que le développement de ces hétérostructures et leurs optimisations nécessitent un contrôle très précis des processus mis en jeu au cours des différentes étapes de leur élaboration. Ceci impose également l'utilisation de caractérisations adaptées à ces systèmes complexes. Nous avons privilégié dans le cadre de ce travail les techniques de microscopies électronique (MEB, MEBHR et MET) et les caractérisations magnétiques (RFM, SQUID, AGFM). L'aspect le plus critique concerne les différents traitements thermiques nécessaires à la réalisation des systèmes cœur-écorce. Il s'agit d'un point déterminant au regard de la qualité des interfaces magnétique/diélectrique, point clé pour

CONCLUSION GENERALE

l'optimisation des propriétés de ces matériaux. Nous avons donc porté une attention particulière aux problèmes d'interfaces tout au long de ces travaux de recherche.

Le second chapitre du manuscrit dédié aux réseaux de nanofils magnétiques dans AAO a permis d'introduire les techniques développées et utilisées à l'IMCN (UCL) pour la fabrication et la caractérisation des systèmes purement magnétiques autour desquels les systèmes cœur-écorce diélectrique/magnétique sont construits. Cette partie qui n'a pas vocation à présenter des résultats expérimentaux, présente le principe de fonctionnement des techniques de croissance électrochimiques utilisées pour la fabrication contrôlée i) des membranes nanoporeuses d'alumine AAO et ii) des réseaux de nanofils métalliques à l'intérieur des pores des membranes AAO. Nous avons souligné la fiabilité, la reproductibilité et la versatilité de ces techniques qui permettent de fabriquer des réseaux ordonnés de nanofils aux géométries variées dont les propriétés magnétiques complexes ont déjà fait l'objet d'études approfondies.

L'étape de modification du template par l'imprégnation par voie sol-gel et la cristallisation de nanotubes diélectriques dans AAO présentée dans le cadre du chapitre 3, a concentré une part très importante du travail accompli à l'ICMCB (UB1). Nous avons optimisé et valorisé un protocole de synthèse reproductible et transposable à deux matériaux : l'oxyde ferroélectrique BaTiO_3 (BTO) et la composition morphotropique $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ (PZT) piézoélectrique. Nous nous sommes attachés à décrire chaque étape clé du protocole de façon minutieuse et critique afin de proposer des interprétations permettant la compréhension des mécanismes mis en jeu. L'ensemble de cette étude a majoritairement contribué à mettre en évidence les limites inhérentes au protocole de synthèse par voie sol-gel pour préserver l'intégrité des nanotubes. Ainsi les conditions d'imprégnations et de séchage ont été améliorées et l'étape de cristallisation *in-situ* (dans le template) s'est avérée la plus critique au regard de la qualité finale des nanotubes (corrélations de données expérimentales issues d'analyse thermique (ATD/ATG) et de caractérisations morphologiques et structurales (MEB, MEBHR, MET) systématiques). Un recuit de cristallisation à 700°C généralement utilisé dans la littérature, conduit à l'apparition de phénomènes d'interdiffusion entre le template et les nanotubes. Ces phénomènes sont responsables de la formation d'interphases riches en Al localisées à la surface des nanotubes qui affectent leur cristallinité et ont un impact direct sur leurs propriétés physiques.

Du point de vue de la caractérisation, si les observations par microscopies électroniques se sont imposées comme indispensables dans le développement des nanotubes BTO et PZT, nous avons tout de même fait le choix de consacrer une partie non négligeable de ce chapitre au développement et à l'optimisation de mesures diélectriques capacitives en température. Notre objectif ambitieux était d'obtenir une signature macroscopique des propriétés ferroélectriques. Les premiers résultats sont encourageants (maintien potentiel des propriétés diélectriques des nanotubes) mais de nombreuses contributions extrinsèques à la réponse

CONCLUSION GENERALE

diélectrique, relatives à la densité importante d'interfaces au sein des systèmes complexes, limitent l'accès aux caractéristiques intrinsèques.

Nous avons élaboré des nanotubes BTO et PZT, cristallisés à 700°C, présentant les qualités morphologiques requises pour l'étape ultérieure d'électrodéposition du cœur métallique mais en identifiant rigoureusement les limites inhérentes à l'utilisation de cette température élevée. L'ensemble de l'étude a également permis de montrer que la diminution de la température de recuit de cristallisation de 700°C à 500°C contribue à améliorer significativement les caractéristiques morphologiques et structurales des nanotubes.

La réalisation d'un premier système cœur-écorce complet construit à partir de matériaux école Ni-BTO/AAO et ne nécessitant qu'une seule étape de transformation thermique (cristallisation des nanotubes BTO) a été validée dans le cadre du chapitre 4. Nous avons également validé la transposition des techniques habituellement utilisées à l'IMCN pour la réalisation de nanofils métalliques dans AAO vierge vers des templates AAO modifiés par la présence d'une écorce diélectrique BTO. Ceci a nécessité d'adapter certaines méthodes de préparation. Les observations microscopiques (MEBHR et MET) répétées sur différents échantillons Ni-BTO ont démontré la fiabilité et la reproductibilité de la synthèse de nanocables de morphologie contrôlée (diamètre du cœur de Ni, épaisseur de l'écorce de BTO). L'étude comparative des propriétés magnétiques des systèmes Ni-BTO/AAO et Ni/AAO permet d'obtenir des informations morphologiques fines qui viennent corroborer les caractéristiques observées lors des caractérisations microscopiques.

La synthèse d'un second système cœur-écorce CoFe_2O_4 .PZT/AAO à plus haute valeur ajoutée du point de vue du couplage magnétoélectrique aux interfaces a été largement étudiée. Elle nécessite deux traitements thermiques à haute température pour assurer i) la cristallisation des nanotubes PZT et ii) l'oxydation du métal intermédiaire CoFe_2 électrodéposé dans le but d'obtenir la spinelle CFO. Notre savoir-faire en terme d'électrodéposition monométallique (Ni) a été transposé vers la co-réduction électrochimique de nanofils à base de l'alliage CoFe_2 . L'étude préalable de l'oxydation au sein de membranes AAO vierges par magnétométrie (SQUID, AGFM), diffraction des rayons X (DRX) *in-situ* et microscopie (MEBHR, METHR) a permis de soulever le caractère critique de cette nouvelle étape d'oxydation *in-situ* par l'observation de phénomènes d'interdiffusion dans une gamme de température variant de 600°C à 700°C. Nous avons proposé différents mécanismes de diffusion (solubilité des atomes de Fe et Co dans Al_2O_3 à l'état solide, migrations atomique dans les lacunes d'oxygènes, effet Kirkendall) pour expliquer l'origine de l'interphase. Toutefois dans le cas de la fabrication de systèmes cœur-écorce, l'écorce diélectrique PZT située entre les NFs CoFe_2 et le template AAO joue le rôle d'une barrière de diffusion entre les espèces Co, Fe et l'alumine, limitant ainsi la formation d'une interphase entre les nanofils et l'alumine pendant le recuit d'oxydation. Cependant, ce second traitement thermique n'est pas sans effet sur l'interface PZT-AAO puisqu'il accentue les processus de diffusion déjà observés sur les systèmes sans fils magnétiques. La complexité de ce

CONCLUSION GENERALE

système cœur-écorce CFO-PZT/AAO souligne parfaitement le rôle clé du contrôle des interfaces au cours des étapes d'élaboration.

Ces systèmes ont fait l'objet de caractérisations plus poussées des propriétés magnétoélectriques au moyen d'analyses indirectes de type électroaimantation pour mesurer la modification des paramètres magnétiques statiques sous l'effet d'une perturbation électrique. Nous avons mis en évidence de légères fluctuations de l'aimantation à saturation des nanofils CFO à proximité de la température de transition ferroélectrique-paraélectrique supposée de l'écorce PZT. Ces résultats ont montré une bonne reproductibilité d'un échantillon à l'autre et plaident en faveur d'un éventuel couplage magnétoélectrique entre les deux constituants du composite cœur-écorce. Ces résultats doivent être confirmés.

La démarche visant l'abaissement global des températures des recuits à 500°C (recuits de cristallisation et d'oxydation) déjà initiée dans le cadre de l'optimisation des nanotubes seuls présente des perspectives très intéressantes dans le cas des systèmes cœur-écorce. En effet, les recuits basses températures n'affectent pas la morphologie des hétérostructures CFO-PZT/AAO mais contribuent à une diminution très significative des phénomènes d'interdiffusion. Ceci a été démontré par microscopie (MEBHR, MET) sur les systèmes CFO-PZT obtenus à 500°C.

Nous nous sommes finalement attachés à mettre en évidence à la fin du manuscrit, que l'expertise acquise tout au long de ce travail en matière de contrôle précis de chacune des étapes de fabrication (sol-gel et électrodéposition dans des membranes nanoporeuses d'alumine) permettait de viser l'élaboration de nouveaux systèmes composites magnétoélectriques en films minces supportés sur wafer de Si. Cette voie alternative a montré qu'il restait difficile de s'affranchir des phénomènes d'interdiffusion lorsque les nanofils sont oxydés à l'intérieur du template. Cependant elle présente l'avantage majeur d'être suffisamment versatile pour permettre une étape d'oxydation des nanofils magnétiques hors du template. Nous avons ainsi démontré la faisabilité de systèmes architecturés complexes supportées CFO-PZT/Si et CFO-BSTO/Si. Comparativement aux systèmes cœur-écorce, ces nouveaux matériaux sont prometteurs en terme de morphologie et optimisés du point de vue de la densité d'interfaces entre les phases ferroélectriques et ferromagnétiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift Für Phys.* **49**, 619–636 (1928).
2. Rontgen, W. C. Ueber die durch Bewegung eines im homogenen electrischen Felde befindlichen Dielectricums hergerufene electrodynamische Kraft. *Annu. Phys.* **35**, 264–270 (1888).
3. Curie, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. théorique appliquée* **3**, 393–415 (1894).
4. Debye, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen ber einen magneto-elektrischen Richteffekt. *Zeitschrift Phys.* **36**, 300–301 (1926).
5. Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Electrodynamics Of Continuous Media.* (1957).
6. Dzyaloshinski, I. E. K voprosu o magnitno-elektricheskom effekte v antiferromagnetikakh. *J. Exp. Theor. Phys.* **37**, 881–882 (1959).
7. Astrov, N. D. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Sov. Phys. JETP* **11**, 708–709 (1960).
8. Folen, V. J., Rado, G. T. & Stalder, E. W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr2O3. *Phys. Rev. Lett.* **11**, 607–608 (1961).
9. Schmid, H. Introduction to the proceedings of the second international conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2. *Ferroelectrics* **161**, 1–28 (1994).
10. Rivera, J. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite. *Ferroelectrics* **161**, 1994 (1994).
11. Rivera, J. A short review of the magnetoelectric effect and related experimental techniques on single phase (multi-) ferroics. *Eur. Phys. J. B* **71**, 299–313 (2009).
12. Prellier, W., Singh, M. P. & Murugavel, P. The single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film. *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 7753–7753 (2005).
13. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics (College. Park. Md.)* **2**, (2009).
14. Kleemann, W. & Vladimir, V. Multiferroic and Magnetoelectric Materials — Novel Developments and Perspectives. *Ieee Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **57**, 2228–2232 (2010).
15. Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, R123–R152 (2005).
16. Eerenstein, W., Mathur, N. D. & Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* **442**, 759–65 (2006).
17. Brown, W. F., Hornreich, R. M. & Shtrikman, S. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility. *Phys. Rev.* **168**, 574–577 (1968).
18. Hill, N. A. Why are there so few weeds? *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694–6709 (2000).
19. Schmid, H. Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434201 (2008).
20. Tellegen, B. D. H. The gyrator, a new electric network element. *Phillips Res. Reports* **3**, 81 – 101 (1948).
21. Van Suchtelen J. Product properties: a new application of composite materials. *Phillips Res. Rep* **27**, 28–37 (1972).
22. Martin, L. W. *et al.* Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 434220 (2008).
23. Nan, C.-W. Physics of inhomogeneous inorganic materials. *Prog. Mater. Sci.* **37**, 1–116 (1993).
24. Newnham, R. E., Skinner, D. P. & Cross, L. E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Mater. Res. Bull.* **13**, 525–536 (1978).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

25. Nan, C.-W., Bichurin, M. I., Dong, S., Viehland, D. & Srinivasan, G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
26. Ma, J., Hu, J., Li, Z. & Nan, C.-W. Recent Progress in Multiferroic magnetoelectric Composites ; from Bulk to Thin Films. *Adv. Mater.* **23**, 1062–1087 (2011).
27. Spaldin, N. & Fiebig, M. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science* **309**, 391–2 (2005).
28. Srinivasan, G. Magnetoelectric Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 153–178 (2010).
29. Van Run, A. M. J. G., Terrell, D. R. & Scholing, J. H. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. *J. Mater. Sci.* **9**, 1710–1714 (1974).
30. Islam, R. A. & Priya, S. ME response of cofired trilayer magnetoelectric composites with partial texturing. *J. Mater. Sci.* **44**, 5935–5938 (2009).
31. Islam, R. A., Ni, Y., Khachatryan, A. G. & Priya, S. Giant magnetoelectric effect in sintered multilayered composites structures. *J. Appl. Phys.* **104**, 044103 (2008).
32. Ryu, J., Priya, S., Uchino, K. & Kim, H. E. Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and Piezoelectric Material. *J. Electroceramics* **8**, 107–119 (2012).
33. Mori, K. & Wuttig, M. Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 100–101 (2002).
34. Ma, J., Shi, Z. & Nan, C. W. Magnetoelectric properties of composites of single Pb(Zr,Ti)O₃ rods and terfenol-D/epoxy with a single-period of 1-3-type structure. *Adv. Mater.* **19**, 2571–2573 (2007).
35. Dong, S., Zhai, J., Li, J. & Viehland, D. Near-ideal magnetoelectricity in high-permeability magnetostrictive/ piezofiber laminates with a (2-1) connectivity. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 1–4 (2006).
36. Fang, Z. *et al.* Enhancing the magnetoelectric response of Metglas/polyvinylidene fluoride laminates by exploiting the flux concentration effect. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 11–13 (2009).
37. Greve, H. *et al.* Low damping resonant magnetoelectric sensors. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152503 (2010).
38. Nan, C. W. *et al.* Large magnetoelectric response in multiferroic polymer-based composites. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **71**, 3–7 (2005).
39. Zhang, J. X. *et al.* The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0-3 nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **105**, 3–8 (2009).
40. Liu, R., Zhao, Y., Huang, R., Zhao, Y. & Zhou, H. Multiferroic ferrite/perovskite oxide core/shell nanostructures. *J. Mater. Chem.* **20**, 10665 (2010).
41. Weisheit, M. *et al.* Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science* **315**, 349–351 (2007).
42. Maruyama, T. *et al.* Large voltage-induced magnetic anisotropy change in a few atomic layers of iron. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 158–161 (2009).
43. Burton, J. D. & Tsymbal, E. Y. Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **80**, 174406 (2009).
44. Molegraaf, H. J. *a et al.* Magnetoelectric effects in complex oxides with competing ground states. *Adv. Mater.* **21**, 1–5 (2009).
45. Kim, Y. *et al.* Direct observation of ferroelectric field effect and vacancy-controlled screening at the BiFeO₃/La_xSr_{1-x}MnO₃. *Nat. Mater.* **13**, 1–7 (2014).
46. Chu, Y.-H. *et al.* Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.* **7**, 478–482 (2008).
47. Bá, H. *et al.* Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062502 (2006).
48. Wu, S. M. *et al.* Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nat. Mater.* **9**, 756–761 (2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

49. Yu, P. *et al.* Interface ferromagnetism and orbital reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1–5 (2010).
50. Zheng, H. *et al.* Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. *Science* **303**, 661–663 (2004).
51. Yang, Y., Gao, J., Li, J.-F. & Viehland, D. Magneto-Electro-Chemical Behavior of BaTiO₃-CoFe₂O₄ Self-Assembled Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **158**, K149 (2011).
52. Comes, R. *et al.* Directed Self-Assembly of Epitaxial CoFe₂O₄-BiFeO₃ Multiferroic Nanocomposites. *Nano Lett.* **12**, 2367–2373 (2012).
53. Sun, N. X. & Srinivasan, G. Voltage Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures and Devices. *World Sci.* **2**, 1240004 (2012).
54. Fetisov, Y. K. & Srinivasan, G. Electric field tuning characteristics of a ferrite-piezoelectric microwave resonator. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 143503 (2006).
55. Sun, N. X. & Srinivasan, G. Voltage Control of Magnetism in Multiferroic Heterostructures and Devices. *Philos. Trans. R. Chem. Soc.* **372**, 20120439 (2012).
56. Piraux, L. *et al.* Template Approach for Novel Magnetic-Ferroelectric Nanocomposites. *Appl. Phys. Express* **4**, 115001 (2011).
57. Yan, L. *et al.* Review of magnetoelectric perovskite-spinel self-assembled nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci.* **44**, 5080–5094 (2009).
58. Zheng, H. *et al.* Self-Assembled Growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. *Adv. Mater.* **18**, 2747–2752 (2006).
59. Li, J. *et al.* Self-assembled multiferroic nanostructures in the CoFe[sub 2]O[sub 4]-PbTiO[sub 3] system. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072909 (2005).
60. Zheng, H. *et al.* Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures. *Nano Lett.* **6**, 1401–1407 (2006).
61. Zavaliche, F., Zheng, H., Yang, S. Y. & Zhan, Q. Electric Field-Induced Magnetization Switching in Epitaxial Columnar Nanostructures. *Nano Lett.* **4**, 2–5 (2005).
62. Zhang, J. X. *et al.* Phase-field model for epitaxial ferroelectric and magnetic nanocomposite thin films. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 052909 (2007).
63. Deng, C., Zhang, Y., Ma, J., Lin, Y. & Nan, C.-W. Magnetoelectric effect in multiferroic heteroepitaxial BaTiO₃-NiFe₂O₄ composite thin films. *Acta Mater.* **56**, 405–412 (2008).
64. Bockstaller, M. R., Lapetnikov, Y., Margel, S. & Thomas, E. L. Size-selective organization of enthalpic compatibilized nanocrystals in ternary block copolymer/particle mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5276–5277 (2003).
65. Ren, S., Briber, R. M. & Wuttig, M. Diblock copolymer based self-assembled nanomagnetoelectric. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 17–20 (2008).
66. Gao, X. *et al.* High-density periodically ordered magnetic cobalt ferrite nanodot arrays by template-assisted pulsed laser deposition. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3450–3455 (2009).
67. Gao, X. *et al.* Microstructure and Properties of Well-Ordered multiferroic Pb(Zr,Ti)O₃/CoFe₂O₄ Nanocomposites. *ACS Nano* **4**, 1099–1107 (2010).
68. Zhang, C. L., Chen, W. Q., Xie, S. H., Yang, J. S. & Li, J. Y. The magnetoelectric effects in multiferroic composite nanofibers. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102907 (2009).
69. Xie, S. H. *et al.* Multiferroic CoFe[sub 2]O[sub 4]-Pb(Zr[sub 0.52]Ti[sub 0.48])O[sub 3] nanofibers by electrospinning. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062901 (2008).
70. Roh, K., Martin, D. C. & Lahann, J. Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. *Nat. Mater.* **4**, 759–763 (2005).
71. Bhaskar, S., Hitt, J., Chang, S. W. L. & Lahann, J. Multicompartmental microcylinders. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 4589–4593 (2009).
72. Fu, J. *et al.* Wire-in-tube structure fabricated by single capillary electrospinning via nanoscale Kirkendall effect: the case of nickel-zinc ferrite. *Nanoscale* **5**, 12551–12557 (2013).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

73. Yao, F., Xu, L., Lin, B. & Fu, G.-D. Preparation and applications of functional nanofibers based on the combination of electrospinning, controlled radical polymerization and 'Click Chemistry'. *Nanoscale* **2**, 1348–1357 (2010).
74. Shuhong Xie, Feiyue Ma, Yuanming Liu, J. L. Multiferroic CoFe₂O₄-Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ core-shell nanofibers and their magnetoelectric coupling. *Nanoscale* **3**, 3152–3158 (2011).
75. Zhu, Q. *et al.* Multiferroic CoFe₂O₄-BiFeO₃ core-shell nanofibers and their nanoscale magnetoelectric coupling. *J. Mater. Res.* **29**, 657–664 (2014).
76. Andrew, J. S., Starr, J. D. & Budi, M. a. K. Prospects for nanostructured multiferroic composite materials. *Scr. Mater.* **74**, 38–43 (2014).
77. Tian, Y. *et al.* Ultrahigh-density sub-10 nm nanowire array formation via surface-controlled phase separation. *Nano Lett.* **14**, 4328–33 (2014).
78. Bae, C. *et al.* Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications †. *Chem. Mater.* **20**, 756–767 (2008).
79. Steinhart, M., Wehrspohn, R. B., Gösele, U. & Wendorff, J. H. Nanotubes by template wetting: a modular assembly system. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1334–44 (2004).
80. Nourmohammadi, a., Bahrevar, M. a. & Hietschold, M. Template-based electrophoretic deposition of perovskite PZT nanotubes. *J. Alloys Compd.* **473**, 467–472 (2009).
81. Hasan, M., Jamal, M. & Razeeb, K. M. Coaxial NiO/Ni nanowire arrays for high performance pseudocapacitor applications. *Electrochim. Acta* **60**, 193–200 (2012).
82. Hua, Z. *et al.* Sol-gel template synthesis and characterization of magnetoelectric CoFe₂O₄/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* **107**, 541–546 (2008).
83. Hua, Z. H., Li, D. & Fu, H. Sol-gel template synthesis and characterization of magnetoelectric CoFe₂O₄/BaTiO₃ nanotubes. *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin.* **25**, 145–149 (2009).
84. Zhao, X. Z. & X.L, L. Preparation and characterization of multiferroic CoFe₂O₄/Bi_{0.97}Ce_{0.03}FeO₃ coaxial nanotubes. *Appl. Phys. A* **108**, 829–834 (2012).
85. Liu, X. *et al.* Preparation and properties of the CoFe₂O₄/Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ multiferroic composite coaxial nanotubes. *Mater. Lett.* **82**, 57–60 (2012).
86. Li, B., Wang, C. & Dou, G. Synthesis of multiferroic Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃-Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanotubes with one closed end using a template-assisted sol-gel process. *CrystEngComm* **15**, 2147–2156 (2013).
87. Liu, M. *et al.* Synthesis of ordered arrays of multiferroic NiFe[sub 2]O[sub 4]-Pb(Zr[sub 0.52]Ti[sub 0.48])O[sub 3] core-shell nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 152501 (2007).
88. Narayanan, T. N. *et al.* Hybrid multiferroic nanostructure with magnetic-dielectric coupling. *Nano Lett.* **12**, 3025–30 (2012).
89. Jin Kyu Han, Jongok kim, S. D. B. Incorporation of lead and titanium into a porous alumina membrane during Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ nanotube synthesis. *J. Appl. Phys.* **112**, 034106 (2012).
90. Qin, L. *et al.* The growth of ordered ZnAl₂O₄ nanostructures using AAO as a reactive template. *Mater. Lett.* **64**, 2685–2687 (2010).
91. Wang, F., Huang, H. & Yang, S. Synthesis of ceramic nanotubes using AAO templates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1387–1391 (2009).
92. Coey, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. *Cambridge Univ. Press* 1–18 (2010).
93. Guimaraes, A. P. *Principles of Nanomagnetism* ▶ (2009).
94. Buff, H. Ueber das elektrische Verhalten des Aluminiums. *Annu. Chem.* **3**, 265–284 (1857).
95. Bengough, G. D. & Stuart, J. M. Improved process of protecting surfaces of aluminum and aluminum alloys. *UK Pat.* (1923).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

96. Thompson, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **297**, 192–201 (1997).
97. Choudhari, K. S., Sudheendra, P. & Udayashankar, N. K. Fabrication and high-temperature structural characterization study of porous anodic alumina membranes. *J. Porous Mater.* **19**, 1053–1062 (2012).
98. Sousa, C. T. *et al.* Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications. *Applied Physics Reviews* **1**, (2014).
99. Diggle, J. W., Downie, T. C. & Goulding, C. W. Anodic oxide films on aluminum. *Chem. Rev.* **69**, 365–405 (1969).
100. Despić, a. R. A note on the effect of the electrolyte on the type of growth of anodic oxide on aluminium. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **191**, 417–423 (1985).
101. Konno, H., Obayashi, S. K., Takahashi, H. & Nagayama, M. The Hydration of Barrier Oxide Films on Aluminium and its inhibition by Chromate and Phosphate ions. *Corros. Sci.* **22**, 913–923 (1982).
102. Smith, A. W. Process for producing an Anodic Aluminium oxide Membrane. (1974).
103. Grüning, U., Lehmann, V., Ottow, S. & Busch, K. Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centered at 5 μm . *Appl. Phys. Lett.* **68**, 747–749 (1996).
104. MacAk, J. M., Sirotna, K. & Schmuki, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochim. Acta* **50**, 3679–3684 (2005).
105. Mátéfi-tempfli, S. in *Nanotechnology Science and Technology* 235–256 (2008).
106. Mátéfi-Tempfli, S. & Mátéfi-Tempfli, M. Vertically aligned nanowires on flexible silicone using a supported alumina template prepared by pulsed anodization. *Adv. Mater.* **21**, 4005–4010 (2009).
107. Ono, S., Ichinose, H. & Masuko, N. The high Resolution Observation of Porous Anodic Films formed on Aluminum in Phosphoric acid Solutions. **33**, 841–850 (1992).
108. Vrublevsky, I., Parkoun, V., Sokol, V. & Schreckenbach, J. Analysis of chemical dissolution of the barrier layer of porous oxide on aluminum thin films using a re-anodizing technique. *Applied Surface Science* **252**, 227–233 (2005).
109. Roa, J. J., Gastón-García, B., García-Lecina, E. & Müller, C. Mechanical properties at nanometric scale of alumina layers formed in sulphuric acid anodizing under burning conditions. *Ceram. Int.* **38**, 1627–1633 (2012).
110. Gamburg, Y. D. & Zangari, G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. (2011).
111. Fert, A. & Piraux, L. Magnetic nanowires. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 338–358 (1999).
112. Whitney, T. M., Searson, P. C., Jiang, J. S. & Chien, C. L. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. *Science* **261**, 1316–1319 (1993).
113. Furneaux, R.C., Rigby, W.R., Davidson, A. P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum. *Nature* **337**, 147–149 (1989).
114. Gerein, N. J. & Haber, J. a. Effect of ac electrodeposition conditions on the growth of high aspect ratio copper nanowires in porous aluminum oxide templates. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17372–17385 (2005).
115. Schlörb, H. *et al.* Magnetic nanowires by electrodeposition within templates. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **247**, 2364–2379 (2010).
116. Gurevich, A. & Melkov, G. *Magnetization oscillations and waves*. (1996).
117. Chappert, C., Dang, K. Le, Beauvillain, P., Hurdequint, H. & Renard, D. Ferromagnetic resonance studies of very thin cobalt films on a gold substrate. *Phys. Rev. B* **34**, 3192–3197 (1986).
118. Lakshmi, B. B., Patrissi, C. J. & Martin, C. R. Sol- Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro-and Nanostructures. *Chem. Mater* **9**, 2544–2550 (1997).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

119. Hernandez, B. A., Chang, K., Fisher, E. R. & Dorhout, P. K. Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ nanotubes. *Chem. Mater.* **14**, 480–482 (2002).
120. Hernandez, A. Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of PT, PZ and PZT Nanotubes. *J. Korean Chem. Soc.* **46**, 242–251 (2002).
121. Luo, Y. *et al.* Nanoshell tubes of ferroelectric lead zirconate titanate and barium titanate. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 440–443 (2003).
122. F. D. Morrison, Luo, Y., Szafraniak, I. & Nagarajan, V. Ferroelectric nanotubes. *Adv. Mater. Sci.* **4**, 114–122 (2003).
123. Chen, Y., Yu, B., Wang, J., Cochran, R. E. & Shyue, J. Template-Based Fabrication of SrTiO₃ and BaTiO₃ Nanotubes. *Inorg. Chem.* **48**, 681–686 (2009).
124. Rørvik, P. M., Tadanaga, K., Tatsumisago, M., Grande, T. & Einarsrud, M.-A. Template-assisted synthesis of PbTiO₃ nanotubes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2575–2579 (2009).
125. Zhang, X. Y. *et al.* Synthesis and piezoresponse of highly ordered Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4190 (2004).
126. Gajović, A. *et al.* Temperature-dependent Raman spectroscopy of BaTiO₃ nanorods synthesized by using a template-assisted sol-gel procedure. *J. Raman Spectrosc.* **44**, 412–420 (2013).
127. Safi, R. & Shokrollahi, H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Prog. Solid State Chem.* **40**, 6–15 (2012).
128. Kim, J. *et al.* Ferroelectricity in highly ordered arrays of ultra-thin-walled Pb(Zr,Ti)O₃ nanotubes composed of nanometer-sized perovskite crystallites. *Nano Lett.* **8**, 1813–8 (2008).
129. Zhang, X. Y., Lai, C. W., Zhao, X., Wang, D. Y. & Dai, J. Y. Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanotube arrays. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 143102 (2005).
130. Limmer, S. J. *et al.* Electrophoretic growth of lead zirconate titanate nanorods. *Adv. Mater.* **13**, 1269–1272 (2001).
131. Gennes, D. Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827–863 (1985).
132. Heslot, F., Cazabat, A. M. & Levinson, P. Dynamics of Wetting of Tiny Drops: Ellipsometric Study of the Late Stages of Spreading. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1286–1289 (1989).
133. Limmer, B. S. J. & Cao, G. Sol-Gel Electrophoretic Deposition for the Growth of Oxide Nanorods. *Adv. Mater.* 427–431 (2003).
134. Yang, S. G. *et al.* Stability of anodic aluminum oxide membranes with nanopores. *Phys. Lett. A* **318**, 440–444 (2003).
135. Wang, D., Ruan, Y., Zhang, L., Zhu, W. & Wang, P. The thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures. *Cryst. Res. Technol.* **48**, 348–354 (2013).
136. Zhang, M., Bando, Y. & Wada, K. Silicon dioxide nanotubes prepared by anodic alumina as templates. *J. Mater. Res.* **15**, 387–392 (2000).
137. Noheda, B., Cox, D. E. & Shirane, G. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr_{1-x}Ti_{x}O_{3}. *Phys. Rev. B* **63**, 014103 (2000).
138. Noheda, B. *et al.* Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric 92% PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃-8%PbTiO₃. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3891–3894 (2001).
139. Hernandez-sanchez, B. A. *et al.* Examination of Size-Induced Ferroelectric Phase Transitions in Template synthesized PbTiO₃ Nanotubes and Nanofibers. *Chem. Mater.* **2**, 5909–5919 (2005).
140. Žagar, K., Rečnik, a., Šturm, S., Gajović, a. & Čeh, M. Structural and chemical characterization of BaTiO₃ nanorods. *Mater. Res. Bull.* **46**, 366–371 (2011).
141. Liu, W., Sun, X., Han, H., Li, M. & Zhao, X.-Z. Surface polarization enhancement in (Pb_{0.25}Ba_{0.15}Sr_{0.6})TiO₃ nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 163122 (2006).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

142. Malič, B., Cilenšek, J., Mandeljc, M. & Kosec, M. Crystallization Study of the Alkoxide-Based Pb(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O₃ Thin-Film Precursor. *Acta Chim. Slov.* **52**, 259–263 (2005).
143. Choi, Y. C. *et al.* Alumina-Membrane-Based Growth of Functional PbO₂ and Pb(Zr,Ti)O₃ Metal-Oxide Nanowires by Spin Coating. *J. Korean Phys. Soc.* **49**, S523–S528 (2006).
144. Xiao, Z. L. *et al.* Fabrication of Alumina Nanotubes and Nanowires by Etching Porous Alumina Membranes. *Nano Lett.* **2**, 1293–1297 (2002).
145. Kiat, J. M. in *X-Rays and Materials* Chapitre 4 (2012). doi:10.1002/9781118562888.
146. Gruverman, a & Kholkin, a. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends. *Reports Prog. Phys.* **69**, 2443–2474 (2006).
147. Ahn, C. H., Rabe, K. M. & Triscone, J.-M. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures. *Science* **303**, 488–491 (2004).
148. Fong, D. D. *et al.* Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science (80-.)*. **304**, 1650–1653 (2004).
149. Smith, M. B. *et al.* Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO₃. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6955–63 (2008).
150. Page, K., Proffen, T., Niederberger, M. & Seshadri, R. Probing local dipoles and ligand structure in BaTiO₃ nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**, 4386–4391 (2010).
151. Spanier, J. E. *et al.* Ferroelectric phase transition in individual single-crystalline BaTiO₃ nanowires. *Nano Lett.* **6**, 735–739 (2006).
152. Cai, M. Q., Zheng, Y., Wang, B. & Yang, G. W. Nanosize confinement induced enhancement of spontaneous polarization in a ferroelectric nanowire. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 232901 (2009).
153. Wang, J. J. *et al.* Strain effect on phase transitions of BaTiO₃ nanowires. *Acta Mater.* **59**, 7189–7198 (2011).
154. Pilania, G. & Ramprasad, R. Complex polarization ordering in PbTiO₃ nanowires: A first-principles computational study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1–8 (2010).
155. Ma, W. Surface tension and Curie temperature in ferroelectric nanowires and nanodots. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **96**, 915–920 (2009).
156. Morozovska, A. N., Eliseev, E. a. & Glinchuk, M. D. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–13 (2006).
157. Morozovska, A. N., Glinchuk, M. D. & Eliseev, E. a. Ferroelectricity enhancement in ferroelectric nanotubes. *Phase Transitions* **10** (2006). doi:10.1080/01411590601092746
158. Naumov, I. & Fu, H. Vortex-to-polarization phase transformation path in ferroelectric Pb(ZrTi)O₃ nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 1–4 (2007).
159. Wang, J., Kamlah, M., Zhang, T. Y., Li, Y. & Chen, L. Q. Size-dependent polarization distribution in ferroelectric nanostructures: Phase field simulations. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162905 (2008).
160. Zhang, X. Y., Dai, J. Y. & Lai, C. W. Synthesis and characterization of highly ordered BiFeO₃ multiferroic nanowire arrays. *Prog. Solid State Chem.* **33**, 147–151 (2005).
161. Boucher, R. *et al.* Large coercivity and polarization of sol-gel derived BaTiO₃ nanowires. *J. Appl. Phys.* **110**, 064112 (2011).
162. Johnson, S. H. *et al.* Magneto-elastic tuning of ferroelectricity within a magnetoelectric nanowire. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 182901 (2011).
163. Sherman, V. O., Tagantsev, A. K., Setter, N., Iddles, D. & Price, T. Ferroelectric-dielectric tunable composites. *J. Appl. Phys.* **99**, 074104 (2006).
164. Pithan, C., Hennings, D. & Waser, R. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC. *Appl. Ceram. Technol.* **14**, 1–14 (2005).
165. Veith, M. *et al.* Oxides via Single-Source Alkoxide Precursors and Semi-Alkoxide Routes. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **158**, 145–158 (2000).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

166. Ianculescu, A. *et al.* Influence of Barium Source on the Characteristics of Sol-Precipitated BaTiO₃ Powders and Related Ceramics. *J. Therm. Anal. Calorim.* **88**, 251–260 (2007).
167. Carlier, D. & Ansermet, J.-P. Electrochemical Synthesis and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanowire Arrays. *J. Electrochem. Soc.* **153**, C277–C281 (2006).
168. Fodor, P. S., Tsoi, G. M. & Wenger, L. E. Fabrication and characterization of Co_{1-x}Fe_x alloy nanowires. *J. Appl. Phys.* **91**, 8186–8188 (2002).
169. Xu, Y. *et al.* Ordered CoFe₂O₄ nanowire arrays with preferred crystal orientation and magnetic anisotropy. *Electrochim. Acta* **54**, 5684–5687 (2009).
170. Yang, J., Cui, C., Yang, W., Hu, B. & Sun, J. Electrochemical fabrication and magnetic properties of Fe₇Co₃ alloy nanowire array. *J. Mater. Sci.* **46**, 2379–2383 (2011).
171. Hua, Z. H. *et al.* CoFe₂O₄ nanowire arrays prepared by template-electrodeposition method and further oxidization. *J. Alloys Compd.* **427**, 199–203 (2007).
172. Lim, S. L., Xu, F., Phuoc, N. N. & Ong, C. K. Length dependence of coercivity in CoFe₂ nanowire arrays with high aspect ratios. *J. Alloys Compd.* **505**, 609–612 (2010).
173. Jiang, C., Wu, L., Wei, W., Dong, C. & Yao, J. The resistive switching memory of CoFe₂O₄ thin film using nanoporous alumina template. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 584–589 (2014).
174. Ji, R., Cao, C., Chen, Z. & Yao, R. Synthesis of crystalline CoFex nanowire arrays through high voltage pulsed electrochemical deposition. *J. Magn. Magn. Mater.* **363**, 95–102 (2014).
175. Pourbaix, M., Zoubov, N. & V. Muijder, J. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C.* (1963).
176. Buffle, J., Zhang, Z. & Startchev, K. Metal flux and dynamic speciation at (Bio)interfaces. Part I: Critical evaluation and compilation of physicochemical parameters for complexes with simple ligands and fulvic/humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7609–7620 (2007).
177. Abdel-Karim, R. *et al.* Electrodeposition and characterization of nanocrystalline Ni-Fe alloys. *J. Nanomater.* **2011**, 519274 (2011).
178. Pirouzfard, a. & Seyyed Ebrahimi, S. a. Optimization of sol-gel synthesis of CoFe₂O₄ nanowires using template assisted vacuum suction method. *J. Magn. Mater.* **370**, 1–5 (2014).
179. Chen, J., Wang, Y. & Deng, Y. Highly ordered CoFe₂O₄ nanowires array prepared via a modified sol-gel templated approach and its optical and magnetic properties. *J. Alloys Compd.* **552**, 65–69 (2013).
180. Jurca, I. S., Meny, C., Viart, N., Panissod, P. & Pourroy, G. Growth, structure and morphology of CoFe₂O₄/CoFe₂O₄ multilayers. *Thin Solid Films* **444**, 58–63 (2003).
181. Prasad, S. & Paul, a. Theoretical consideration on the formation of nanotube following the Kirkendall effect. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2005–2008 (2007).
182. Jin Fan, H. *et al.* Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. *Nat. Mater.* **5**, 627–631 (2006).
183. Roth, W. L. Magnetic properties of normal spinels with only a-a interactions. *J. Phys.* **25**, 507–515 (1964).
184. Dutta, D. P. & Sharma, G. Synthesis and magnetic behavior of spinel FeAl₂O₄ nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **176**, 177–180 (2011).
185. Lazenka, V. *et al.* Structural transformation and magnetoelectric behaviour in Bi_{1-x}GdxFeO₃ multiferroics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 125002 (2012).
186. Lorenz, M. *et al.* Multiferroic BaTiO₃-BiFeO₃ composite thin films and multilayers: strain engineering and magnetoelectric coupling. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 135303 (2014).

Titre : Synthèse et étude d'hétérostructures diélectrique/magnétique dans des membranes d'alumine nanoporeuses

Résumé : Le contrôle de la polarisation et de l'aimantation par le biais de champs magnétiques et électriques respectifs font des systèmes magnétoélectriques des candidats prometteurs à de nombreuses applications, parmi lesquelles les dispositifs micro-ondes, les dispositifs de stockage de données à haute densité, etc. L'élaboration d'hétérostructures toujours plus innovantes reste un défi majeur dans le but d'optimiser les densités d'interfaces entre les phases ferroélectriques et ferromagnétiques, et ainsi promouvoir les interactions de couplage mécaniques. Au cours de ce projet de thèse, deux stratégies sont mises en œuvre pour la conception des matériaux : i) une structure cœur-écorce de type (1-1) composée de nanofils ferromagnétiques (1) dans des nanotubes ferroélectriques (1) à l'intérieur d'une membrane nanoporeuse tridimensionnelle autosupportée et ii) une structure en couche mince de type (1-3) constituée de nanofils ferromagnétiques (1) supportés sur un substrat rigide et encapsulés dans une matrice ferroélectrique (3).

Mots clés : Multiferroïques, Magnétoélectriques, Hétérostructures, Nanocables, Membranes nanoporeuses, AAO

Title : Synthesis and study of dielectric/magnetic heterostructures within nanoporous alumina templates.

Abstract: Controlling polarization or magnetization by an applied magnetic and electric field respectively make magnetoelectric systems promising candidates for applications in microwave devices, high density data storage devices, etc. Designing innovative magnetoelectric heterostructures is thus a challenge to optimize interface density between both ferroelectric and ferromagnetic phases, and promote mechanical coupling interactions. In this thesis project, two strategies are followed for material design: i) 1-1 core-shell structure with ferromagnetic nanowires (1) inside ferroelectric nanotubes in a self-supported tridimensional porous template (1) and ii) 1-3 structure where ferromagnetic nanowires (1) are supported on a substrate and embedded in a ferroelectric matrix (3).

Keywords: Multiferroics, Magnetoelectrics, Heterostructures, Nanocables, Nanoporous template, AAO.

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS UPR 9048), 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer – 33608 Pessac cedex