



**HAL**  
open science

# De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nano-structurés : une approche pour des aimants permanents sans terre rare

Marc Pousthomis

► **To cite this version:**

Marc Pousthomis. De la synthèse chimique de nanoparticules aux matériaux magnétiques nano-structurés : une approche pour des aimants permanents sans terre rare. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. INSA de Toulouse, 2016. Français. NNT : 2016ISAT0012 . tel-01520167v2

**HAL Id: tel-01520167**

**<https://theses.hal.science/tel-01520167v2>**

Submitted on 7 Jun 2017

**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 vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Nano-physique, nano-composants, nano-mesures – COP 00*

---

Présentée et soutenue par *Marc POUSTHOMIS*

Le *8 janvier 2016*

**Titre :** *De la synthèse chimique de nanoparticules*

*aux matériaux magnétiques nano-structurés :*

*Une approche pour des aimants permanents sans terre rare*

---

### JURY

*Catherine AMIENS, présidente du jury, professeur des universités, LCC, Toulouse*  
*Sylvie BEGIN-COLIN, rapporteur du jury, professeur des universités, IPCMS, Strasbourg*  
*Souad AMMAR, rapporteur du jury, professeur des universités, ITODYS, Paris*  
*Olivier FRUCHART, directeur de recherche CNRS, Institut Néel, Grenoble*  
*Frédéric OTT, chercheur CEA, LLB, Paris*  
*Caroline CASSIGNOL, docteure, Siemens AG, Munich*  
*Lise-Marie LACROIX, maître de conférences, LPCNO, Toulouse*  
*Guillaume VIAU, professeur des universités, LPCNO, Toulouse*

---

**Ecole doctorale :** *Sciences De la Matière*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR 5215)*

**Directeur(s) de Thèse :** *Lise-Marie LACROIX et Guillaume VIAU*



*« Rien ne retourne au néant,  
mais toutes choses retournent,  
dissoutes, à leurs éléments. »*

Lucrece, *De la Nature* (50 av. J.-C.)

*« Ce que signifie le mot recherche ?  
Vivre pleinement la question. »*

Edgar Morin, *Science avec conscience* (1982)



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs et examinateurs de thèse pour avoir accepté de juger mon travail et pour la discussion passionnante lors de la soutenance. Je remercie également Bruno Chaudret, directeur du LPCNO, pour m'avoir accueilli au sein de son établissement pour effectuer mon stage de Master 2 et mon doctorat.

Mes remerciements vont tout naturellement à mes directeurs de thèse, Lise-Marie Lacroix et Guillaume Viau, qui m'ont fait confiance du début à la fin pour mener à bien ce projet qui s'est révélé être un vrai challenge. Vous m'avez énormément apporté, tant au niveau personnel que professionnel, même dans les moments difficiles. Pour cela je vous en suis très reconnaissant, vous faites un véritable duo gagnant et je suis conscient de la chance que j'ai eue.

Un grand merci à Thomas Blon pour s'être autant investi dans les corrections du manuscrit et des articles, ainsi qu'aux « permanents » de l'équipe NCO qui, d'une certaine manière, m'ont tous encadré lors de cette thèse.

Je remercie ensuite toute l'équipe de Siemens, notamment Caroline Cassagnol, Gotthard Rieger, Van An Du, Michael Krispin et Inga Zins avec qui nous avons collaboré pendant plus de trois ans. Les réunions téléphoniques mensuelles et les meetings à Munich ont apporté un enrichissement certain à ces travaux de recherche. Je vous remercie également pour l'accueil chaleureux que vous m'avez offert lors de mon séjour dans vos laboratoires.

Je remercie Pierre Sutra et les directeurs de l'école doctorale *Sciences de la matière* Michel Caffarel et Eric Benoist qui m'ont donné la chance d'enseigner différentes disciplines à des étudiants de l'Université Paul Sabatier pendant deux ans. Une expérience que je rêvais de vivre et qui fut à la hauteur de mes espérances.

Mes remerciements vont évidemment à mes collègues du LPCNO avec qui les échanges ont été particulièrement enrichissants, notamment Cyril Garnerio pour ses super lots de nanoparticules de fer-cobalt, Lia Anagnostopoulou et Bilel Grindi pour les nano-bâtonnets de cobalt (désolé pour tout ce que je leur ai fait subir), et Simon Tricard pour les discussions sur les échanges de ligands. Je remercie également les personnes qui m'ont beaucoup aidé sur la caractérisation des matériaux, à savoir Simon Cayez, Cécile Marcelot, Raul Arenal et Bénédicte Warot-Fonrose. Je n'oublie pas les stagiaires Baptiste Martin et Florian Maynau pour leur participation à ces travaux de recherche. Mes remerciements vont à toutes les

personnes m'ayant apporté leur aide quasi-quotidienne au labo et au niveau administratif : Angélique Gillet, Francis Chouzenoux, Sébastien Pinaud, Catherine Crouzet, Nuno Dias Martins, Brice Altman, Elisabeth Lance, Michelle Fortune et Anne Gelin.

Les docs et post-docs de l'équipe NCO sont certes des collègues mais aussi des amis, c'est pourquoi je les remercie pour leur soutien et les anecdotes inoubliables : Cyril, Alexis, Angélique, Thomas (un peu NCO quand même), Justine, Lia, Bilel, Laurent, Dominikus, Julian, Saïd, Israel, Luis Miguel, Mathilde(s), Gaele, Benjamin, Yasmine, Donia, Rym, Simon(s) (le petit et le grand), Cécile, Mathieu(s), Romain, Ophélie, Anaïs, Héloïse, Pierre, Damien(s), Vinciane, Rym, Benoit, Sergio, Antoine, Xiaojian, Edwin, Alexandre. Mais il y a aussi tous les amis hors-labo qui ne sont pas en reste, bien au contraire : Jeff, Aurélie, Mathilde, Cédric(s), Léo, Charline, Céline, Kévin, Nina, Emelyne, Florie, JC, Cori, Antoine, Marine, Eric, Brice, Laura, Chloé(s), Delphine, Aude, Ariane, Hervé, Virginie, Loïc, Sara, Pierre, Rémi, Victor, Armelle, Julie, Caroline(s)... Se reconnaîtra qui pourra !

Je remercie énormément ma famille, sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Leur soutien quotidien, de près ou de loin, m'a permis de m'épanouir pendant cette thèse et durant toute ma formation universitaire. Je ne pourrais jamais vous remercier assez, alors simplement, merci d'avoir cru en moi.

Je remercie enfin mes sponsors non-officiels : le resto U de l'INSA, la boulangerie « Les Flots », la machine à café du 2<sup>ème</sup> étage, le marché de Saouzelong, le pub « Dubliners » et le bar à rhum « La cale sèche ».

Bonne lecture bien sûr !

## Résumé

La fabrication d'aimants permanents nano-structurés est l'une des solutions envisagées pour remplacer les aimants actuels à base de terres rares, pour lesquelles se posent des problèmes géopolitiques et environnementaux. Dans le but d'élaborer de tels matériaux, nous avons suivi une approche *bottom-up* utilisant des méthodes chimiques.

Nos travaux ont visé dans un premier temps à synthétiser des nanoparticules (NPs) magnétiques dures qui peuvent servir de briques élémentaires dans la fabrication d'aimants nano-structurés. Notre étude systématique sur des nanobâtonnets de cobalt (NBs Co) synthétisés par voie polyol, a montré que leur champ coercitif augmente de 3 à 7 kOe avec la diminution du diamètre et l'augmentation du rapport d'aspect structural. Des simulations micro-magnétiques ont montré qu'un mécanisme de retournement d'aimantation par nucléation-propagation de parois rendait compte des résultats expérimentaux. Des NPs bi-métalliques FePt et tri-métalliques FePtX (X = Ag, Cu, Sn, Sb) de structure CFC ont été obtenues par l'adaptation d'une synthèse organométallique ou par la réduction d'acétylacétonates métalliques. Les recuits à haute température (650°C pour FePt, 400°C pour FePtX) ont conduit à la transition de phase FePt CFC  $\rightarrow$  L1<sub>0</sub> et à des champs coercitifs élevés (>12 kOe). La maîtrise d'un procédé multi-étapes, impliquant la protection des NPs FePt CFC par une coquille MgO et un recuit à 850°C, a permis d'obtenir des NPs FePt L1<sub>0</sub> de taille moyenne 10 nm présentant des champs coercitifs jusqu'à 27 kOe.

La seconde partie de nos travaux a porté sur l'assemblage de NPs présentant des anisotropies différentes. Deux systèmes ont été étudiés : FePt CFC+FeCo CC, FePt L1<sub>0</sub>+NBs Co HCP. Dans les deux cas, le contact entre les deux types de NPs a été favorisé par l'utilisation d'un ligand bi-fonctionnel suivi d'un traitement thermique. Dans le système FePt+FeCo, le recuit à haute température (650°C), nécessaire pour obtenir la phase FePt L1<sub>0</sub>, a entraîné l'inter-diffusion des phases et la quasi-disparition de la phase FeCo CC. Dans le second système FePt+Co, un comportement de *spring magnet* a clairement été identifié, les deux phases étant efficacement couplées. L'inter-diffusion des phases a été limitée par la température modérée du recuit (400°C). Un champ coercitif de 10 kOe a été mesuré pour une teneur en Pt de seulement 25%at., malgré la perte de la forme anisotrope des NBs Co.

**Mots-clefs :** Synthèse chimique, Approche *bottom-up*, Nanoparticules magnétiques, Aimants permanents, *Spring-magnet*, Couplage d'échange, Cobalt, Fer-platine

## Abstract

The production of nano-structured permanent magnets is a promising alternative to rare earth magnets, which induced geopolitical and environmental issues. In order to elaborate such materials, we followed a bottom-up approach based on chemical methods.

A first objective consisted in synthesizing hard magnetic nanoparticles (NPs) as building blocks for nano-structured magnets. The properties of cobalt nanorods (Co NRs) synthesized by the polyol process have been systematically studied. Coercive fields could be raised from 3 to 7 kOe by decreasing the diameter and improving the structural aspect ratio. Micro-magnetic simulations showed that a magnetization reversal following a nucleation and domain-wall propagation process could explain the experimental results. Bi-metallic FePt and tri-metallic FePtX (X = Ag, Cu, Sn, Sb) exhibiting the FCC structure were synthesized following two routes based on the reduction of an organometallic Fe precursor or of metallic acetylacetonates. Annealing at high temperatures (650°C for FePt, 400°C for FePtX) allowed the phase transition FCC  $\rightarrow$  L1<sub>0</sub> to occur, leading to high coercive fields (>12 kOe). A multi-steps process, involving the protection of FePt NPs with an MgO shell and an annealing at 850°C, was optimized to produce L1<sub>0</sub> FePt NPs with a mean size of 10 nm and a coercivity up to 27 kOe.

In the second part of our study, we worked on assemblies of NPs with different magnetic anisotropies. Two systems were studied : FCC FePt+BCC FeCo, L1<sub>0</sub> FePt+HCP Co NRs. In both cases, the contact between the two types of NPs was favored by the presence of a bi-functional ligand followed by an annealing step. Concerning the FePt+FeCo system, the high temperature annealing (650°C), required to get the L1<sub>0</sub> FePt phase, led to the inter-diffusion of the phases and to the dissolution of the BCC FeCo phase. For the FePt+Co system, a spring magnet behavior has been clearly evidenced, the two phases being efficiently coupled. The inter-diffusion of the phases was limited thanks to the fairly low annealing temperature (400°C). A coercive field of 10 kOe was measured for a Pt content as low as 25%at., even though the Co NRs anisotropic morphology was lost.

**Key-words :** Chemical synthesis, Bottom-up approach, Magnetic nanoparticles, Permanent magnets, Spring magnets, Exchange coupling, Cobalt, Iron-Platinum

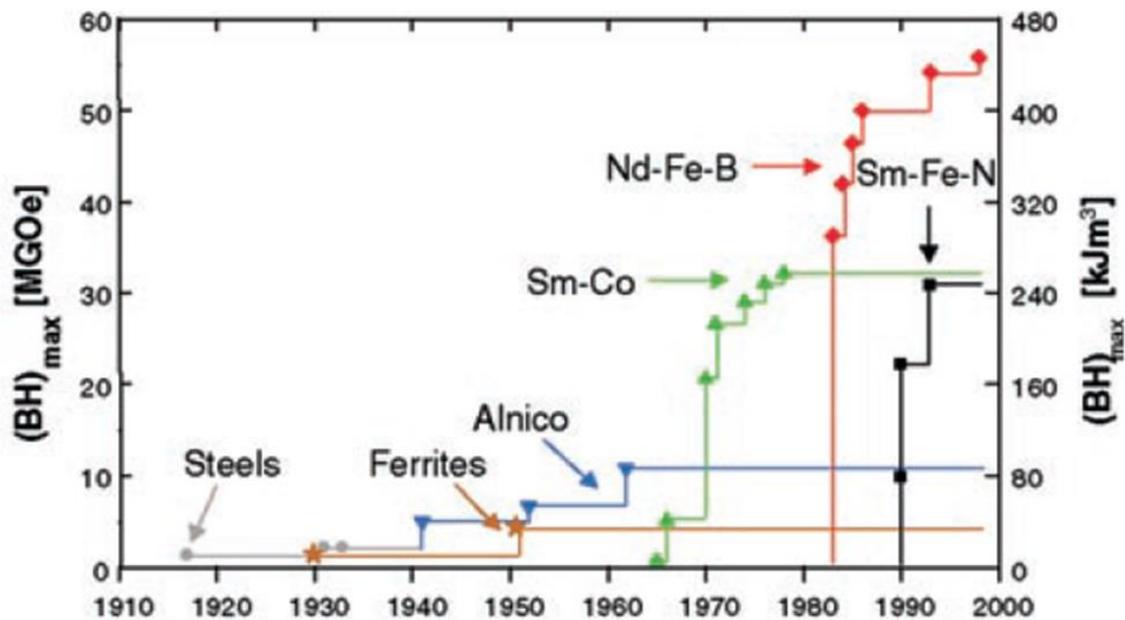
# INTRODUCTION GENERALE

Les aimants permanents jouent un rôle clef dans la vie moderne en permettant le fonctionnement d'innombrables systèmes, allant des haut-parleurs aux rotors des éoliennes, en passant par l'imagerie médicale. Ce qui les rend aujourd'hui indispensables est leur capacité à transformer une forme d'énergie en une autre en maintenant un flux magnétique important sans consommation d'énergie ni perte d'intensité.

**De la magnétite aux « super-aimants ».** L'utilisation des aimants est très ancienne puisque la magnétite, un oxyde de fer minéral, était notamment utilisée par les chinois comme boussole pour la navigation autour de l'an 1000, puis par les civilisations d'Europe [Coey 1995]. Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, les aimants aciers en forme de fer à cheval ont été utilisés pour le fonctionnement de moteurs, mais rapidement remplacés par les électro-aimants, plus compacts, plus stables et plus polyvalents. Ce n'est qu'à partir du XX<sup>ème</sup> siècle que le développement des aimants a connu une avancée fulgurante. Peu de branches technologiques, présentant une histoire aussi ancienne, n'a autant progressé au siècle dernier que celle des aimants.

La figure I présente le panorama des aimants permanents ainsi que l'évolution de leurs performances magnétiques au cours du XX<sup>ème</sup> siècle. Ces performances sont reliées au produit énergétique maximum, noté  $(BH)_{max}$ , qui correspond à l'énergie maximale que les aimants peuvent emmagasiner par unité de volume. Le  $(BH)_{max}$  est évalué à partir de l'intensité de la densité de flux magnétique produit par le matériau, ainsi que sa résistance à la désaimantation (ou coercivité magnétique) contre un champ magnétique adverse.

Le graphique montre que les aimants permanents se sont diversifiés dans le temps, notamment par des avancées en rupture avec les technologies antérieures, et que leurs performances ont été grandement améliorées. Ainsi le produit énergétique maximum a augmenté de  $1 \text{ kJ/m}^3$  à plus de  $450 \text{ kJ/m}^3$  au siècle dernier. Ceci est dû à l'amélioration des procédés de fabrication, mais aussi à une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui régissent ces matériaux, grâce aux avancées de travaux théoriques et expérimentaux.



**Figure I.** Evolution des produits énergétiques maximum  $((BH)_{\max})$  représentant les performances magnétiques, reportés pour les grandes familles d'aimants permanents industriels au cours du XX<sup>ème</sup> siècle. Figure adaptée de [Gutfleisch 2000].

Si l'on ne tient pas compte des aciers, très peu performants et aujourd'hui obsolètes, il existe quatre grandes familles d'aimants industriels, réparties en deux catégories : les aimants sans terre rare (ferrites dures et AlNiCo), développés surtout dans les années 1950, et les aimants à base de terres rares (SmCo et NdFeB), apparus à partir des années 1970-1980. Notons que les aimants SmFeN, dont la découverte est la plus récente, ne sont pas encore industrialisés en masse car ils sont sujets à des problèmes de stabilité chimique lors du procédé de fabrication [Gutfleisch 2000, Saito 2011].

Les meilleures performances des aimants NdFeB et SmCo s'expliquent par l'existence d'un sous-réseau de terres rares (TR) Sm (samarium) ou Nd (néodyme) et d'un sous-réseau de métaux de transition Fe ou Co, dans une structure quadratique. Dans ces composés intermétalliques, les TR apportent une grande résistance à la désaimantation tandis que les métaux 3d permettent de produire une densité de flux magnétique importante. Les performances exceptionnelles qui en découlent leur ont valu le surnom de « super-aimants ».

Le tableau I compare les quatre grandes familles d'aimants en termes de procédés de fabrication, de propriétés, de coût de revient par quantité d'énergie, et de domaines d'applications. Ce tableau montre que l'exploitation des différentes familles d'aimants n'est pas seulement fonction de la performance magnétique. En effet, les aimants font généralement partie intégrante d'un système. Des contraintes techniques telles que le volume disponible, la présence ou non de champs magnétiques environnants, de chocs mécaniques, de températures extrêmes, d'un milieu corrosif, etc., orientent souvent le choix d'une famille d'aimant par rapport à une autre. A ces contraintes techniques se rajoutent également les contraintes de coût, qui pèsent beaucoup sur le choix d'un type d'aimant. Ainsi, les ferrites dures dominent largement le marché (85% en poids) grâce à leur faible coût de production et leur insensibilité à l'oxydation, malgré leurs faibles performances. Elles répondent à la plupart des besoins industriels classiques. Les aimants NdFeB sont les plus utilisés lorsque l'on recherche de meilleures performances et la miniaturisation comme c'est souvent le cas dans les nouvelles technologies, car ils présentent les  $(BH)_{\max}$  les plus élevés pour des coûts de revient modérés. Cependant, leurs performances se détériorent à haute température, à moins d'incorporer d'autres TR lourdes telles que le dysprosium (Dy) ou le terbium (Tb). Les AlNiCo et SmCo, quant à eux, ont un coût de production élevé à cause de la présence de cobalt, bien plus coûteux que le fer, et de samarium, TR plus chère que le néodyme. Ces aimants ne sont donc utilisés que dans les technologies où ils sont irremplaçables et où la fiabilité est le critère principal, typiquement dans le domaine militaire et les utilisations à haute température.

| Aimants permanents        |               | Sans terre rare                        |                                      | Avec terres rares   |  |
|---------------------------|---------------|--|--------------------------------------|---|--|
|                           |               | Ferrites dures                         | AlNiCo                               | SmCo  | NdFeB  |
| Eléments chimiques        |               | Fe, O, Ba ou Sr ou Pb                  | Al, Ni, Co, Fe, Cu                   | Sm (TR), Co, éventuellement Fe, Cu, Zr  | Nd (TR), Fe, B   |
| Procédé de fabrication    |               | Broyage mécanique                      | Moulage ou frittage                  | - Broyage mécanique<br>- Trempe sur roue  | - Broyage mécanique<br>- Trempe sur roue                         |
| Propriétés                | Avantages     | Insensible à l'oxydation               | Haute tenue en température (< 500°C) | - Très résistant à la désaimantation<br>- Bonne tenue en température<br>- Résiste à l'oxydation et à la corrosion | - Performances les plus élevées                                  |
|                           | Inconvénients | Performances les plus faibles          | Peu résistant à la désaimantation    |   | - Très sensible à l'oxydation<br>- Mauvaise tenue en température |
| Coût/J                    |               | Faible                                 | Elevé                                | Très élevé  | Modéré   |
| Domaines des applications | Mesures       |  | Instruments (galvanomètre, etc.)     |   | Imagerie par résonance magnétique                                |
|                           | Moteurs       | Automobiles                            |                                      | Micromoteurs  | Moteurs et générateurs électriques                               |
|                           | Audio         | Haut-parleurs                          |                                      | Ecouteurs, haut-parleurs  | Ecouteurs, haut-parleurs   |
|                           | Informatique  |  |                                      |   | Actionneur de tête de lecture pour disque dur, capteurs          |
|                           | Autres        | Fixation, touches de clavier, capteurs | Capteurs, accouplement               | Capteurs, horlogerie, accouplement  | Capteurs, accouplement   |

**Tableau I.** Comparaison des principales familles d'aimants permanents industriels en termes de composition chimique, de procédés de fabrication, de propriétés, de coûts de revient par joule et de domaines d'application. D'après [Du Trémolet de Lacheisserie 2000, Degauque 2001]. TR = Terre Rare.

La problématique des terres rares et les solutions envisagées. Les TR sont des éléments chimiques au nombre de 17 (le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides). Ce n'est que dans les années 1960 que ces éléments ont commencé à être réellement utilisés dans les nouvelles technologies. Elles sont aujourd'hui indispensables pour la fabrication de céramiques, de catalyseurs, de batteries, de lasers, de luminophores et bien sûr d'aimants permanents. Il s'agit donc de métaux stratégiques très importants du point de vue de l'économie mondiale. En 2010, les aimants représentaient la majeure partie de l'utilisation des TR (22% en poids). Dans la catégorie spécifique des aimants, la famille des NdFeB représente aujourd'hui la moitié des ventes (en dollars) et sa part de marché ne cesse d'augmenter [Lewis 2013].

Cependant les TR posent deux problèmes majeurs : leur exploitation minière est extrêmement polluante, car elle rejette des matières acides et radioactives, et la Chine détient 95% de la production mondiale. La régulation des exportations de TR par la Chine, combinée à une demande en aimants toujours croissante, a conduit à la « crise des terres rares » entre les années 2010 et 2012. A titre d'exemple, le prix au kg du néodyme a augmenté de 800% au cours de cette période. Cette totale dépendance vis-à-vis de la Chine et cette exploitation minière irrespectueuse de l'environnement incitent aujourd'hui certains pays dont ceux de l'Union Européenne à trouver des solutions.

Il est devenu urgent d'améliorer les procédés de recyclage des matériaux à base de TR, mais aussi de concevoir et d'élaborer de nouveaux aimants qui peuvent rivaliser avec les familles de NdFeB et de SmCo, dont les performances sont encore loin d'être égalées. Cela peut passer soit par la diversification des aimants qui permettrait de substituer ceux à base de TR dans certains domaines d'applications, soit par le développement de technologies de rupture qui permettraient de les remplacer totalement. Ainsi, de nombreuses solutions sont envisagées et des recherches très actives sont réalisées sur ce sujet depuis quelques années. Lewis *et al.* distinguent deux axes principaux de recherche [Lewis 2013] :

- (i) La première voie vise au développement de matériaux magnétiques qui présentent à la fois une forte aimantation et une structure anisotrope, cette dernière permettant de renforcer la coercivité magnétique. Il s'agit par exemple de faire croître des alliages FeCo avec une structure quadratique pour atteindre une anisotropie plus de 500 fois supérieure à celle de la maille originelle [Skomski 2013], ou encore d'élaborer des nitrures de fer  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  de structure quadratique [Poudyal 2013]. D'autres composés

comme des alliages MnBi et MnAl [Coey 2014] ou encore des matériaux à base de cobalt,  $Zr_2Co_{11}$  et  $HfCo_7$  présentant une structure anisotrope, sont aussi envisagés [Skomski 2013] ;

- (ii) La seconde voie cible le développement de matériaux nano-structurés en mettant à profit les effets qui dominent à l'échelle nanométrique. Il s'agit notamment d'élaborer des nanoparticules ferromagnétiques de forme allongée afin de bénéficier de l'anisotropie de forme pour augmenter la coercivité. Les effets de couplage d'échange entre deux phases magnétiques présentes au sein d'un même matériau peuvent également être exploités dans les *exchange spring magnets* (ou « aimants à effet ressort par couplage d'échange ») et les *exchange bias magnets* (ou « aimants à décalage par couplage d'échange »), pourvu que les grains de chacune des phases aient des tailles nanométriques [Lewis 2013].

Les équipes de recherche engagées dans la première voie sont essentiellement constituées de scientifiques spécialistes de sciences des matériaux, de métallurgie ou de croissance de couches minces. En revanche, la seconde voie laisse une place originale aux équipes de chimie spécialistes de la croissance de nanoparticules magnétiques.

**Objectif des travaux de recherche.** L'équipe « Nanostructures et Chimie Organométallique » du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) est engagée depuis plusieurs années dans la synthèse de nanoparticules par des procédés en phase liquide, et plus récemment dans la synthèse de particules magnétiques anisotropes. Ce travail de thèse est le fruit d'un contrat de collaboration entre l'industriel Siemens AG situé à Munich et le LPCNO, dans le but d'ouvrir de nouvelles pistes de matériaux nano-structurés pour l'élaboration de nouveaux aimants permanents sans terre rare.

L'objectif de nos travaux de recherche a consisté dans une première partie à développer la synthèse de particules de forte anisotropie magnétique et à optimiser leurs propriétés en relation avec leur morphologie et leur structure, et dans une seconde partie à élaborer des matériaux biphasiques combinant forte anisotropie et forte aimantation par assemblages de nanoparticules préparées par voie chimique qui auront été décrites dans la partie précédente.

Le manuscrit est composé de deux parties complémentaires, articulées en cinq chapitres.

Dans la **partie A**, intitulée « **Synthèse et propriétés de nanoparticules magnétiques dures** », nous rappelons dans un premier chapitre les propriétés particulières des nanoparticules magnétiques et l'intérêt des synthèses en phase liquide pour obtenir des objets bien contrôlés du point de vue de la forme, structure et propriétés magnétiques. Dans ce même chapitre, nous dressons un état de l'art de la synthèse et des propriétés de deux familles de particules particulièrement intéressantes dans le contexte des aimants permanents : les nano-bâtonnets de cobalt et les nanoparticules d'alliages 3d-5d à base de fer et de platine.

Dans le deuxième chapitre, nous nous intéressons à l'optimisation des propriétés magnétiques de nano-bâtonnets de cobalt synthétisés par voie polyol. Nous proposons un mécanisme d'aimantation basé sur des simulations micro-magnétiques.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation de nanoparticules bi-métalliques FePt et tri-métalliques FePtX (X= Ag, Cu, Sn, Sb). Nous décrivons d'abord les résultats obtenus sur deux nouvelles voies de synthèse, pour ensuite montrer comment il a été possible d'obtenir des solutions colloïdales stables de particules présentant à la fois une forte anisotropie magnétique et une très faible taille.

Dans la **partie B**, intitulée « **Elaboration de matériaux magnétiques nano-structurés biphasiques** », nous décrivons d'abord les principes physiques régissant les *spring magnets*. Nous montrons alors les potentialités de ces matériaux dans le panorama des aimants permanents actuels et dressons un bref état de l'art en insistant sur l'originalité de l'approche chimique pour ces matériaux.

Le second chapitre de cette partie est consacré à l'élaboration de matériaux magnétiques nano-structurés par assemblage de nanoparticules synthétisée par voie chimique, et à la description de leurs propriétés. Deux types de matériaux ont été visés : les premiers ont été élaborés à partir d'assemblages de nanoparticules de fer-platine et de nanoparticules de fer-cobalt traités à 650°C, les seconds à partir d'assemblages de nanoparticules de fer-platine et de nanobâtonnets de cobalt traités à 400°C. Les briques de base des matériaux auront été décrites dans la partie A. Une partie importante du travail a été consacrée à la caractérisation magnétique pour mettre en évidence un couplage magnétique au sein des matériaux composites.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier la morphologie, la structure, la composition chimique et les propriétés magnétiques des matériaux synthétisés. Un bref descriptif sur la façon dont les échantillons ont été préparés et dont les données ont été traitées est disponible en annexes. Toutes les fiches de référence (fiches JCPDS) utilisées pour l'identification des phases par diffraction des rayons X y figurent. On pourra également se référer aux autres annexes afin de consulter les abréviations et notations utilisées tout au long du manuscrit, les conversions d'unités entre le système international et le système CGS, les caractéristiques et paramètres magnétiques des matériaux étudiés, et des rappels sur la détermination des performances magnétiques  $((BH)_{\max})$  des aimants permanents.

---

**Coey 1995** : J. M. D. Coey, "Rare-earth magnets," *Endeavour*, vol. 19, no. 4, pp. 146–151, 1995.

**Coey 2014** : J. M. D. Coey, "New permanent magnets, manganese compounds", *J. Phys.: Condens. Matter*, , vol.26, 064211, 2014.

**Degauque 2001** : J. Degauque, *Matériaux à propriétés magnétiques dures spécifiques et en devenir*, Editions T.I., M 4 601, p.24, 2001.

**Du Trémolet de Lacheisserie 2000** : E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme tome 2 – Matériaux et applications*, EDP Sciences, ISBN 2.86883.464.7, pp. 26-49, 2000.

**Gutfleisch 2000** : O. Gutfleisch, "Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes", *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 17, p. R157, 2000.

**Lewis 2013** : L. H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta, "Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. S1, pp. 2–20, Jan. 2013.

**Poudyal 2013** : N. Poudyal and J. Ping Liu, "Advances in nanostructured permanent magnets research," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, p. 043001, Jan. 2013.

**Saito 2011** : T. Saito, "High performance Sm-Fe-N magnets prepared by compression shearing method", *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 266, p. 012043, Jan. 2011.

**Skomski 2013** : R. Skomski, P. Manchanda, P. K. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, and D. J. Sellmyer, "Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, no. 7, pp. 3215–3220, Jul. 2013.

# TABLE DES MATIERES

## **PARTIE A** ..... 1

### **SYNTHESE ET PROPRIETES DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES DURES**

#### **CHAPITRE 1** ..... 3

#### **ETAT DE L'ART SUR LA SYNTHÈSE ET LES PROPRIETES DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES DURES**

|   |    |
|---|----|
| Sommaire du Chapitre 1 .....  | 5  |
| I. Généralités sur les propriétés magnétiques de nanoparticules .....                   | 7  |
| II. Généralités sur la synthèse de nanoparticules métalliques en phase liquide .....    | 17 |
| III. Synthèse de nanoparticules de fer et de fer-cobalt par voie organométallique ..... | 20 |
| IV. Nanoparticules anisotropes de cobalt .....  | 24 |
| V. Nanoparticules 3d-5d Fe-Pt .....   | 32 |
| VI. Conclusion .....  | 42 |
| Références bibliographiques du Chapitre 1 .....   | 43 |

#### **CHAPITRE 2** ..... 49

#### **OPTIMISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DE NANOBATONNETS DE COBALT – ETUDE DES MECANISMES D'AIMANTATION**

|   |    |
|---|----|
| Sommaire du Chapitre 2 .....  | 51 |
| I. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt par la voie polyol .....         | 53 |
| II. Etude structurale des nanobâtonnets de cobalt .....                 | 62 |
| III. Etude des propriétés magnétiques des nanobâtonnets de cobalt ..... | 66 |
| IV. Conclusion .....  | 75 |
| Références bibliographiques du Chapitre 2 .....                         | 77 |

## **CHAPITRE 3 ..... 79**

### **SYNTHESES DE NANOPARTICULES A BASE DE FER-PLATINE**

|  |     |
|--|-----|
| Sommaire du Chapitre 3 .....   | 81  |
| I. Synthèse de nanoparticules à base de fer-platine avec l'utilisation<br>d'un précurseur réactif de fer ..... | 84  |
| II. Synthèse de nanoparticules fer-platine par réduction d'acétylacétonates<br>métalliques .....               | 105 |
| III. Obtention de nanoparticules FePt L1 <sub>0</sub> par encapsulation dans une<br>matrice MgO .....          | 118 |
| IV. Conclusion .....   | 134 |
| Références bibliographiques du Chapitre 3 .....  | 135 |

## **PARTIE B ..... 137**

### **ELABORATION ET PROPRIETES DE MATERIAUX MAGNETIQUES NANO- STRUCTURES BIPHASIQUES**

## **CHAPITRE 4 ..... 139**

### **SPRING MAGNETS : PRINCIPES PHYSIQUES, METHODES DE CARACTERISATIONMAGNETIQUE, ETAT DE L'ART**

|   |     |
|---|-----|
| Sommaire du Chapitre 4 .....  | 141 |
| I. Les <i>spring magnets</i> – Principes physiques .....                  | 143 |
| II. Caractérisations magnétiques du couplage d'échange inter-phases ..... | 151 |
| III. Elaboration de <i>spring magnets</i> – Etat de l'art .....           | 164 |
| IV. Conclusion .....  | 171 |
| Références bibliographiques du Chapitre 4 .....                           | 172 |

**CHAPITRE 5 ..... 175**

**ELABORATION DE SPRING MAGNETS PAR UNE APPROCHE BOTTOM-UP**

|   |     |
|---|-----|
| Sommaire du Chapitre 5 .....  | 177 |
| I. Protocole de préparation des matériaux .....   | 181 |
| II. Voie A : Mélange de nanoparticules FePt CFC et de nanoparticules<br>FeCo CC .....               | 183 |
| III. Voie B : Mélange de nanoparticules FePt $L1_0$ et de nanobâtonnets Co HCP .....                | 210 |
| IV. Estimation du produit énergétique maximum des composites<br>préparés par les voies A et B ..... | 236 |
| V. Conclusion .....   | 241 |
| Références bibliographiques du Chapitre 5 .....   | 242 |

**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ..... 245**

|  |            |
|--|------------|
| <b>ANNEXES .....</b>   | <b>249</b> |
| <b>Annexe 1 : Abréviations et notations les plus utilisées dans le manuscrit .....</b>                                       | <b>251</b> |
| <b>Annexe 2 : Conversion des unités en magnétisme et constantes physiques .....</b>  | <b>253</b> |
| <b>Annexe 3 : Caractéristiques et paramètres magnétiques des matériaux étudiés .....</b>                                     | <b>254</b> |
| <b>Annexe 4 : Performances magnétiques des aimants permanents .....</b>  | <b>255</b> |
| <b>Annexe 5 : Caractérisation de la mise en ordre chimique de nanoparticules FePt<br/>par diffraction des rayons X .....</b> | <b>261</b> |
| <b>Annexe 6 : Matériel pour la caractérisation et spécificités sur les analyses par DRX .....</b>                            | <b>265</b> |



# **PARTIE A**

## **SYNTHESE ET PROPRIETES DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES DURES**



# **CHAPITRE 1**

**Etat de l'art sur la synthèse et les  
propriétés de nanoparticules  
magnétiques dures**



# Sommaire du Chapitre 1

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I. Généralités sur les propriétés magnétiques de nanoparticules .....</b>                                      | <b>7</b>  |
| I.1 De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique .....   | 7         |
| I.2 Retournement de l'aimantation dans les nanoparticules magnétiques .....                                       | 10        |
| I.3 Anisotropie magnétocristalline et anisotropie de forme .....  | 13        |
| I.4 Bilan sur le ferromagnétisme de nanoparticules .....  | 16        |
| <b>II. Généralités sur la synthèse de nanoparticules métalliques en phase liquide .....</b>                       | <b>17</b> |
| II.1 Espèces chimiques mises en jeu .....   | 17        |
| II.2 Nucléation-croissance .....  | 19        |
| <b>III. Synthèse de nanoparticules de fer et de fer-cobalt par voie organométallique .....</b>                    | <b>20</b> |
| III.1 Synthèse de nanoparticules de fer à partir d'amidure de Fe <sup>II</sup> .....                              | 21        |
| III.2 Synthèse de nanoparticules de fer-cobalt à partir d'amidures de Fe <sup>II</sup> et de Co <sup>II</sup> ... | 23        |
| <b>IV. Nanoparticules anisotropes de cobalt .....</b>   | <b>24</b> |
| IV.1 Synthèse par voie polyol .....   | 24        |
| IV.2 Propriétés magnétiques .....   | 28        |
| IV.2.1 Intérêts des nanoparticules anisotropes de cobalt .....  | 28        |
| IV.2.2 Effet de la morphologie et des dimensions .....  | 29        |
| IV.2.3 Effet de la fraction volumique en nanoparticules .....   | 30        |
| IV.2.4 Etudes expérimentales .....  | 31        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>V. Nanoparticules 3d-5d Fe-Pt .....</b>                                | <b>32</b> |
| V.1 Diagramme de phases Fe-Pt .....                                       | 32        |
| V.2 Synthèse de nanoparticules FePt de structure CFC .....                | 34        |
| V.3 Obtention de la phase FePt L1 <sub>0</sub> .....                      | 35        |
| V.4 Ajout d'un additif : synthèse de nanoparticules ternaires FePtX ..... | 37        |
| V.5 Protection des nanoparticules FePt lors du recuit .....               | 38        |
| <b>VI. Conclusion .....</b>   | <b>42</b> |
| <b>Références bibliographiques du Chapitre 1 .....</b>                    | <b>43</b> |

L'objectif de ce chapitre est de rappeler l'intérêt des synthèses par voie chimique pour obtenir des nanoparticules (NPs) de morphologie contrôlée. En effet, dans le cas particulier des nanoparticules magnétiques, ce contrôle morphologique est essentiel pour l'optimisation de leurs propriétés magnétiques.

Ainsi, dans les deux premières parties de ce chapitre, nous rappelons des généralités sur les propriétés des nanoparticules ferromagnétiques et sur la formation de particules métalliques en solution. Nous exposons ensuite deux exemples de synthèses de NPs magnétiques développées au LPCNO qui ont servi de point de départ à notre travail : la synthèse de NPs de fer par voie organométallique et la synthèse de NPs anisotropes de cobalt par le procédé polyol. Dans la dernière section sont présentés les résultats de la littérature sur la synthèse chimique de NPs de fer-platine.

## **I. Généralités sur les propriétés magnétiques de nanoparticules**

Les paragraphes suivants sont essentiellement inspirés des livres de A.P. Guimarães [Guimarães 2009] et de B.D. Cullity & C.D. Graham [Cullity 2009].

### **I.1 De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique**

Dans les matériaux ferromagnétiques, l'orientation des moments magnétiques est déterminée par une compétition entre différentes énergies. En l'absence de champ magnétique externe, l'énergie libre totale d'un système ferromagnétique peut s'écrire :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{éch}} + E_{\text{dip}} + E_{\text{ani}} \quad (\text{Eq.1.1})$$

où  $E_{\text{éch}}$ ,  $E_{\text{dip}}$ , et  $E_{\text{ani}}$  représentent respectivement les énergies d'échange, dipolaire et d'anisotropie. L'anisotropie magnétique, reliée à  $E_{\text{ani}}$  et caractérisée par la constante  $K$ , tend à diriger les moments magnétiques dans des directions privilégiées de l'espace, appelées « axes de facile aimantation ». Le couplage d'échange entre moments magnétiques voisins, relié à  $E_{\text{éch}}$  et caractérisé par la constante d'échange  $A$ , tend à orienter ces moments de façon parallèle. Il favorise donc un état uniformément aimanté en-dessous d'une température de

mise en ordre magnétique : la température de Curie, notée  $T_c$ . Au contraire, les interactions dipolaires, reliées à  $E_{\text{dip}}$ , tendent à refermer le flux magnétique au sein des matériaux. On peut définir une longueur d'échange, notée  $l_{\text{éch}}$ , en-dessous de laquelle les interactions de couplage prédominent sur les interactions dipolaires :

$$l_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \quad (\text{Eq.1.2})$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide. Cette longueur est généralement de quelques nm (Annexe 3).

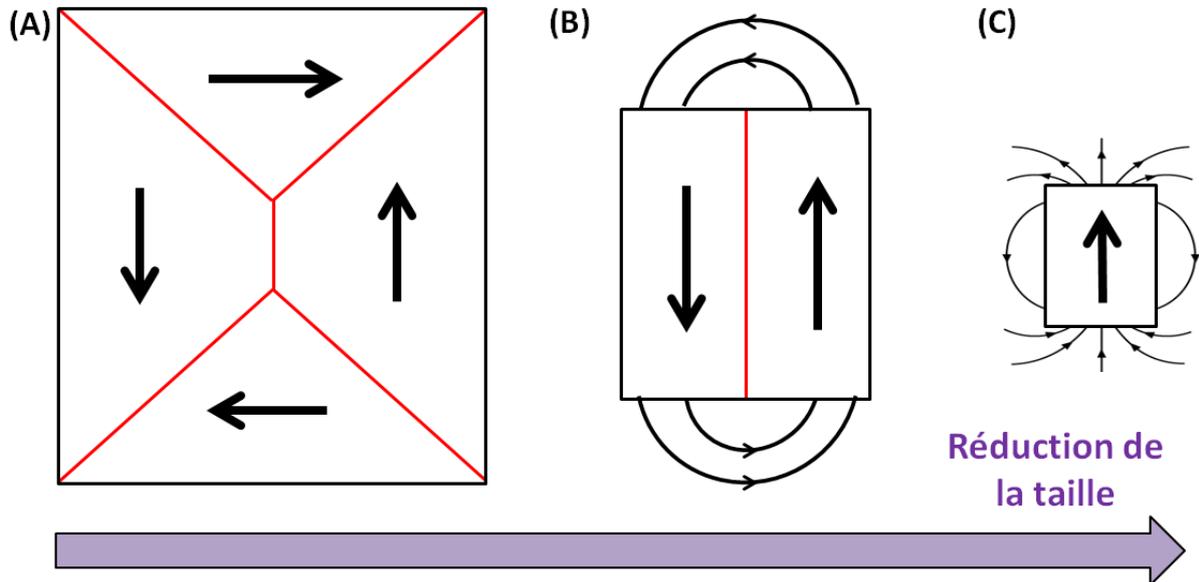
A l'équilibre, la configuration magnétique adoptée, c'est-à-dire l'orientation du moment magnétique porté par chaque atome, tend à minimiser l'énergie du système. Dans les matériaux ferromagnétiques massifs, la compétition entre les différentes énergies conduit à une division en domaines dits « de Weiss », en référence à P.-E. Weiss qui a suggéré cette théorie au début des années 1900 (figure 1.1A). Dans chaque domaine, règne une aimantation locale, orientée dans une direction différente de celle des domaines voisins. D'un domaine à l'autre, il existe une zone de transition appelée « paroi de Bloch » dans laquelle l'orientation des moments magnétiques varie progressivement d'une direction de l'aimantation locale à l'autre, et ce, dans la direction perpendiculaire au plan de la paroi. La largeur d'une paroi de Bloch à 180°, notée  $\delta_B$ , est déterminée par la compétition entre l'énergie d'échange et l'énergie d'anisotropie :

$$\delta_B = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (\text{Eq.1.3})$$

Elle peut varier d'une dizaine à une centaine de nm suivant le matériau considéré.

Si l'on considère maintenant un matériau ferromagnétique de dimension nanométrique, la création d'une paroi de Bloch devient trop coûteuse en énergie. Il existe en effet une taille critique, à l'échelle du nanomètre, en-dessous de laquelle une particule est monodomaine (figure 1.1C). Par conséquent, des nanoparticules (NPs) ferromagnétiques assez petites peuvent présenter une aimantation non nulle sans qu'un champ magnétique extérieur ait été appliqué pour aligner les moments atomiques. Cette différence de propriété magnétique entre les NPs et les matériaux massifs est l'une des plus notables qui puisse être

observée. On peut alors assimiler l'aimantation globale d'une particule monodomaine à un « macro-spin ».



**Figure 1.1.** Effet de la réduction de la taille sur la présence de domaines magnétiques dans un matériau ferromagnétique non-aimanté. Les segments rouges représentent les parois de Bloch, d'épaisseur  $\delta_B$ .

On note  $D_c$  le diamètre critique au-dessous duquel une particule sphérique est monodomaine :

$$D_c = 72 \frac{\sqrt{A \cdot K}}{\mu_0 M_s^2} \quad (\text{Eq.1.4})$$

Comme  $D_c$  dépend de  $A$ ,  $K$  et  $M_s$ , la taille critique est fonction de la nature du matériau considéré et de sa structure. Elle est généralement comprise entre une dizaine et quelques centaines de nm.

## I.2 Retournement de l'aimantation dans les nanoparticules magnétiques

**Modèle de Stoner-Wohlfarth (SW)** [Stoner 1948]. Ce modèle, par sa simplicité, est souvent utilisé pour décrire le retournement de l'aimantation dans les NPs monodomaines. Dans ce modèle, on considère une particule monodomaine de volume  $V$  présentant une anisotropie magnétique uniaxiale, c'est-à-dire avec un seul axe de facile aimantation, et dont l'aimantation globale  $\vec{M}$  est la somme des moments magnétiques portés par chaque atome (figure 1.2A). L'énergie d'anisotropie s'écrit en première approximation :

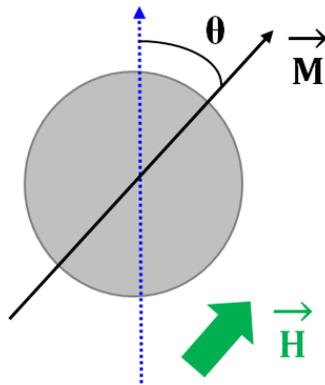
$$E_{\text{ani}} = K \cdot V \cdot \sin^2\theta \quad (\text{Eq.1.5})$$

où  $\theta$  est l'angle formé par l'aimantation  $\vec{M}$  et l'axe de facile aimantation. Lorsque  $\theta = 90^\circ$ ,  $E_{\text{ani}} = KV$  est maximale, autrement dit le produit  $K \times V$  correspond à une barrière d'énergie qui doit être franchie pour retourner l'aimantation de la particule (figure 1.2B). Plus la constante d'anisotropie et le volume de la NP sont grands, plus la particule est « coercitive » ou « dure ».

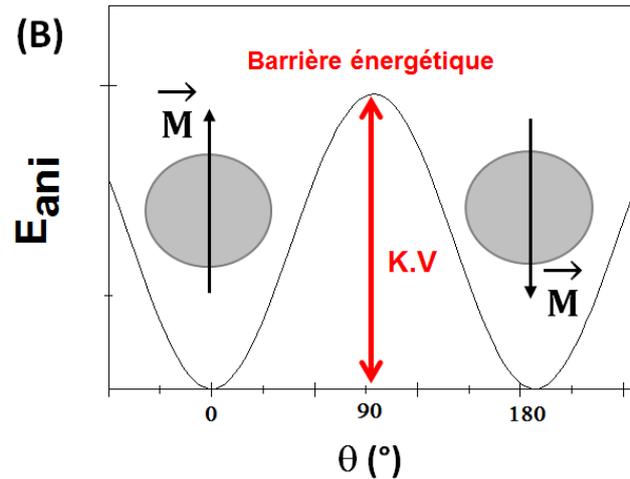
Ce modèle permet de décrire facilement le comportement super-paramagnétique qui apparaît quand le diamètre des particules diminue. On distingue deux cas, suivant la hauteur de cette barrière énergétique et l'énergie thermique qui est proportionnelle à  $k_B T$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température :

- (i)  $\underline{KV \gg k_B T}$ , la particule présente un comportement ferromagnétique dit « bloqué ». La barrière énergétique peut être franchie par l'application d'un champ magnétique  $\vec{H}$  de sens opposé à  $\vec{m}$  : plus le champ appliqué est intense, plus l'aimantation de la particule tend à suivre la direction du champ ;
- (ii)  $\underline{KV \leq k_B T}$ , la particule présente un comportement super-paramagnétique et la barrière énergétique est franchie seulement par l'apport d'énergie thermique. L'aimantation de la particule va alors fluctuer spontanément d'une direction de facile aimantation à l'autre. Ce phénomène doit absolument être évité pour l'élaboration d'aimants permanents, car la coercivité est nulle.

(A) **Axe de facile aimantation**



(B)



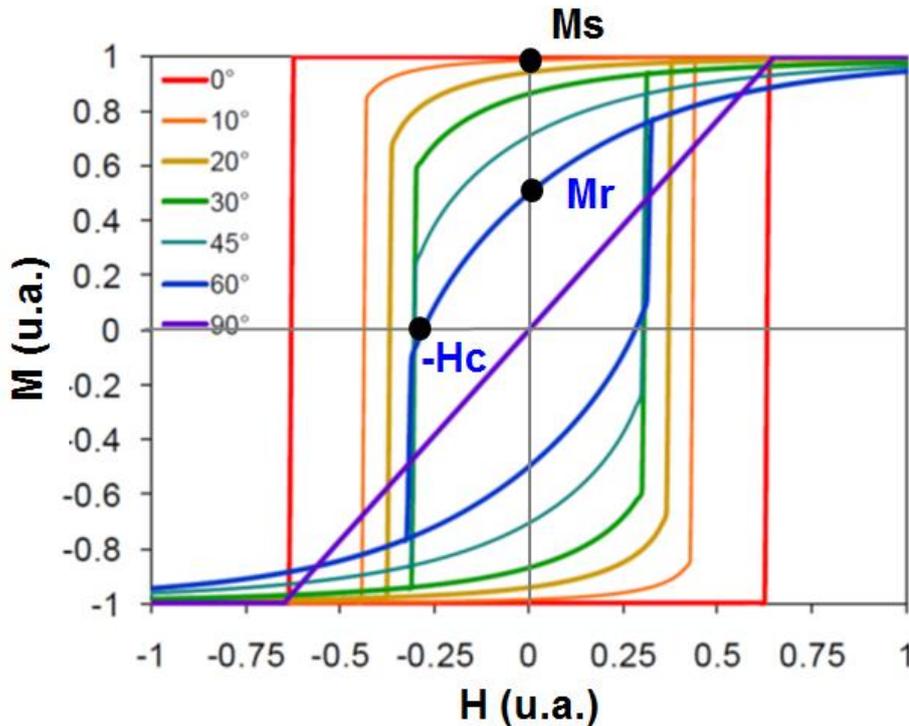
**Figure 1.2.** (A) Représentation schématique d'une NP monodomaine uniaxiale dont l'aimantation globale  $\vec{M}$  et l'axe de facile aimantation forment un angle  $\theta$ . (B) Energie d'anisotropie magnétique en fonction de l'angle  $\theta$ .

**Cycles d'hystérésis.** Toujours dans le cadre du modèle de SW, pour une particule ferromagnétique bloquée, sur la figure 1.3 est tracée la variation de l'aimantation  $\vec{M}$  en fonction du champ appliqué  $\vec{H}$ , pour différents angles  $\theta$  formés entre l'axe de facile aimantation et la direction du champ (figure 1.2A). Tant que  $\theta < 90^\circ$ , la variation de l'aimantation décrit un cycle d'hystérésis sur lequel on peut extraire plusieurs grandeurs (par exemple pour  $\theta = 60^\circ$  sur la figure 1.3) :

- l'aimantation à saturation  $M_s$ , lorsque l'aimantation  $\vec{M}$  est strictement parallèle à la direction du champ ;
- l'aimantation rémanente  $M_r$ , lorsque le champ a été coupé :  $M(H=0) = M_r$  ;
- le champ coercitif  $H_c$  (ou  $-H_c$ ), champ nécessaire pour annuler l'aimantation :  $M(H=H_c) = 0$ .

On remarque que la valeur de  $M_r$  et du champ coercitif de la NP sont maximales (resp. nulles) lorsque le champ est parallèle,  $\theta=0^\circ$  (resp. perpendiculaire,  $\theta=90^\circ$ ) à l'axe de facile aimantation.

Pour une assemblée à trois dimensions de nanoparticules identiques, sans interaction et dont les aimantations respectives sont orientées aléatoirement dans l'espace, le comportement attendu est une moyenne entre ces deux cas extrêmes, avec notamment un rapport  $M_r/M_s$  de 50%. Si l'on souhaite retrouver la situation où les valeurs de  $H_c$  et de  $M_r/M_s$  sont maximales, les axes de facile aimantation des NPs doivent être alignés parallèlement les uns par rapport aux autres.



**Figure 1.3.** Cycles d'hystérésis calculés à partir du modèle de Stoner-Wohlfarth pour une particule d'anisotropie uniaxiale, pour différents angles  $\theta$  formés entre l'axe de facile aimantation de l'objet et la direction du champ magnétique appliqué  $\vec{H}$ . Les points noirs indiquent la position des grandeurs  $H_c$  et  $M_r$  spécifiques à la situation où  $\theta = 60^\circ$ . Figure adaptée de [Ott 2015].

**Modes de retournement de l'aimantation.** Dans le modèle de SW, lorsque l'aimantation d'une NP ferromagnétique « bloquée » est retournée par l'application d'un champ, les moments magnétiques se retournent tous à l'unisson, il s'agit d'un retournement d'aimantation dit « collectif » et « cohérent » (ou uniforme). Cependant, le processus de retournement de l'aimantation pour les NPs ferromagnétiques monodomaines n'est pas nécessairement cohérent. Suivant la taille des nano-objets, des modes de renversement collectif mais non uniforme peuvent avoir lieu, tels que le *curling* (par « boucles ») et le *buckling* (par « vagues ») [Frei 1957, Aharoni 1958]. La nucléation-propagation de parois de domaines magnétiques, où le renversement des moments magnétiques nucléé localement puis se propage dans le matériau *via* le déplacement de parois, est un type de retournement de l'aimantation ni cohérent, ni collectif [Skomski 2003].

Etant donné que des champs coercitifs élevés et donc des fortes anisotropies sont nécessaires pour obtenir des NPs dures, il est intéressant de se pencher sur les sources d'anisotropie magnétique qui permettent aux NPs d'avoir une constante  $K$  élevée.

### I.3 Anisotropie magnétocristalline et anisotropie de forme

**Anisotropie magnétocristalline.** Cette anisotropie est primordiale pour la forte coercivité des matériaux ferromagnétiques. Elle tend à aligner les moments magnétiques dans certaines directions cristallographiques du réseau cristallin. Elle est principalement due à l'interaction entre les moments magnétiques et le réseau cristallin, par l'intermédiaire du champ électrique rayonné par les ions environnants. L'intensité de cette anisotropie dépend de la symétrie du réseau cristallin, qui va plus ou moins lever la dégénérescence des orbitales  $d$  ou  $f$ , et de la force du couplage spin-orbite des moments magnétiques.

(i) Symétrie du réseau. Dans les réseaux de haute symétrie, tels que les réseaux cubiques où le paramètre de maille  $a$  est équivalent suivant les trois directions de l'espace, les axes de facile aimantation sont multiples ; c'est par exemple le cas du fer CC (cubique centré). En revanche dans les réseaux présentant une anisotropie structurale, tels que les réseaux hexagonaux et quadratiques où le paramètre de maille  $c$  est différent de  $a$ , il n'existe qu'un seul axe de facile aimantation, généralement dirigé suivant l'axe  $c$  ; c'est par exemple le cas du cobalt HCP (hexagonal compact – figure 1.4A) et des mailles quadratiques de l'alliage fer-platine (figure 1.4B) et du composé intermétallique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (figure 1.4C). La structure  $L1_0$  de FePt peut être vue comme une succession de plans atomiques de fer et de platine suivant l'axe  $c$ , tandis que la structure de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  est beaucoup plus complexe, avec des plans d'atomes de néodyme, de bore et de fer espacés par des « filets » d'atomes de fer suivant l'axe  $c$ .

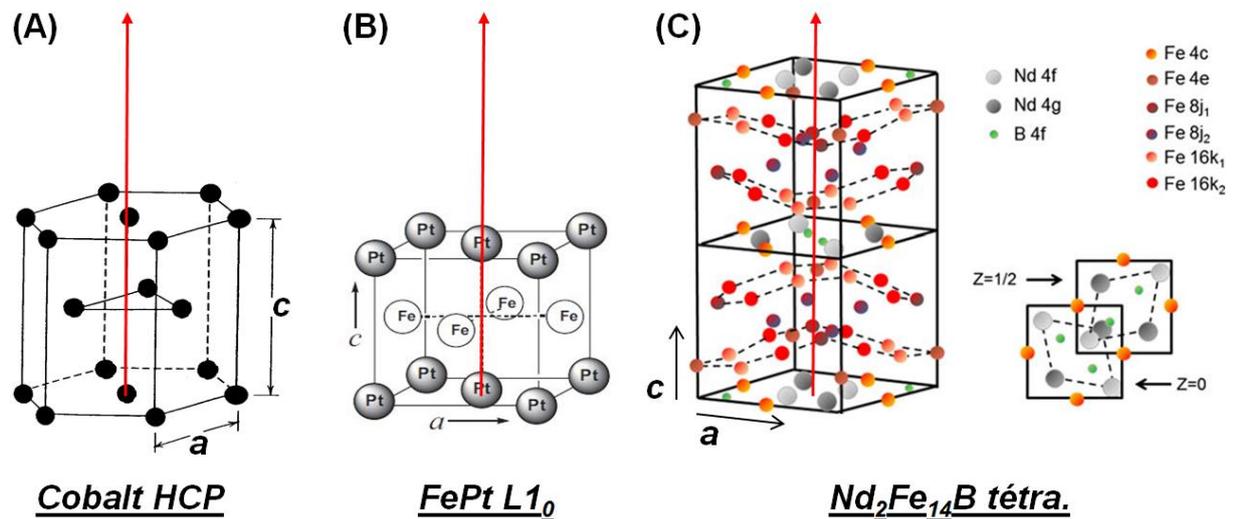
Dans ces cas d'anisotropie uniaxiale, la densité volumique d'énergie de l'anisotropie magnétocristalline peut s'écrire :

$$E_{\text{ani}} = K_1 \cdot \sin^2\theta + K_2 \cdot \sin^4\theta \quad (\text{Eq.1.6})$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline et où  $\theta$  est l'angle formé entre l'aimantation  $\vec{M}$  et l'axe de facile aimantation. On voit que l'énergie d'anisotropie est bien

minimale lorsque  $\sin(\theta) = 0$ , c'est-à-dire lorsque l'aimantation est suivant l'axe de facile aimantation ( $\theta = 0$ ). Plus les constantes d'anisotropie sont élevées, plus le matériau est coercitif. En général,  $K_1 \gg K_2$  et la valeur des constantes diminue lorsque la température augmente.

(ii) Force du couplage spin-orbite. Plus le couplage spin-orbite des moments magnétiques est fort, plus l'anisotropie magnétocristalline est élevée. C'est notamment le cas dans les composés où des terres rares sont présentes, tel que  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Mais c'est aussi le cas dans l'alliage  $\text{FePt}$ , où l'hybridation des orbitales des atomes 3d (Fe) conduit à la polarisation des spins des atomes 5d (Pt) qui, en retour, donne lieu à un fort couplage spin-orbite [Kabir 2014].



**Figure 1.4.** Représentations schématiques des mailles (A) HCP du cobalt, (B) quadratique ( $L1_0$ ) de l'alliage  $\text{FePt}$  (figure adaptée de [Sun 2006]) et (C) quadratique du composé intermétallique  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (figure adaptée de [Lewis 2013]). Les flèches rouges indiquent l'orientation de la direction de facile aimantation, suivant l'axe  $c$  des trois structures.

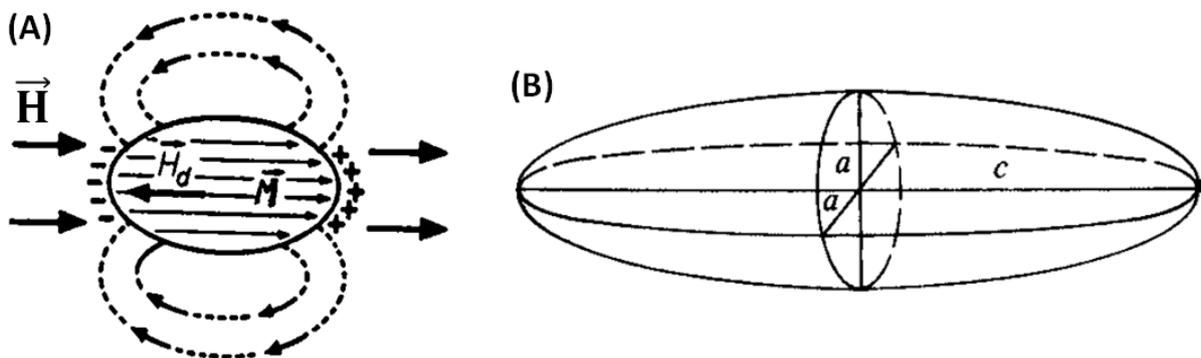
Ainsi, la phase  $\text{FePt } L1_0$  et le composé  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  présentent une constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_1$  très élevée ( $6,6 \cdot 10^6$  et  $4,9 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$  respectivement) grâce, à la fois à la structure anisotrope dans laquelle ils cristallisent et au fort couplage spin-orbite. En revanche, la valeur de la constante  $K_1$  pour le cobalt HCP est beaucoup plus faible ( $0,52 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ ) car même si la symétrie du réseau est hexagonale, le couplage spin-orbite est moins fort que dans les deux cas précédents. Notons cependant que la constante  $K_1$  du cobalt HCP reste plus élevée d'un facteur 10 environ par rapport à celle du fer CC ( $0,048 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ ).

**Anisotropie magnétique de forme.** La création de pôles magnétiques dans un matériau conduit à la présence d'un champ démagnétisant noté  $\vec{H}_d$ , tel que  $\vec{H}_d = -N\vec{M}$ , qui s'oppose à l'aimantation qui le produit (figure 1.5A).  $N$  est le facteur démagnétisant, dont la valeur dépend de la géométrie du matériau et de la direction considérée. Par exemple pour un ellipsoïde de révolution uniformément aimanté (figure 1.5B), l'énergie dipolaire s'écrit :

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot V \cdot M_s^2 \cdot (N_a \cdot \sin^2\theta + N_c \cdot \cos^2\theta) \quad (\text{Eq.1.7})$$

où  $V$  est le volume de l'objet,  $N_a$  et  $N_c$  (avec  $2N_a + N_c = 1$ ) sont les facteurs démagnétisants respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe de l'ellipsoïde, et  $\theta$  est l'angle entre l'aimantation et le grand axe. Plus l'ellipsoïde est long, plus le facteur  $N_c$  tend vers 0 tandis que le facteur  $N_a$  tend vers 0,5. L'énergie dipolaire est donc minimale pour  $\sin(2\theta) = 0$ , c'est-à-dire lorsque l'aimantation est suivant le grand axe de l'objet ( $\theta = 0$ ). Le grand axe de l'ellipsoïde joue ainsi un rôle de direction de facile aimantation.

Les aimants industriels AlNiCo, constitués d'aiguilles FeCo dans une matrice non magnétique AlNi, bénéficient par exemple de cette anisotropie qui dépend uniquement de la forme de l'objet. Ainsi, contrairement aux aimants NdFeB et SmCo qui présentent une anisotropie magnétocristalline dépendante de la température, les propriétés des aimants AlNiCo sont peu sensibles à l'élévation de la température jusqu'à 500°C environ.

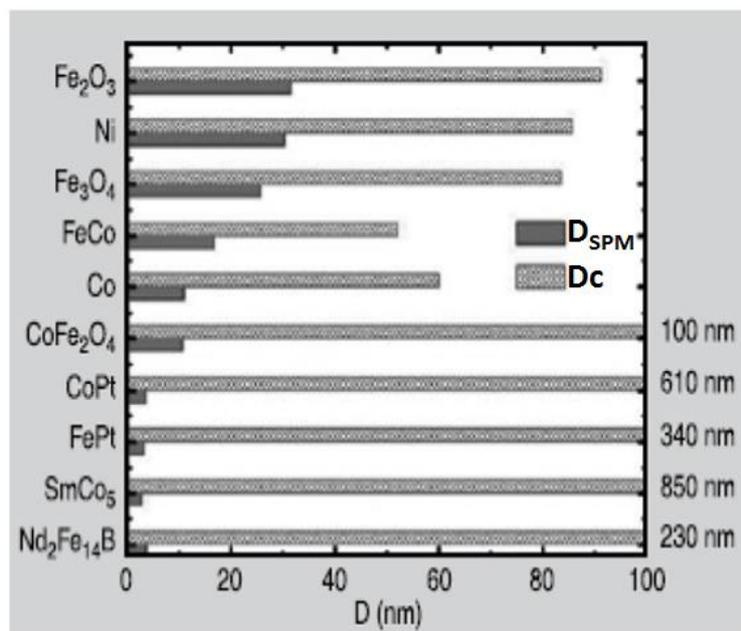


**Figure 1.5.** Représentations schématiques (A) de la présence de pôles magnétiques et de l'influence du champ démagnétisant  $\vec{H}_d$  dans un grain ferromagnétique allongé et (B) d'un ellipsoïde de révolution de longueur  $c$  et de largeur  $a$ . Figures adaptées de [Degauque 1992].

## I.4 Bilan sur le ferromagnétisme de nanoparticules

Nous avons vu que pour obtenir des NPs très coercitives, il faut que ces particules soient assez petites pour être monodomaines, mais avec une taille et une constante d'anisotropie magnétique suffisamment grandes pour présenter un comportement ferromagnétique bloqué à température ambiante, condition nécessaire pour élaborer des aimants permanents.

Les matériaux avec des valeurs de  $K_1$  élevées et de  $M_s$  modérées, tels que les composés intermétalliques à base de terres rares (NdFeB, SmCo) et les alliages 3d-5d (FePt, CoPt), peuvent être monodomaines jusqu'à des tailles de plusieurs centaines de nm et ne présentent pas de comportement super-paramagnétique jusqu'à des diamètres de seulement quelques nm (figure 1.6). En revanche pour les métaux 3d tel que le cobalt, cette gamme de taille entre le super-paramagnétisme ( $\sim 15$  nm) et la division en multi-domaines ( $\sim 100$  nm) est beaucoup plus réduite. Pour obtenir des champs coercitifs élevés avec des NPs monodomaines de cobalt, outre le fait d'augmenter leur taille, l'anisotropie magnétique peut être renforcée en ajoutant une contribution d'anisotropie de forme.



**Figure 1.6.** Tailles critiques à température ambiante de particules sphériques de différents matériaux : limite monodomaine ( $D_c$ ) et limite super-paramagnétique ( $D_{SPM}$ ). Figure adaptée de [Poudyal 2013].

## II. Généralités sur la synthèse de nanoparticules métalliques en phase liquide

Dans cette section, nous allons nous restreindre aux NPs magnétiques métalliques obtenues par des méthodes de cristallisation en phase liquide à partir d'un précurseur dissout.

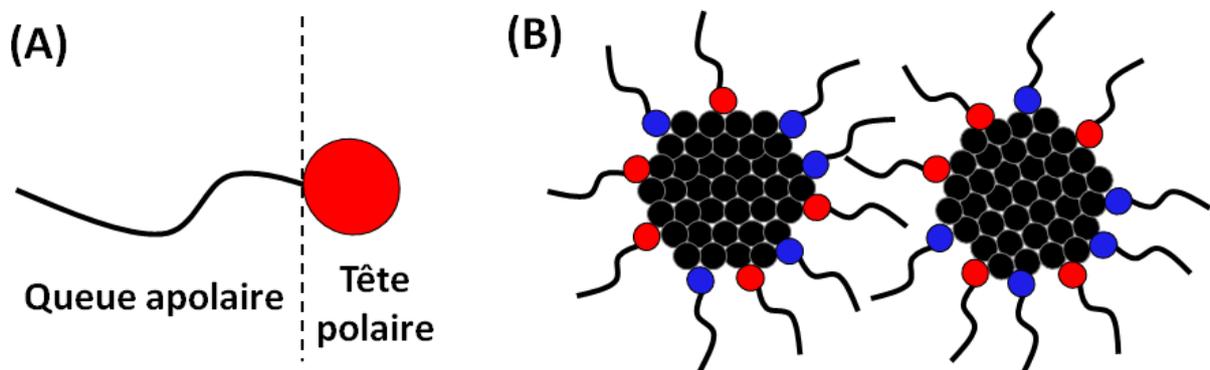
### II.1 Espèces chimiques mises en jeu

La cristallisation de particules métalliques met en jeu plusieurs espèces chimiques en solution, jouant chacune un rôle spécifique :

- Le(s) précurseur(s). Ce sont les espèces chimiques contenant les éléments inorganiques (Fe, Co, Ni ...) constituant les NPs finales. Il peut s'agir de complexes organométalliques (c'est-à-dire comprenant des liaisons métal-carbone, éventuellement métal-azote), de complexes inorganiques (comprenant des liaisons métal-oxygène comme dans les acétylacétonates), ou encore de « sels métalliques » comme les halogénures. L'élément métallique peut avoir différents degrés d'oxydation:
  - Un degré d'oxydation (0), comme dans les métaux carbonyles  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Les NPs sont alors obtenues par thermodécomposition des précurseurs : les liaisons chimiques métal-carbone sont rompues par un apport d'énergie thermique ;
  - Un degré d'oxydation (+II) ou (+III). Dans ce cas la présence d'un agent réducteur (molécules organiques, hydrures,  $\text{H}_2$ , etc.) permet de réduire les cations métalliques pour former les NPs. Un apport d'énergie thermique est souvent nécessaire ;
- Le solvant. Il est le plus souvent organique, car les métaux ferromagnétiques sont facilement oxydables dans l'eau. Le solvant permet en général un mélange homogène de toutes les espèces chimiques présentes. C'est aussi le milieu dans lequel germent et croissent les NPs. La polarité du solvant est choisie en fonction des précurseurs utilisés : les solvants apolaires, tels que le toluène, le mésitylène ou certains éthers, sont typiquement utilisés dans les synthèses organométalliques [Sun 2000, Ciuculescu 2009, Lacroix 2009], tandis que des solvants polaires, tels que les polyols, sont plutôt

utilisés dans le cas des complexes inorganiques et des sels métalliques [Jeyadevan 2003, Soumare 2009] ;

- Le(s) stabilisant(s). Les atomes en surface des NPs étant sous-coordinés, c'est-à-dire liés à moins d'atomes que ceux au cœur des particules, la tension de surface des NPs est très élevée. Elles sont donc instables et ont tendance à s'agglomérer pour former des particules plus grosses car de moindre surface. Afin de conserver la taille nanométrique des objets et leurs propriétés associées, il est nécessaire de diminuer leur tension de surface en les stabilisant par l'adsorption de molécules à longues chaînes carbonées à leur surface. Ces molécules sont appelées tensioactifs (ou surfactants), dont la tête polaire s'adsorbe sur la surface des NPs et dont la longue queue apolaire baigne dans le solvant organique (figure 1.7A). En plus de cette stabilisation thermodynamique de surface, la présence des longues chaînes carbonées autour de chaque NP joue le rôle de barrière stérique qui empêche la coalescence des particules (figure 1.7B) ;

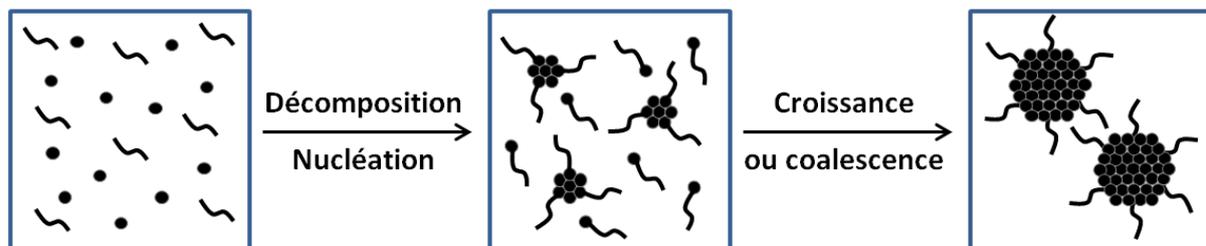


**Figure 1.7.** Représentations schématiques (A) d'un tensioactif et (B) de deux NPs stabilisées par deux types de tensioactifs à leur surface qui empêchent l'agglomération des nano-objets.

## II.2 Nucléation-croissance

Les propriétés physiques et chimiques des NPs dépendent de leur taille, de leur structure et de leur forme. Ces paramètres sont contrôlés par le processus chimique de formation en solution dans lequel on distingue deux étapes (figure 1.8) :

- (i) La nucléation, au cours de laquelle sont formés des nucléis (ou germes) en solution, c'est-à-dire des agrégats de quelques atomes à quelques centaines d'atomes. Ces nucléis sont les « noyaux » de départ pour la formation des NPs ;
- (ii) La croissance, au cours de laquelle les nucléis vont grossir pour donner les NPs avec leur taille finale, grâce à l'apport d'atomes supplémentaires.



**Figure 1.8.** Représentation schématique de l'étape de décomposition des précurseurs et nucléation des NPs, suivie de l'étape de croissance des NPs en phase liquide.

Il existe deux types de nucléation.

- La nucléation homogène a lieu spontanément et de façon stochastique dans le milieu réactionnel. Elle intervient lorsque les nucléis sont suffisamment gros pour être stables et rester dans le milieu [Thanh 2014] ;
- La nucléation hétérogène intervient grâce à la présence de germes d'un premier métal préalablement introduits dans le milieu qui permettent d'abaisser la barrière énergétique pour la formation de nucléis. Les particules du métal désiré viennent alors croître sur ces germes. Pour la croissance de fer ou de cobalt, il s'agit souvent de germes de métaux nobles comme le platine [Viau 2001, Farrell 2003].

La nucléation est poursuivie par une étape de croissance. Les NPs vont alors grossir pour atteindre leur taille finale. Cette étape de croissance peut être gouvernée par différents mécanismes :

- Croissance par diffusion atome par atome : il s'agit d'une croissance homogène où les précurseurs non consommés lors de l'étape de nucléation vont être réduits et venir se lier à la surface des NPs ;
- Croissance par coalescence: deux particules vont coalescer pour former une particule plus grosse et donc plus stable ;
- Croissance par mûrissement d'Ostwald : les particules les moins stables (les plus petites) vont se redissoudre au profit des particules les plus grosses.

Notons que la synthèse de NPs d'alliages bimétalliques met en jeu un processus de nucléation-croissance souvent complexe, car des précurseurs de métaux différents sont présents [Alloyeau 2012]. Des NPs de solutions solides [Sun 2000, Margeat 2007], de type cœur-coquille [Ciuculescu 2007, Mattei 2013] ou encore de type hétérodimère [Figuerola 2008, Yu 2013] peuvent ainsi être obtenues suivant les conditions de synthèse, la nature des précurseurs utilisés, la composition des alliages et la miscibilité des éléments chimiques mis en jeu.

### **III. Synthèse de nanoparticules de fer et de fer-cobalt par voie organométallique**

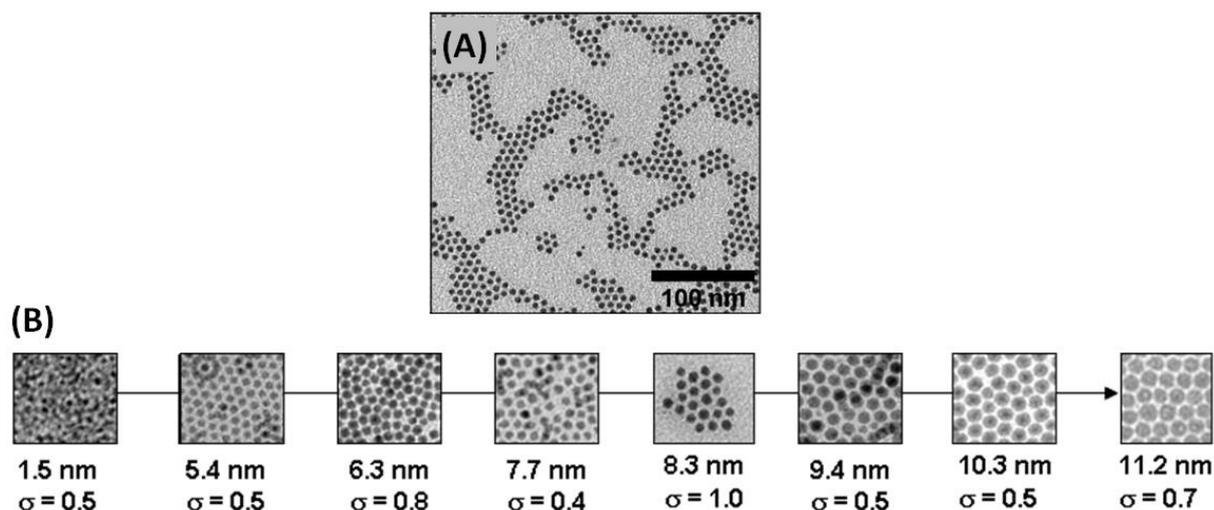
La synthèse organométallique de NPs a été développée par B. Chaudret dans les années 1980-1990 [Duteil 1993]. Cette approche consiste à synthétiser des NPs métalliques dans un solvant apolaire à partir de complexes organométalliques sous dihydrogène et en présence de stabilisants. Les principaux avantages de cette approche résident (i) dans la décomposition facile de précurseurs très réactifs, (ii) dans le suivi de conditions douces (température et pression modérées) et (iii) dans le fait qu'elle ne génère pas de sous-produits pouvant « polluer » les NPs [Chaudret 2007]. La taille, la forme mais aussi l'état de surface peuvent ainsi être finement contrôlés.

## III.1 Synthèse de nanoparticules de fer à partir d'amidure de Fe<sup>II</sup>

Beaucoup d'études ont été réalisées sur la synthèse de NPs Fe car elles trouvent des applications importantes, notamment dans le domaine biomédical [Lacroix 2013], de la catalyse en phase liquide [Fan 2010] et de la dépollution environnementale [Zhang 2003]. La synthèse la plus courante met en jeu la thermodécomposition de Fe(CO)<sub>5</sub> à haute température [Huber 2005].

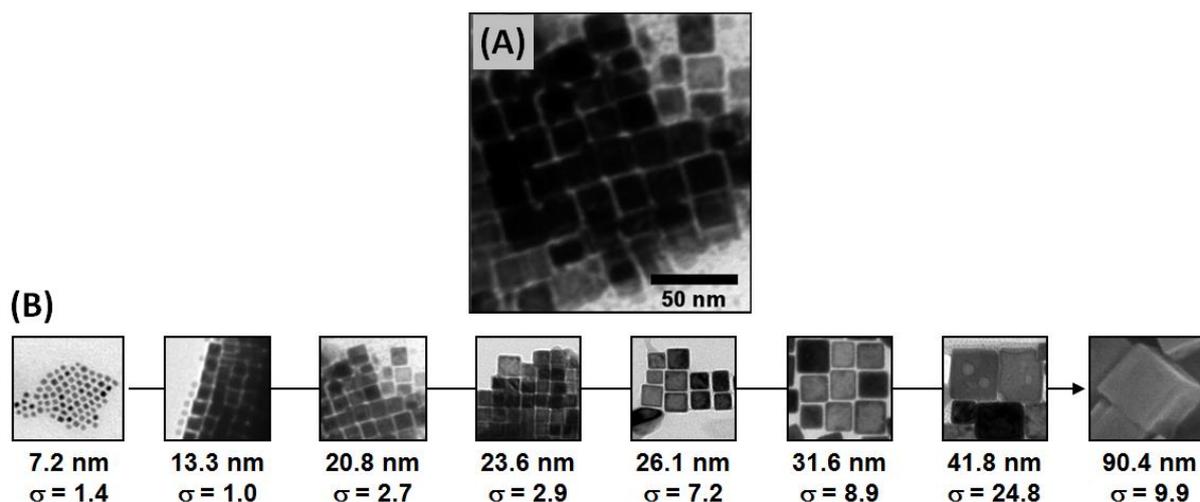
Une approche alternative, basée sur la réduction d'un complexe de Fe<sup>II</sup> sous pression de dihydrogène et dans des conditions douces a été développée par l'équipe de B. Chaudret à partir de 2004 [Dumestre 2004, Lacroix 2008-a]. La taille et la forme des NPs ont pu être contrôlées en ajustant certains paramètres de la synthèse comme la nature du précurseur et des surfactants, ou encore la température de réaction.

Lacroix *et al.* ont montré qu'avant l'étape de nucléation, la réaction du précurseur Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, appelé par la suite « FeNSi », avec les surfactants utilisés (mélange d'acide carboxylique et d'amine à longues chaînes carbonées) conduit à la formation de deux complexes dans le milieu réactionnel [Lacroix 2009]. La cinétique de décomposition de ces complexes gouverne la formation des NPs. Le premier complexe, de type amidure, est peu stable et se décompose rapidement pour alimenter une nucléation rapide ; tandis que le second, de type carboxylate de Fe<sup>II</sup>, est relativement stable, se décomposant lentement pour alimenter la croissance des NPs. Leur proportion relative étant gouvernée par le rapport acide/amine introduit, il est possible de contrôler assez finement la taille finale des particules (figure 1.9). En effet, la teneur en précurseur « carboxylate » augmentant, le précurseur réactif diminue, limitant ainsi l'étape de nucléation. La croissance s'effectue donc sur un nombre de germes limités, conduisant à des particules de plus grande taille (figure 1.9B).



**Figure 1.9.** Images TEM de NPs sphériques de Fe métallique synthétisées à partir de FeNSi. La figure (B) montre l'augmentation de la taille des NPs lorsque le rapport acide/amine augmente (de gauche à droite) [Lacroix 2008-a].

Lorsque le rapport acide/amine dépasse une valeur-seuil, des super-structures organiques peuvent se former avant la réduction des précurseurs. Les étapes de nucléation et de croissance ayant lieu dans ce milieu anisotrope confiné, une modification de la forme des NPs est observée, conduisant à la formation de nanocubes (figure 1.10) ou d'étoiles anisotropes.

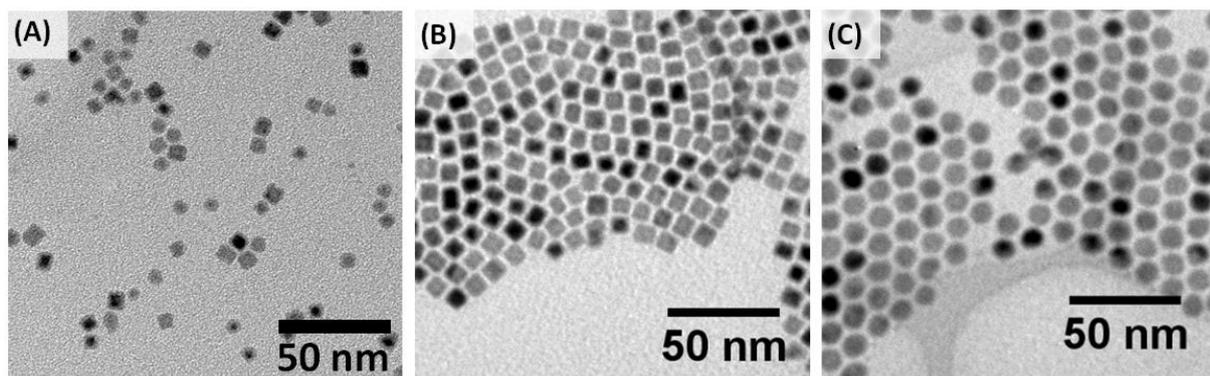


**Figure 1.10.** Images TEM de NPs cubiques de Fe métallique synthétisées à partir du FeNSi. La figure (B) montre l'augmentation de la taille des NPs lorsque le rapport acide /amine augmente (de gauche à droite) [Lacroix 2008-a].

Les mesures magnétiques ont montré que, quelle que soit leur taille, les NPs présentent une aimantation à saturation qui atteint des valeurs très proches de celle du fer massif, soit  $220 \text{ emu/g}_{\text{Fe}}$  après normalisation par la teneur métallique [Lacroix 2008-b, Mehdaoui 2011]. Contrairement aux synthèses mettant en jeu la thermodécomposition de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , la surface des particules n'est pas polluée par des molécules, telles que CO, qui font chuter leur aimantation.

### III.2 Synthèse de nanoparticules de fer-cobalt à partir d'amidures de $\text{Fe}^{\text{II}}$ et de $\text{Co}^{\text{II}}$

Dans le cadre de la thèse de C. Garnero au LPCNO, des NPs FeCo ont été synthétisées en adaptant la synthèse organométallique de NPs Fe avec l'utilisation des amidures de fer et de cobalt ( $\text{FeNSi}$  et  $\text{CoNSi}$ ). Là encore, la taille et la forme des NPs peuvent être contrôlées en faisant varier la nature et la concentration des ligands (figure 1.11). La composition  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  peut être modulée en ajustant le rapport  $\text{FeNSi}/\text{CoNSi}$  introduit en début de réaction. Contrairement à la majorité des résultats reportés dans la littérature [Wang 2009, Desvaux 2010, Pal 2010, Abbas 2013], les NPs présentent une composition chimique homogène et des propriétés magnétiques très proches de celles du matériau massif, et ce, directement après synthèse.



**Figure 1.11.** Images TEM de NPs de  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  à partir des amidures  $\text{FeNSi}$  et  $\text{CoNSi}$  : (A) cubes et sphères de  $6,5 \pm 0,7 \text{ nm}$ , (B) cubes de  $8,1 \pm 0,5 \text{ nm}$  et (C) sphères de  $10,9 \pm 0,8 \text{ nm}$ .

## IV. Nanoparticules anisotropes de cobalt

### IV.1 Synthèse par voie polyol

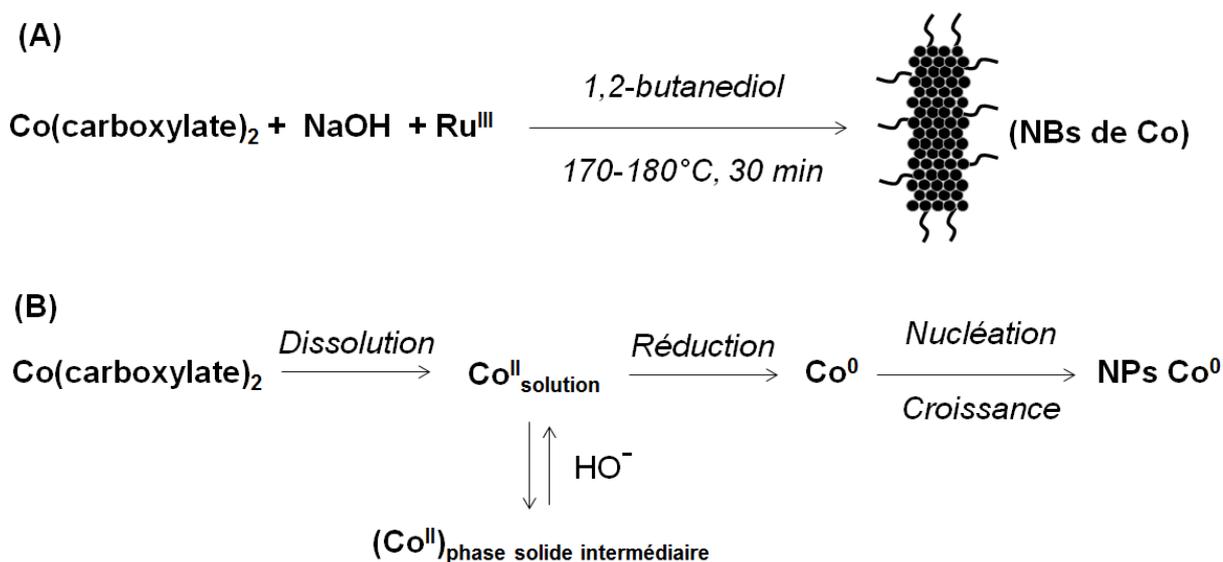
La méthode polyol a d'abord été développée pour la synthèse de particules sphériques de Ni et de Co [Fiévet 1989] avant d'être étendue à des particules polymétalliques à base de Fe, Co et Ni [Viau 1996, Toneguzzo 2000, Kodama 2006], puis à des particules anisotropes de Co et de CoNi [Ung 2007, Soumare 2009].

La synthèse de NPs par voie polyol consiste à réduire des complexes inorganiques ou des sels métalliques dans un  $\alpha$ -diol liquide, tel que le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol ou encore le 1,2-butanediol. Les avantages de ces liquides sont multiples : (i) ils peuvent dissoudre facilement les sels métalliques grâce à leur polarité élevée, contrairement à la plupart des solvants organiques ; (ii) ils permettent de réduire les cations métalliques ; (iii) ils possèdent un haut point d'ébullition (190-200°C) et permettent donc de travailler dans une gamme de température assez large, et (iv) la synthèse polyol peut être adaptée pour des productions à grande échelle. Dans cette méthode, le polyol sert à la fois de réducteur doux et de milieu de croissance des particules métalliques. Contrairement aux NPs synthétisées par voie organométallique, la surface des NPs est généralement oxydée en fin de synthèse [Maurer 2009].

La synthèse polyol de NPs anisotropes de Co de structure HCP a été reportée pour la première fois en 2009 par Soumare *et al.* [Soumare 2009]. Cette synthèse est schématisée sur la figure 1.12A. Elle ne nécessite pas d'atmosphère contrôlée. Parmi les différents polyols étudiés, le 1,2-butanediol est le seul ayant permis d'obtenir des NPs Co non agglomérés et de diamètre régulier. Le précurseur de Co est un carboxylate de cobalt  $\text{Co}(\text{RCO}_2)_2$ . Il sert à la fois de source d'ions  $\text{Co}^{2+}$  et de source d'ions carboxylates  $\text{RCO}_2^-$  qui vont jouer le rôle de stabilisants lors de la croissance du cobalt métallique. Le carboxylate présente une longue chaîne carbonée, généralement de 6 à 12 atomes de carbone, le plus couramment utilisé étant le laurate de cobalt  $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2)_2$ .

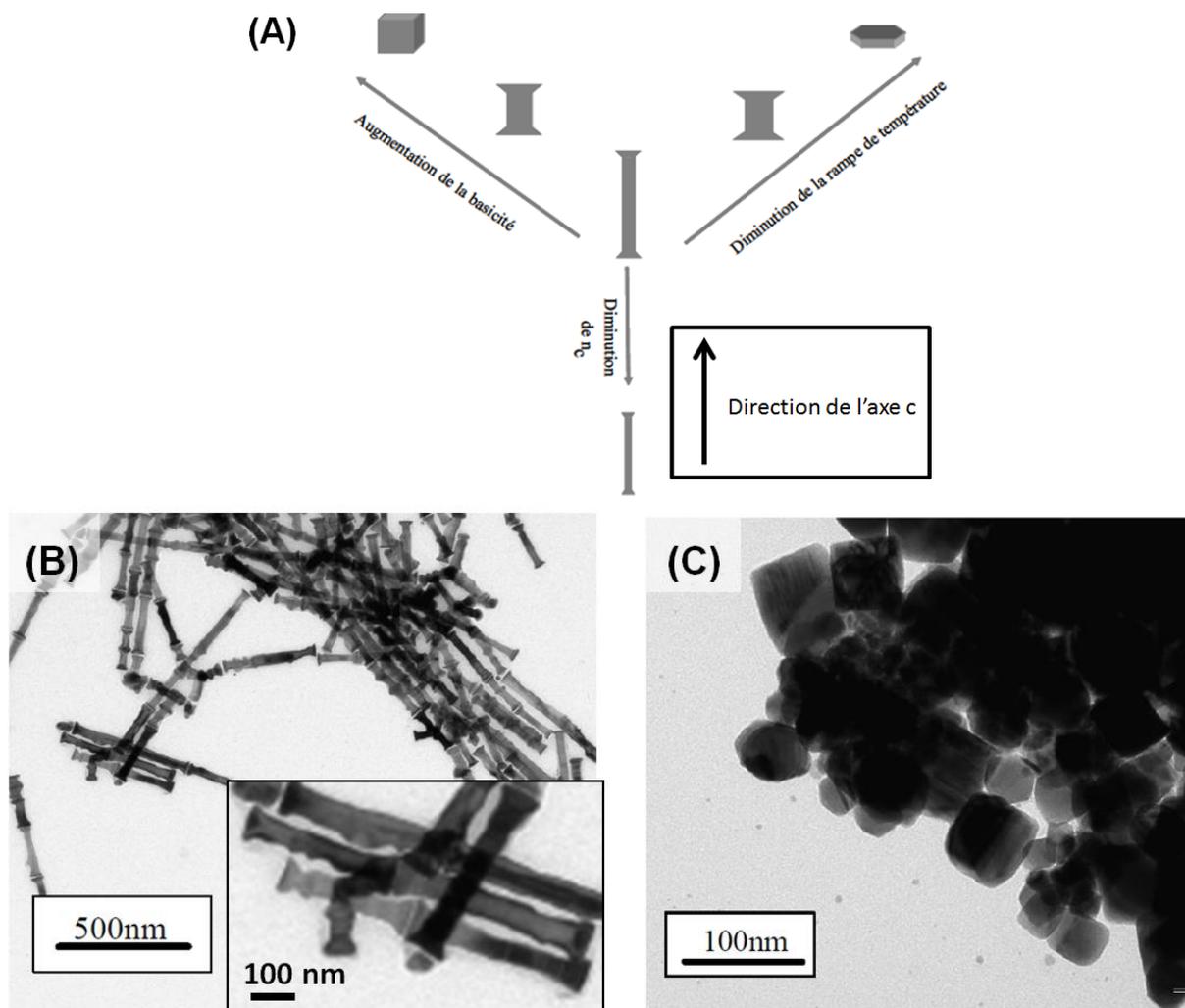
Un complexe de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  est ajouté dans le milieu pour contrôler l'étape de nucléation. Les espèces de  $\text{Ru}^{\text{III}}$  se réduisent à plus basse température que les ions  $\text{Co}^{2+}$ . L'introduction d'une petite quantité de complexes  $\text{Ru}^{\text{III}}$  permet de former *in situ* des germes de ruthénium métallique qui servent à la croissance des NPs Co par nucléation hétérogène.

Enfin la basicité du milieu, contrôlée via l'addition d'hydroxyde de sodium, NaOH, permet de contrôler la vitesse de réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$ . Si les mécanismes sont toujours à l'étude, l'addition de NaOH permet de moduler la concentration d'ions  $\text{Co}^{2+}$  en solution par la stabilisation d'une phase solide intermédiaire de type hydroxy-carboxylate de  $\text{Co}^{\text{II}}$  [Soumare 2008-a]. Alors que les ions en solution se réduisent rapidement pour former des NPs, cette phase solide joue le rôle de réservoir pour leur croissance (figure 1.12B). L'addition de NaOH permet également d'augmenter le pouvoir réducteur du polyol, au travers de la formation d'aldéhydes, accélérant ainsi les cinétiques de réduction des ions en solution [Viau 1995].



**Figure 1.12.** (A) Schéma de synthèse de NBs Co par la méthode polyol. (B) Mécanisme réactionnel proposé par Soumare *et al.* sur la synthèse de NPs anisotropes de Co par voie polyol [Soumare 2008—b, Soumare 2009].

Pour des concentrations fixées en précurseur de cobalt et complexe de ruthénium, la taille et la forme des NPs sont principalement contrôlées par la concentration en NaOH, la rampe de montée en température et la longueur de la chaîne carbonée du carboxylate de Co (figure 1.13). Les diamètres et longueurs des NBs Co peuvent ainsi être contrôlés respectivement entre 10 et 40 nm et entre 50 et 400 nm. Les écart-types normalisés  $\sigma/D$  sont d'environ 20% pour les longueurs et 10% pour les diamètres.



**Figure 1.13.** (A) Représentation schématique des différentes morphologies de NPs Co obtenues en fonction des principaux paramètres réactionnels de la méthode polyol ; «  $n_c$  » correspond au nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle du carboxylate de Co ; figure adaptée de [Soumare 2008-c]. Images TEM de NPs de Co synthétisées avec une concentration en NaOH (B) de 0,02 mol/L et (C) de 0,2 mol/L [Soumare 2008-d].

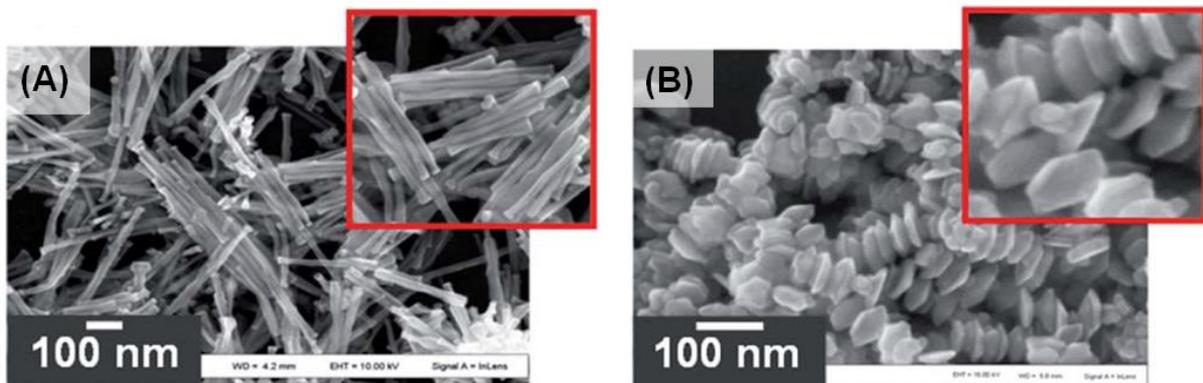
Plus récemment, Aït Atmane *et al.* ont montré que le potentiel chimique des ligands est un facteur clef qui détermine si la croissance s'effectue parallèlement ou perpendiculairement à l'axe  $c$  de la structure HCP, autrement dit si les facettes (10-10) ou (0001) sont stabilisées de façon préférentielle par les ligands au cours de l'étape de croissance [Aït Atmane 2014].

Des calculs théoriques ont montré que l'adsorption d'ions carboxylates en surface du cobalt HCP diminuait plus efficacement l'énergie des facettes les moins denses, à savoir les facettes (10-10). Etant mieux stabilisées, ces plans vont se développer, conduisant à une

croissance parallèle à l'axe  $c$  et donc à la formation de bâtonnets. Néanmoins, lorsque la concentration en ligands carboxylates dépasse un certain seuil, le taux de recouvrement maximal des facettes (0001) devient plus élevé, ayant pour effet de diminuer l'énergie de ces plans et de conduire à leur stabilisation, au détriment des faces (10-10). Des plaquettes sont alors issues de cette croissance. Deux effets sont donc en compétition, induisant un changement de régime de croissance avec l'augmentation de la concentration en carboxylates.

Ces prédictions théoriques ont été vérifiées expérimentalement par Aït Atmane *et al.*, l'addition de deux équivalents supplémentaires d'ions laurates dans le milieu induisant la croissance de plaquettes plutôt que de bâtonnets (figure 1.14).

Cette stabilisation des faces (0001) ou (10-10) permet aussi d'expliquer la présence quasi-systématique d'extrémités évasées aux sommets des bâtonnets (figure 1.13, encart). En effet, comme les ions  $\text{Co}^{2+}$  auxquels les ligands étaient initialement liés sont consommés au cours de la synthèse, la concentration en ligands libres carboxylates augmente avec le temps de réaction et peut atteindre le seuil critique.



**Figure 1.14.** Images MEB de NPs de Co synthétisées par réduction du laurate de cobalt  $\text{Co}(\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2)_2$  dans le 1,2-butanediol (A) dans des conditions standards et (B) en présence de 2 équivalents supplémentaires d'ions laurates  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2^-$  [Aït Atmane 2014].

## IV.2 Propriétés magnétiques

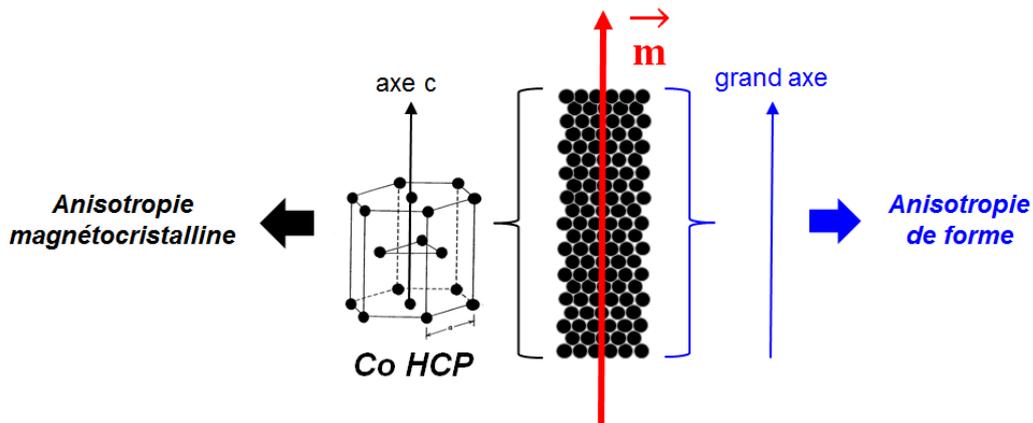
### IV.2.1 Intérêts des nanoparticules anisotropes de cobalt

Le cobalt présente une aimantation à saturation importante, égale à  $1424 \text{ emu/cm}^3$  et proche de celle du fer ( $1711 \text{ emu/cm}^3$ ), en plus de sa constante d'anisotropie magnétocristalline élevée lorsqu'il cristallise dans la structure HCP.

La formation de particules anisotropes de cobalt permet d'ajouter une anisotropie de forme à cette anisotropie magnétocristalline, afin d'augmenter l'anisotropie magnétique totale. Pour cela, l'axe de croissance des NBs Co et l'axe  $c$  de la structure HCP qui correspond à l'axe de facile aimantation, doivent se trouver dans la même direction (figure 1.15). Le champ d'anisotropie total  $H_{A,tot}$ , qui correspond au champ interne qui maintient l'aimantation suivant l'axe des NBs, peut alors s'écrire comme la somme du champ d'anisotropie magnétocristalline,  $H_{A,mc}$ , et du champ d'anisotropie de forme,  $H_{A,f}$ , selon l'équation suivante :

$$H_{A,tot} = H_{A,mc} + H_{A,f} \quad (\text{Eq.1.8})$$

où  $H_{A,mc} = K_1/2\pi M_s = 7,3 \text{ kOe}$ , et  $H_{A,f} = 2\pi M_s = 8,9 \text{ kOe}$  si l'on considère un fil infiniment long et de forme ellipsoïdale dans le modèle de SW, en prenant les valeurs du cobalt HCP massif pour  $K_1$  et  $M_s$ . Le champ d'anisotropie total peut donc atteindre une valeur aussi élevée que  $16,2 \text{ kOe}$  avec ces considérations.



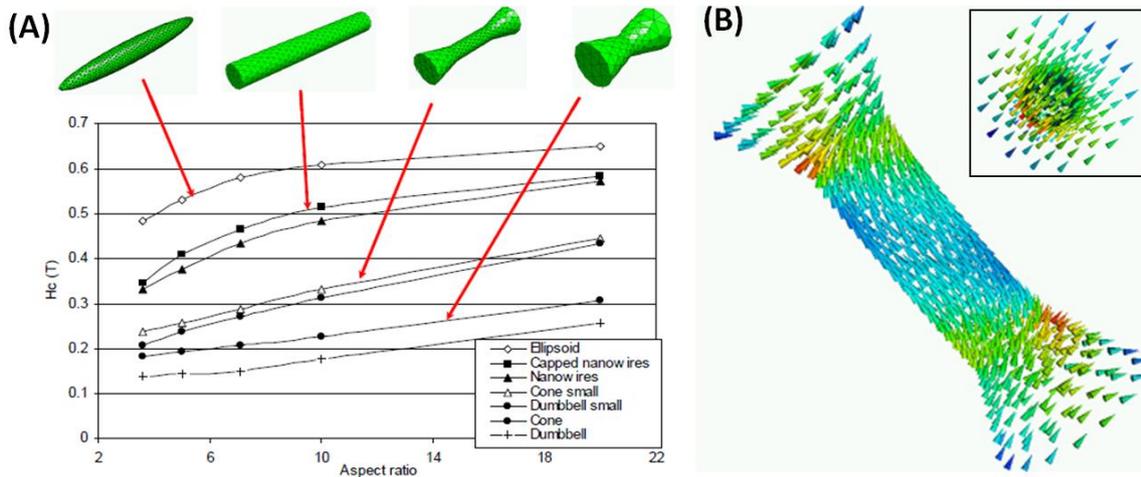
**Figure 1.15.** Représentation schématique d'un nanobâtonnet de cobalt dont l'axe  $c$  de la structure HCP et le grand axe de la forme allongée sont dans la même direction, permettant d'ajouter les contributions d'anisotropie magnétocristalline et d'anisotropie de forme. Le vecteur  $\vec{m}$  représente l'aimantation de la particule.

## IV.2.2 Effet de la morphologie et des dimensions

Contrairement au cas précédent, nous avons vu que les particules de cobalt obtenues avec les synthèses chimiques sont de taille finie et de forme différente d'un ellipsoïde. Pour rendre compte de cet effet, Ott *et al.* ont réalisé des simulations micro-magnétiques sur le champ coercitif de nanoparticules anisotropes, en fonction de leur forme et de leur rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre) [Ott 2009]. Dans ces simulations, la longueur des objets a été fixée à 100 nm et le rapport d'aspect a été varié en ajustant le diamètre. De plus, seule l'anisotropie de forme a été prise en compte pour ne tenir compte que de la géométrie et des dimensions des objets.

Sur la figure 1.16A, si l'on considère la forme ellipsoïdale, plus le rapport d'aspect est grand, plus le champ coercitif est élevé du fait d'une plus forte contribution de l'anisotropie de forme. Par ailleurs, le contrôle de la forme se révèle crucial pour obtenir un champ coercitif maximal. En effet, si la forme ellipsoïdale est optimale, la présence d'extrémités évasées tend à diminuer le champ coercitif, pour un même rapport d'aspect. De telles extrémités agissent comme des points de nucléation qui facilitent le retournement de l'aimantation [Viau 2009] (figure 1.16B).

Ces travaux montrent l'importance de la maîtrise de la morphologie et des dimensions de particules anisotropes si l'on souhaite atteindre des champs coercitifs élevés.



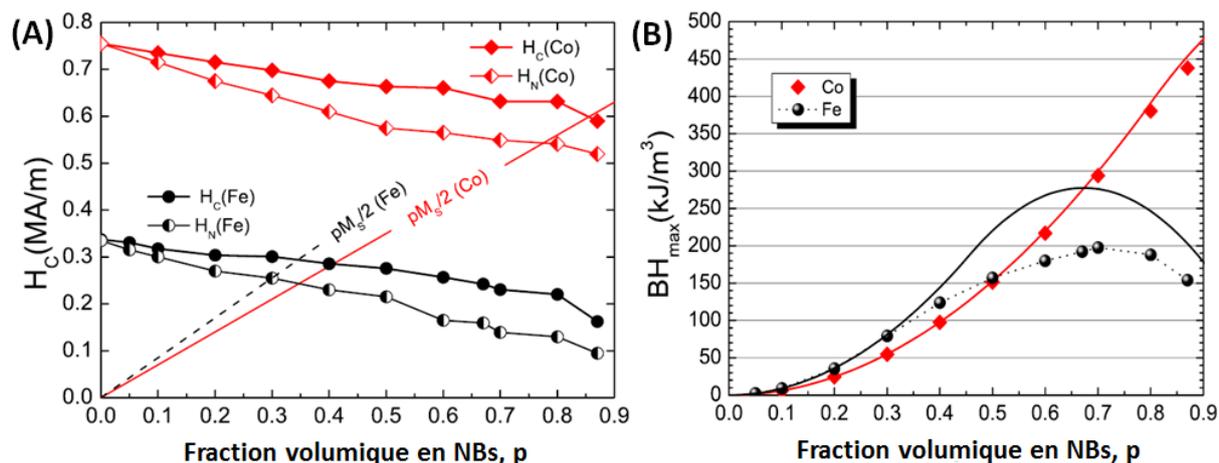
**Figure 1.16.** (A) Simulations micro-magnétiques sur la variation du champ coercitif en fonction du rapport d'aspect (longueur/diamètre) et de la forme des NPs anisotropes de Co, en ne tenant compte que de l'anisotropie de forme pour une longueur fixe  $L=100$  nm [Ott 2009]. (B) Simulation numérique de l'état micro-magnétique d'une NP aux extrémités évasées, juste avant le renversement de l'aimantation ; encart : vue de l'état micro-magnétique de la NP suivant l'axe de rotation ; les flèches modélisent les moments magnétiques [Viau 2009].

### IV.2.3 Effet de la fraction volumique en nanoparticules

Des simulations micro-magnétiques ont été réalisées pour décrire l'influence de la fraction volumique en particules sur le champ coercitif et les performances magnétiques des particules.

Dans leurs simulations, Panagiotopoulos *et al.* ont considéré des assemblées de plus de deux-cents NBs de forme cylindrique, avec un rapport d'aspect de 7 environ, et alignés parallèlement pour considérer le cas où le rapport  $M_r/M_s$  et le champ coercitif de l'assemblée sont maximaux [Panagiotopoulos 2013]. Deux cas ont été considérés : des NBs Cobalt HCP et des NBs de fer CC. Les contributions des anisotropies magnétocristalline et de forme ont été estimées à partir des paramètres magnétiques ( $K_1$ ,  $M_s$ ,  $A$ ) du cobalt et du fer massifs. Pour un NB isolé (fraction volumique de 0 sur la figure 1.17A), le champ coercitif a été évalué à 9,5 kOe pour le cobalt et à 4,5 kOe pour le fer, différence qui s'explique par la différence d'anisotropie magnétocristalline.

Comme le montre la figure 1.17A le champ coercitif ( $H_c$ ) diminue lorsque la fraction volumique en NBs, notée  $p$ , augmente. Cette baisse de champ coercitif est expliquée par des interactions dipolaires démagnétisantes plus fortes entre particules lorsque la distance entre celles-ci diminue. Par ailleurs, le croisement entre la courbe  $H_c=f(p)$  et la droite  $p \times M_s/2=f(p)$  dans les deux cas, détermine la fraction volumique maximale au-delà de laquelle le champ coercitif devient trop faible pour obtenir des performances magnétiques optimales. On remarque que le croisement des courbes pour les NBs Co n'intervient que pour des matériaux très denses ( $p \sim 0,85$ ), alors qu'il a lieu pour des fractions volumiques relativement faibles ( $p \sim 0,3$ ) pour les NBs Fe. En conséquence, les valeurs de  $(BH)_{\max}$ , reliées aux performances magnétiques, montrent une augmentation continue avec la fraction volumique pour les NBs Co contrairement aux NBs Fe (figure 1.17B). Pour une fraction volumique de 0,8, des NBs Co présentent un  $(BH)_{\max}$  autour de  $400 \text{ kJ/m}^3$ , pouvant rivaliser avec les aimants NdFeB. Ce résultat est en bon accord avec d'autres simulations récentes [Toson 2015].



**Figure 1.17.** (A) Variation du champ coercitif,  $H_c$ , et du champ de nucléation,  $H_N$ , et (B) variation du produit énergétique maximal,  $(BH)_{\text{max}}$ , en fonction de la fraction volumique (notée  $p$ ) de NBs Cobalt (losanges) et de fer (ronds) obtenues à partir de simulations micro-magnétiques. Sur la figure (A) les valeurs de  $H_c$  sont données en A/m, il faut appliquer un facteur  $4\pi/10^3$  pour retrouver les valeurs en Oe (Annexe 2). Sur la figure (B), les lignes continues ont été obtenues en considérant un cycle d'hystérésis en aimantation parfaitement rectangulaire, tandis que les points ont été obtenus en considérant que la direction du champ appliqué dévie de  $5^\circ$  par rapport à l'axe de facile aimantation des NBs. Figures adaptées de [Panagiotopoulos 2013].

## IV.2.4 Etudes expérimentales

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes pour produire des NBs Co. La croissance par laser pulsé [Schio 2010] et le dépôt électrochimique [Krahe 2011], conduisent généralement à des NBs polycristallins et à un mélange des structures CFC (de faible anisotropie magnétocristalline) et HCP. En conséquence, des champs coercitifs plutôt faibles, en-dessous de 3 kOe, ont été mesurés.

En revanche, les synthèses chimiques de solutions colloïdales permettent à ce jour d'obtenir des NBs Co monocristallins et cristallisant uniquement dans la structure HCP, dont l'axe  $c$  est suivant le grand axe des particules [Soumare 2009, Ciuculescu 2009, Soulantica 2009]. Ces méthodes permettent également de contrôler les dimensions des particules comme on l'a vu avec la synthèse polyol. En conséquence, les champs coercitifs, autour de 6-7 kOe, sont plus élevés en comparaison des autres méthodes, mais ils restent plus faibles que ceux prédits par les simulations ( $H_c \sim 9,5$  kOe) [Panagiotopoulos 2013].

Si l'on souhaite élaborer des aimants performants à base de NBs Co, les résultats présentés dans les paragraphes précédents permettent de dégager deux objectifs majeurs:

- (i) Augmenter la coercivité des NBs Co. Cela peut passer par un meilleur contrôle morphologique ou par l'ajout d'une phase magnétique plus dure ;
- (ii) Développer un procédé permettant d'aligner et de compacter les NBs Co. L'anisotropie de forme des NBs Co ne doit pas être détériorée pour conserver leurs propriétés magnétiques.

## V. Nanoparticules 3d-5d Fe-Pt

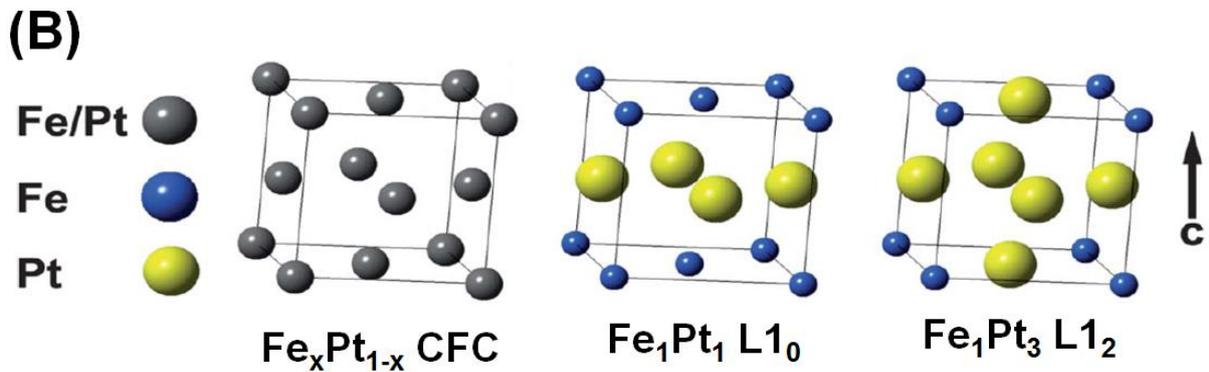
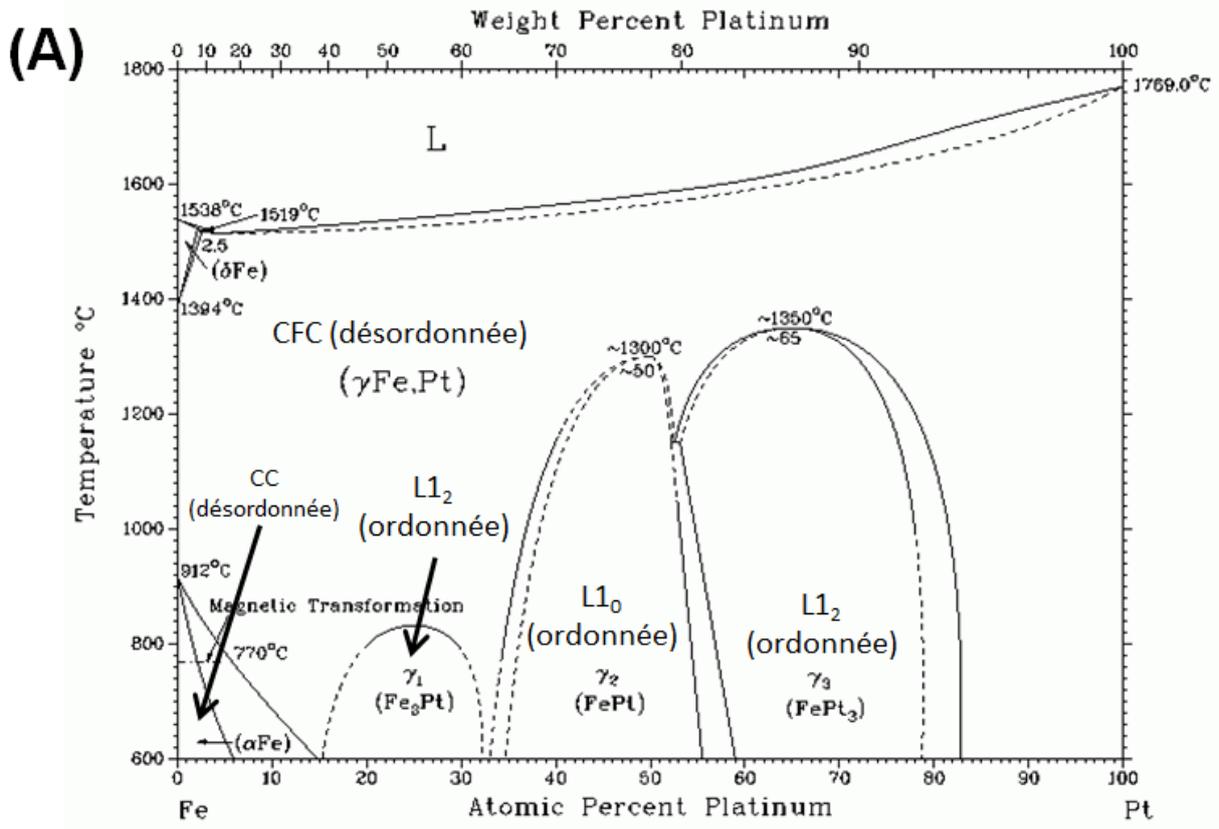
Les applications potentielles dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité ont justifié des efforts considérables sur synthèse de NPs de FePt avec un contrôle morphologique dans le domaine nanométrique [Weller 2000]. Jusqu'à l'an 2000, les NPs FePt étaient exclusivement synthétisées par voie physique, notamment avec les techniques de déposition sous vide [Coffey 1995, Ristau 1999]. Mais depuis les travaux de Sun *et al.* sur la première synthèse chimique de NPs FePt [Sun 2000], la voie *bottom-up* a fait de nombreux émules. Il est cependant essentiel de contrôler la structure cristalline de ces objets afin d'obtenir les propriétés magnétiques optimales.

### V.1 Diagramme de phases Fe-Pt

Le diagramme de phase Fe-Pt (figure 1.18A) fait apparaître plusieurs alliages binaires de différentes structures (figure 1.18B) :

- Les solutions solides désordonnées FePt de structure CFC (notée  $\gamma$ ) de paramètre  $a = 3,807 \text{ \AA}$  pour la composition atomique  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Chaque site de la maille est occupé par un atome Fe ou un atome Pt avec des probabilités égales ;
- La phase quadratique ordonnée FePt  $\gamma_2$  de structure  $L1_0$  avec les paramètres  $a = 3,8525 \text{ \AA}$  et  $c = 3,7133 \text{ \AA}$  pour la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  ;
- Les phases cubiques ordonnées  $\text{Fe}_3\text{Pt}$   $\gamma_1$  et  $\text{FePt}_3$   $\gamma_3$  de structure  $L1_2$  de paramètres  $a = 3,75 \text{ \AA}$  et  $a = 3,866 \text{ \AA}$ , respectivement ;
- Les solutions solides désordonnées FePt de structure CC (pour les compositions très riches en fer).

Du point de vue des propriétés magnétiques, seule la structure  $L1_0$  est intéressante pour obtenir un matériau ferromagnétique dur.

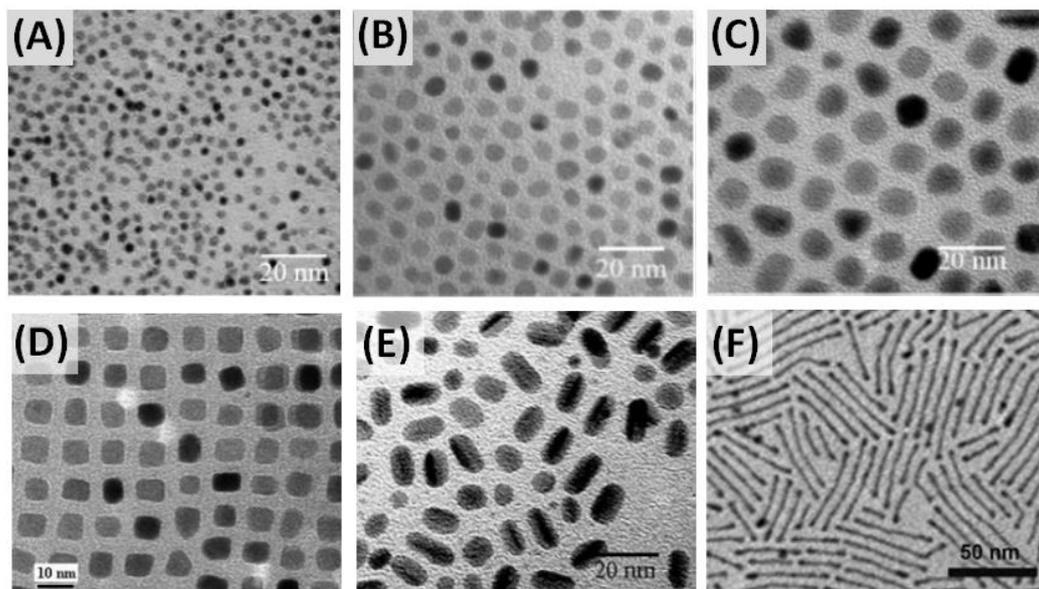


**Figure 1.18.** (A) Diagramme de phases de l'alliage Fe-Pt (adapté de [Massalski 1990]). (B) Représentations schématiques des mailles conventionnelles CFC,  $L1_0$  et  $L1_2$  de l'alliage Fe-Pt [Johnston-Peck 2011].

## V.2 Synthèse de nanoparticules FePt de structure CFC

La synthèse de S. Sun *et al.* reste aujourd'hui encore la synthèse « standard » utilisée pour obtenir des NPs de FePt de 3nm [Sun 2000]. Il s'agit de la thermodécomposition du pentacarbonyle de fer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et de la réduction de l'acétylacétonate de platine (II)  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  de façon simultanée dans le dioctyl ether. Durant cette réaction,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  est thermiquement instable à haute température et se décompose en libérant du  $\text{Fe}^{(0)}$  et du CO gazeux, alors que  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  est réduit en  $\text{Pt}^{(0)}$ . Après les étapes de nucléation et de croissance, les NPs formées sont stabilisées par les molécules à longues chaînes carbonées d'AO (Acide Oléique) et d'OAm (Oléylamine) qui s'adsorbent à leur surface. Cette combinaison de ligands est utilisée car l'acide carboxylique aurait tendance à stabiliser le fer tandis que l'amine stabiliserait préférentiellement le platine [Chen 2006].

A partir de cette synthèse de référence, d'autres études ont permis de modifier les propriétés des NPs. La taille [Chen 2004, Nandwana 2007] (figures 1.19A-C) et la forme [Shukla 2006, Chen 2006, Nandwana 2007, Wang 2007, Shukla 2009] (figures 1.19D-F) ont été ainsi contrôlées en variant les paramètres de la synthèse, comme la température, la concentration des stabilisants utilisés, ou encore la nature du solvant. La composition chimique des NPs a, quant à elle, pu être contrôlée en ajustant le rapport molaire initial  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$  [Sun 2001, Chen 2004].



**Figure 1.19.** Images TEM de NPs FePt synthétisées en adaptant la synthèse de Sun *et al.* avec différentes tailles : (A) 3 nm, (B) 6 nm, (C) 9 nm [Nandwana 2007] ; et avec différentes formes : (D) cubes de 7 nm de côté [Chen 2006], (E) bâtonnets, sphères [Nandwana 2007], (F) fils (2-3 nm de diamètre, 50 nm de long ) [Wang 2007].

La toxicité, les précautions d'utilisation et le coût du précurseur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ont motivé des travaux pour trouver des synthèses alternatives, à base notamment de sels métalliques de fer, moins onéreux et qui présentent l'avantage de pouvoir être manipulés sous air le plus souvent. Ainsi, des chlorures de fer ( $\text{FeCl}_2$ ) ont été utilisés, par exemple avec  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  dans le diphényl éther en présence de  $\text{LiBEt}_3\text{H}$ , conduisant à des NPs de FePt de 4 nm [Sun 2003-a]. Gibot *et al.* ont montré que des NPs de FePt pouvaient également être synthétisées dans l'eau à basse température ( $70^\circ\text{C}$ ) en présence d'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) [Gibot 2005]. L'utilisation de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  a aussi été étudiée, pouvant conduire à des NPs aussi petites que 2 nm [Nandwana 2005].

D'après les analyses structurales reportées dans la littérature, les NPs obtenues cristallisent systématiquement dans la phase CFC et non dans la phase  $\text{L1}_0$  pourtant thermodynamiquement plus stable. Ceci est dû au fait que les synthèses ont lieu hors équilibre, c'est-à-dire qu'elles sont davantage contrôlées par les effets cinétiques de réaction que par la thermodynamique [Jeyadevan 2003]. Les mesures magnétiques ont montré que les particules synthétisées sont presque systématiquement super-paramagnétiques à température ambiante.

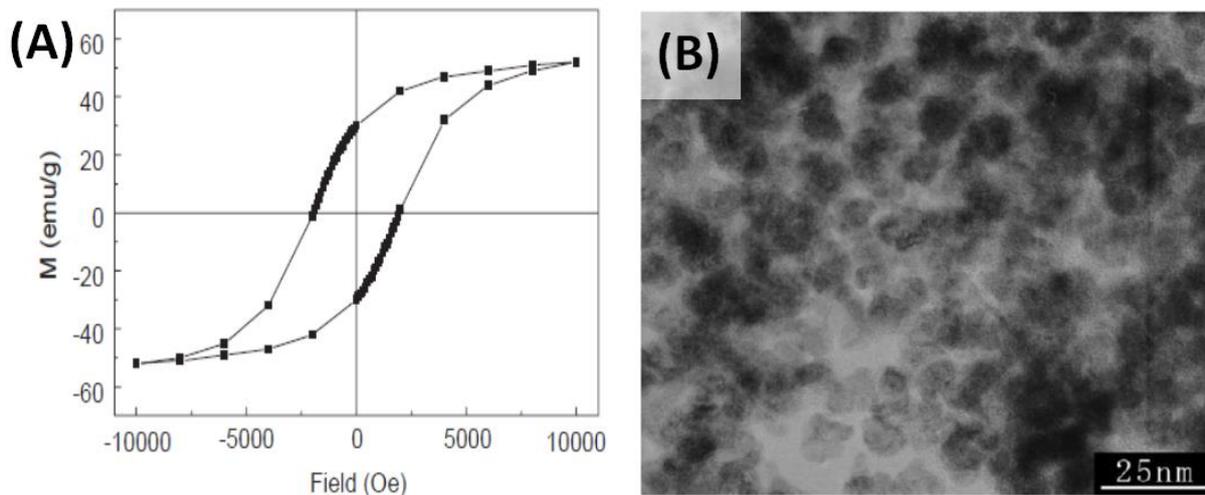
Deux voies permettent alors d'obtenir la phase  $\text{L1}_0$  magnétiquement dure :

- Le contrôle de la cinétique de synthèse pour contrôler la vitesse de réaction et obtenir directement la phase  $\text{L1}_0$  ;
- Un recuit à haute température pour convertir la phase CFC en phase  $\text{L1}_0$ , c'est-à-dire établir une mise en ordre structurale.

### V.3 Obtention de la phase FePt $\text{L1}_0$

**Obtention directe de la structure  $\text{L1}_0$ .** La synthèse de NPs FePt à haute température dans des polyols à très haut point d'ébullition comme le tétraéthylèneglycol a permis d'obtenir directement la phase  $\text{L1}_0$  [Jeyadevan 2003, Sato 2005, Iwamoto 2009]. Des champs coercitifs allant de quelques centaines d'Oe à quelques kOe à température ambiante ont été mesurés (figure 1.20A). Cependant cette méthode a pour désavantage de conduire à des NPs souvent agglomérées et polydisperses en taille (figure 1.20B). Une étape supplémentaire est nécessaire pour améliorer la dispersion en ajoutant des ligands en fin de réaction [Sato 2005].

D'autres approches intéressantes ont été suivies, notamment avec l'utilisation d'un précurseur de Fe à l'état d'oxydation (-II) [Howard 2005] ou la réduction des précurseurs en phase solide à haute température [Bian B 2015]. Cependant le champ coercitif est très faible dans le premier cas, et les NPs sont polydisperses et enrobées d'une couche de carbone graphitique dans le second cas.



**Figure 1.20.** (A) Cycle d'hystérésis et (B) Image TEM de NPs de FePt de 5 nm après synthèse polyol [Sato 2005].

**Obtention de la structure  $L1_0$  par recuit.** Aucune des synthèses reportées dans la littérature ne permet d'obtenir directement des NPs de FePt à la fois monodisperses, cristallisant dans la phase  $L1_0$  en totalité, et présentant un fort champ coercitif. Un recuit sous un flux réducteur d'argon (93 à 95% en volume) et de dihydrogène (5 à 7% en volume) appelé *forming gas* à haute température permet de convertir la phase CFC en phase  $L1_0$ . Les recherches ont montré que les propriétés des NPs recuites dépendent de plusieurs paramètres. Le champ coercitif est maximal notamment lorsque :

- la température de recuit est de 600-650°C [Zeng 2002, Nandwana 2005] : une température moins élevée ne permet pas de convertir efficacement la structure CFC en structure  $L1_0$ , tandis qu'une température trop élevée induit la nucléation de domaines magnétiques à cause du frittage important des particules ;
- le temps de recuit augmente [Berry 2007, Sun 2003-a] : la conversion vers la phase FePt  $L1_0$  est plus complète (effet cinétique de la transition de phase) ;

- l'homogénéité de la composition chimique des NPs de départ est meilleure [Nandawana 2005] : cela facilite la mise en ordre de la structure  $L1_0$  ;
- la composition des NPs de départ est légèrement riche en Fe (composition atomique optimale  $Fe_{55}Pt_{45}$  [Sun 2001, Nandwana 2005, Tamada 2007]) : cela facilite la conversion vers la phase FePt  $L1_0$  [Berry 2007] et augmente l'anisotropie magnétocristalline de l'alliage [Barmak 2005].

Suivant les propriétés des NPs de départ et les conditions de recuit, les champs coercitifs reportés dans la littérature sont généralement compris entre 10 et 20 kOe.

Bien que ce recuit s'avère nécessaire pour convertir la phase CFC du FePt, le frittage des particules qu'il entraîne donne des objets très polydisperses et polycristallins [Dai 2001, Nandwana 2005]. De nombreuses études ont alors été réalisées afin d'obtenir des NPs FePt  $L1_0$  non frittées, monodisperses et présentant un fort champ coercitif. Deux principales méthodes ont été suivies pour éviter le frittage des NPs lors du recuit :

- l'ajout d'un troisième élément qui tend à diminuer la température de transition de phase, permettant d'effectuer un recuit à plus basse température ;
- la protection des NPs par une matrice inorganique.

## V.4 Ajout d'un additif : synthèse de nanoparticules ternaires FePtX

Des études menées sur film mince ont mis en évidence que l'ajout d'un troisième élément chimique tel que Sb, Sn, Cu, Ag, Au, etc. en faible quantité dans les alliages 3d-5d pouvait diminuer significativement la température de mise en ordre. Maeda *et al.* ont par exemple montré que l'incorporation de 15%at. de Cu permettait d'obtenir la phase  $L1_0$  après un recuit à seulement 300°C, le film mince FePtCu présentant alors un champ coercitif de 5 kOe [Maeda 2002]. A haute température la faible solubilité des atomes additionnels entraîne une ségrégation, la mobilité de ces atomes crée des lacunes qui facilitent la mise en ordre des atomes de fer et de platine dans la phase  $L1_0$ . La vitesse de mise en ordre est ainsi augmentée.

Seules quelques études ont été réalisées sur l'incorporation d'additifs dans des NPs FePt synthétisées par voie chimique. Les NPs ternaires FePtX (X = additif) ont été obtenues en ajoutant, en début de réaction, l'additif choisi sous forme de sel métallique. Si plusieurs additifs ont été testés tels que Ni [Yang 2007], Mn [Tzitzios 2006], Cu [Sun 2003-b, Harrell 2005], Pd et Cr [Harrell 2005], seuls l'addition de Sb, Ag et Au ont permis d'obtenir une mise en ordre partielle à 400°C (tableau 1.1). Bien que la température de recuit de NPs FePtX peut être abaissée tout en conservant des champs coercitif élevés, le frittage des particules n'est cependant pas totalement évité à 400°C [Yan 2006].

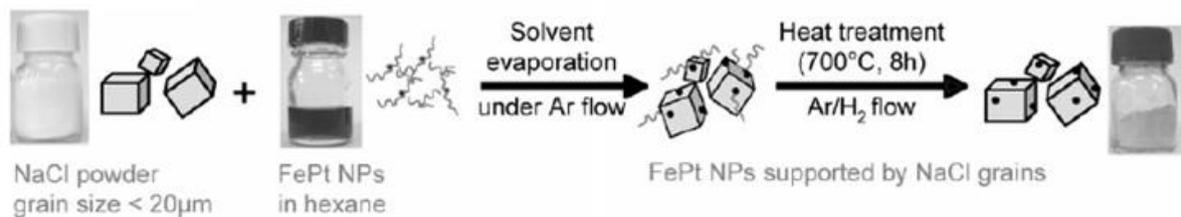
| Additif   | Composition (%at)   | Hc (kOe) | Référence des données / autres références |
|-----------|---|----------|---|
| <b>Sb</b> | Fe <sub>39</sub> Pt <sub>46</sub> <b>Sb</b> <sub>14</sub> | 10       | Yan 2005 / Yan 2006                       |
| <b>Ag</b> | Fe <sub>47</sub> Pt <sub>41</sub> <b>Ag</b> <sub>12</sub> | 7        | Kang 2003, Harrell 2005                   |
| <b>Au</b> | Fe <sub>43</sub> Pt <sub>44</sub> <b>Au</b> <sub>13</sub> | 3,5      | Nandwana 2010 / Jia 2005, Harrell 2005    |

**Tableau 1.1.** Comparaison des propriétés de NPs FePtX (X = Sb, Ag, Au) après recuit à 400°C 1h sous *forming gas*.

## V.5 Protection des nanoparticules FePt lors du recuit

Afin de prévenir efficacement le frittage lors de l'étape de recuit, des travaux ont consisté à disperser des NPs FePt CFC dans une matrice solide pour qu'elles soient physiquement séparées pendant le traitement thermique. Cette matrice doit jouer le rôle de barrière pour empêcher la coalescence des NPs. Parmi les différentes méthodes proposées dans la littérature, deux procédés semblent être les plus efficaces : la dispersion avec des grains de chlorure de sodium et l'enrobage par une coquille de silice ou d'oxyde de magnésium.

**Protection par une matrice séparatrice de NaCl.** Cette méthode consiste à mélanger des NPs FePt CFC avec un large excès de grains de NaCl préalablement broyés, puis à effectuer le recuit du mélange à haute température (figure 1.21). Le chlorure de sodium est finalement dissout dans l'eau à température ambiante pour récupérer les NPs FePt L1<sub>0</sub>, inoxydables dans ces conditions.

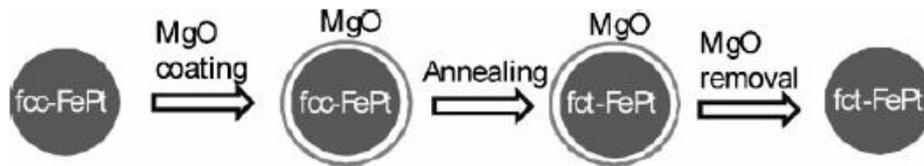


**Figure 1.21.** Schéma des différentes étapes pour l'obtention de NPs de FePt L1<sub>0</sub> grâce à la dispersion dans une matrice de NaCl [Delattre 2010].

Le choix de NaCl comme matrice de séparation se justifie par une grande stabilité, chimique et thermique, par un broyage aisé, permettant d'obtenir une taille de grain micrométrique, et par une dissolution rapide dans l'eau en fin de procédé. Avec un rapport massique FePt/NaCl de 1/400, des NPs FePt ont pu être efficacement protégées lors d'un recuit de 8h à 700°C, conduisant à des particules L1<sub>0</sub> nanométriques non coalescées présentant un champ coercitif de 30 kOe [Li 2006].

Bien que cette méthode semble être simple et efficace, certains inconvénients peuvent être mis en avant. Des études ont ainsi montré que NaCl, une fois broyé, devait être manipulé sous atmosphère sèche, compte tenu de son caractère hygroscopique, et que la taille des grains de NaCl devait être finement contrôlée [Alnasser 2013-a]. De plus, après recuit et dissolution de la matrice NaCl, les NPs FePt L1<sub>0</sub> sont parfois enrobées d'une gangue de carbone issue de la dégradation des ligands lors du recuit [Rong 2008, Alnasser 2013-b], rendant les particules inutilisables pour certaines applications. Les ligands de surface ayant été dégradés lors du recuit à haute température, une étape de fonctionnalisation des NPs FePt L1<sub>0</sub> est nécessaire pour permettre leur redispersion dans l'eau une fois la dissolution de la matrice effectuée [Delattre 2010].

**Protection par encapsulation dans une coquille d'oxyde.** Cette méthode alternative consiste à protéger les NPs individuellement par le dépôt d'une couche d'oxyde de magnésium MgO ou de silice SiO<sub>2</sub> à la surface des particules. Après recuit, la coquille d'oxyde est dissoute dans un solvant, organique ou aqueux, pour redisperser les NPs FePt L1<sub>0</sub> (figure 1.22). Ainsi, la diffusion des atomes de fer et de platine lors de la transition de phase au cours du recuit est confinée au sein de chaque « nano-réacteur » de FePt@oxyde.

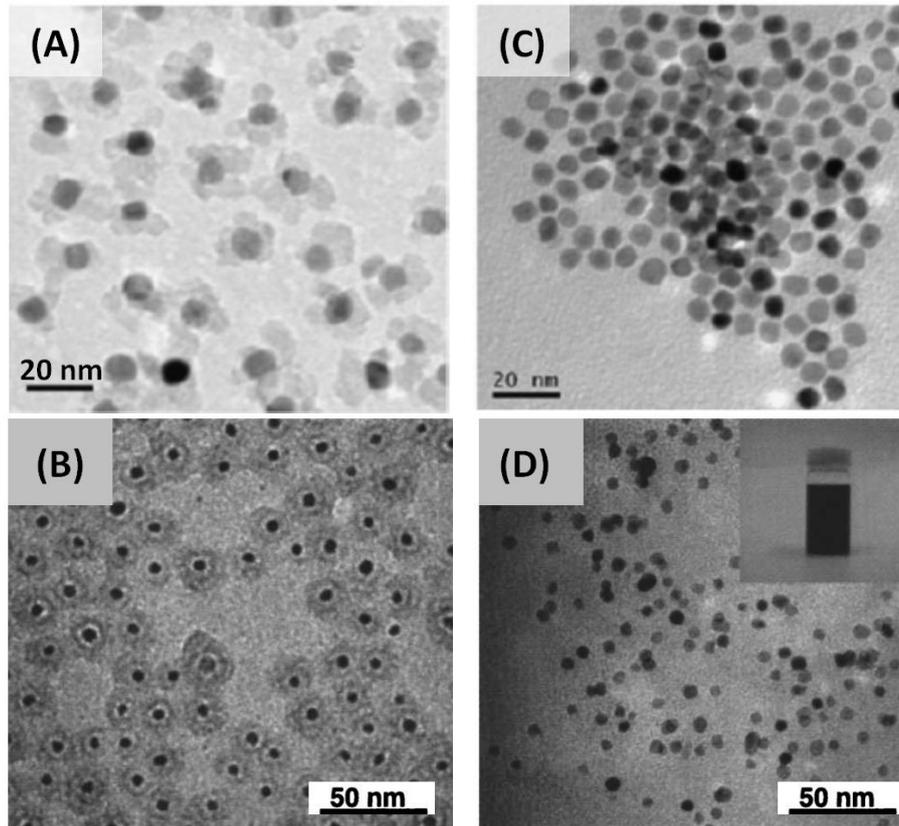


**Figure 1.22.** Schéma des différentes étapes pour l'obtention de NPs de FePt L1<sub>0</sub> grâce à l'encapsulation individuelle par une coquille de MgO [Kim 2009].

L'enrobage des NPs de FePt par une coquille MgO (figure 1.23A) ou SiO<sub>2</sub> (figure 1.23B) a permis d'éviter le frittage des particules de façon efficace jusqu'à des températures de 750°C avec MgO [Kim 2009] et 900°C avec SiO<sub>2</sub> [Yamamoto 2005, Tamada 2007]. Ces conditions dures de recuit (température élevée et temps long) se sont avérées nécessaires pour obtenir la structure L1<sub>0</sub>. Ce résultat a été interprété par l'existence d'une forte contrainte structurale exercée par la coquille d'oxyde, diminuant la mobilité des atomes de surface des particules FePt [Kim 2009, Ding 2006].

Des champs coercitifs de 20-30 kOe ont été mesurés sur les NPs FePt L1<sub>0</sub> protégées par les coquilles d'oxydes. Les figures 1.23C et D montrent que les NPs FePt L1<sub>0</sub> récupérées en fin de procédés peuvent se redisperser correctement dans des solvants organiques en présence de ligands.

Concernant la nature de la coquille d'oxyde, Alnasser *et al* ont comparé l'enrobage par MgO et SiO<sub>2</sub> [Alnasser 2013]. Si les deux oxydes sont équivalents en termes d'efficacité pour limiter le frittage et conduire à une forte coercivité, l'encapsulation par SiO<sub>2</sub> est plus difficile à maîtriser et le protocole de protection-déprotection nécessite l'utilisation d'acide fluorhydrique (HF), extrêmement corrosif et toxique.



**Figure 1.23.** Images TEM de NPs de FePt CFC encapsulées individuellement dans une coquille (A) de MgO et (B) de SiO<sub>2</sub> ; Images TEM de NPs de FePt L1<sub>0</sub> après dissolution de la coquille (C) de MgO [Kim 2009] et (D) de SiO<sub>2</sub> [Yamamoto 2005].

**Taille critique de NPs FePt protégées permettant d’atteindre la transition de phase.** Une étude sur le recuit de NPs FePt de différentes tailles moyenne et protégées par NaCl a montré que la mise en ordre ne peut avoir lieu que pour des tailles de particules supérieures ou égales à 4 nm, lorsque des conditions classiques de recuit sont suivies [Rong 2006].

## VI. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre, en nous appuyant sur différents exemples, que la voie chimique permet la synthèse de nanoparticules magnétiques avec un bon contrôle de la forme et de la taille (NPs sphériques ou cubiques de fer et fer-cobalt, et bâtonnets de cobalt).

Dans le contexte des matériaux magnétiques durs nous avons mis l'accent sur deux familles de particules, les particules anisotropes de cobalt et les particules 3d-5d de structure  $L1_0$  :

- La synthèse de NBs Co est attrayante car elle est réalisée en une seule étape, mais le contrôle morphologique est crucial pour contrôler les propriétés magnétiques et espérer dépasser les coercivités actuelles. L'objet du chapitre 2 est de montrer qu'une amélioration des propriétés magnétiques des NBs Co est encore possible ;
- L'anisotropie de l'alliage FePt  $L1_0$  est très forte, ce qui en fait un candidat de choix pour la fabrication d'aimants et notamment de *spring magnets* comme nous le verrons au chapitre 4. La synthèse de ces particules est en général multi-étapes et utilise un précurseur toxique. L'objet du chapitre 3 est de proposer de nouvelles voies d'élaboration de NPs FePt et FePtX et de maîtriser un procédé de protection pour obtenir des NPs de structure  $L1_0$  et redispersables dans un solvant organique en vue d'être utilisées au chapitre 5.

# Références bibliographiques du chapitre 1

- Abbas 2013** : M. Abbas, M. Nazrul Islam, B. Parvatheeswara Rao, T. Ogawa, M. Takahashi, and C. Kim, “One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method,” *Mater. Lett.*, vol. 91, pp. 326–329, Jan. 2013.
- Aharoni 1958** : A. Aharoni and S. Shtrikman, “Magnetization curve of the infinite cylinder,” *Phys. Rev.*, vol. 109, no. 5, p. 1522, 1958.
- Aït Atmane 2014** : K. A. Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, and G. Viau, “Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, p. 2682, 2014.
- Alloyeau 2012** : D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau, *Nanoalloys – Synthesis, structure and properties*, Springer, ISBN 978-1-4471-4014-6, 2012.
- Alnasser 2013** : T. Alnasser, *De l’élaboration de nanoparticules ferromagnétiques en alliage FePt à leur organisation médiée par auto-assemblage de copolymères à blocs*, Thèse sous la direction de G.Goglio, Bordeaux 1, 2013.  
**a** - p.87 ; **b** - p.97.
- Barmak 2005** : K. Barmak, J. Kim, L. H. Lewis, K. R. Coffey, M. F. Toney, A. J. Kellock, and J.-U. Thiele, “On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L1<sub>0</sub> CoPt (001) and FePt (001) thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033904, 2005.
- Berry 2007** : D. C. Berry and K. Barmak, “Time-temperature-transformation diagrams for the A1 to L1<sub>0</sub> phase transformation in FePt and FeCuPt thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 1, p. 014905, 2007.
- Bian 2015** : B. Bian, J. He, J. Du, W. Xia, J. Zhang, J. P. Liu, W. Li, C. Hu, and A. Yan, “Growth mechanism and magnetic properties of monodisperse L1<sub>0</sub>-Co(Fe)Pt@C core-shell nanoparticles by one-step solid-phase synthesis,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 3, pp. 975–980, 2015.
- Chaudret 2007** : B. Chaudret and K. Philippot, “Organometallic Nanoparticles of Metals or Metal Oxides,” *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, vol. 62, no. 6, pp. 799–817, Nov. 2007.
- Chen 2004** : M. Chen, J. P. Liu, and S. Sun, “One-Step Synthesis of FePt Nanoparticles with Tunable Size,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 27, pp. 8394–8395, Jul. 2004.
- Chen 2006** : M. Chen, J. Kim, J. P. Liu, H. Fan, and S. Sun, “Synthesis of FePt Nanocubes and Their Oriented Self-Assembly,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 22, pp. 7132–7133, Jun. 2006.
- Ciuculescu 2007** : D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R.E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, « One-Pot Synthesis of Core-Shell FeRh Nanoparticles”, *Chem. Mater.*, 19, 4624-4626, 2007.
- Ciuculescu 2009** : D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesaña-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, and C. Amiens, “Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 17, pp. 3987–3995, Sep. 2009.
- Coffey 1995** : K. R. Coffey, M. Parker, J. K. Howard, and others, “High anisotropy L1<sub>0</sub> thin films for longitudinal recording,” *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 31, no. 6, pp. 2737–2739, 1995.
- Cullity 2009** : B. D. Cullity and C. D. Graham, Jr., *Introduction to Magnetic Materials*, second edition, Wiley-IEEE Press, ISBN 978-0471477419, 2009.

- Dai 2001** : Z. R. Dai, S. Sun, and Z. L. Wang, "Phase Transformation, Coalescence, and Twinning of Monodisperse FePt Nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 1, no. 8, pp. 443–447, Aug. 2001.
- Degauque 1992** : J. Degauque, "Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction," *J. Phys. IV*, vol. 2, no. C3, pp. C3–1, 1992.
- Delattre 2010** : A. Delattre, S. Pouget, J.-F. Jacquot, Y. Samson, and P. Reiss, "Stable Colloidal Solutions of High-Temperature-Annealed  $L1_0$  FePt Nanoparticles," *Small*, vol. 6, no. 8, pp. 932–936, Apr. 2010.
- Desvaux 2010** : C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, and B. Chaudret, "Structural and magnetic study of the annealing of Fe–Co nanoparticles," *J Mater Chem*, vol. 20, no. 1, pp. 103–109, 2010.
- Ding 2006** : Y. Ding and S. A. Majetich, "Nucleation site density study of the  $L1_0$  phase transformation in FePt nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08G701, 2006.
- Dumestre 2004** : F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, « Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  », *Science*, vol. 303, No. 5659, pp. 821-823, 2004.
- Duteil 1993** : A. Duteil, R. Queau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, and J. S. Bradley, "Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives," *Chem. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 341–347, Mar. 1993.
- Fan 2010** : X.-B. Fan, Z.-Y. Tao, C.-X. Xiao, F. Liu, and Y. Kou, "Liquid-phase Fischer–Tropsch synthesis over Fe nanoparticles dispersed in polyethylene glycol (PEG)," *Green Chem.*, vol. 12, no. 5, p. 795, 2010.
- Farrell 2003** : D. Farrell, S. A. Majetich, and J. P. Wilcoxon, "Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 40, pp. 11022–11030, Oct. 2003.
- Fiévet 1989** : F. Fiévet, J.P. Lager, B. Blin, « Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles », *Solid State Ionics*, 32,33, 198-295, 1989.
- Figuerola 2008** : A. Figuerola, A. Fiore, R. Di Corato, A. Falqui, C. Giannini, E. Micotti, A. Lascialfari, M. Corti, R. Cingolani, T. Pellegrino, P. D. Cozzoli, and L. Manna, "One-Pot Synthesis and Characterization of Size-Controlled Bimagnetic FePt–Iron Oxide Heterodimer Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 1477–1487, Jan. 2008.
- Frei 1957** : E. H. Frei, S. Shtrikman, and D. Treves, "Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles," *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 3, p. 446, 1957.
- Gibot 2005** : P. Gibot, E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, D. Fiorani, and A. M. Testa, "(Co,Fe)Pt nanoparticles by aqueous route; self-assembling, thermal and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290–291, pp. 555–558, Apr. 2005.
- Guimarães 2009** : A.P. Guimarães, "*Principles of nanomagnetism*", Springer, 978-3-642-01481-9, 2009.
- Harrell 2005** : J. W. Harrell, D. E. Nikles, S. S. Kang, X. C. Sun, Z. Jia, S. Shi, J. Lawson, G. B. Thompson, C. Srivastava, and N. V. Seetala, "Effect of metal additives on  $L1_0$  ordering of chemically synthesized FePt nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 411–416, Aug. 2005.
- Howard 2005** : L. E. M. Howard, H. L. Nguyen, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, and J. S. O. Evans, "A Synthetic Route to Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 29, pp. 10140–10141, Jul. 2005.
- Huber 2005** : D. Huber, "Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles," *Small*, vol. 1, no. 5, pp. 482–501, May 2005.
- Iwamoto 2009** : T. Iwamoto, K. Matsumoto, T. Matsushita, M. Inokuchi, and N. Toshima, "Direct synthesis and characterizations of fct-structured FePt nanoparticles using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a protecting agent," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 2, pp. 879–888, Aug. 2009.

- Jeyadevan 2003** : B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji, "Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7574, 2003.
- Jia 2005** : Z. Jia, S. Kang, S. Shi, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, "Size effect on L1<sub>0</sub> ordering and magnetic properties of chemically synthesized FePt and FePtAu nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, p. 10J310, 2005.
- Johnston-Peck 2011** : A. C. Johnston-Peck, G. Scarel, J. Wang, G. N. Parsons, and J. B. Tracy, "Sinter-free phase conversion and scanning transmission electron microscopy of FePt nanoparticle monolayers," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4142, 2011.
- Kabir 2014** : A. Kabir, J. Hu, V. Turkowski, R. Wu, and T. S. Rahman, "Magnetic anisotropy of FePt nanoparticles," *ArXiv Prepr. ArXiv14094318*, 2014
- Kang 2003** : S. S. Kang, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, "Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt-Ag nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7178, 2003.
- Krahne 2011** : R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka, and L. Manna, "Physical properties of elongated inorganic nanoparticles," *Phys. Rep.*, vol. 501, no. 3–5, pp. 75–221, Apr. 2011.
- Kim 2009** : J. Kim, C. Rong, J. P. Liu, and S. Sun, "Dispersible Ferromagnetic FePt Nanoparticles," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 906–909, Feb. 2009.
- Kodama 2006** : D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji, and B. Jeyadevan, "Chemical Synthesis of Sub-micrometer- to Nanometer-Sized Magnetic FeCo Dice," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 23, pp. 3154–3159, Dec. 2006.
- Lacroix 2008 - a** : L.-M. Lacroix, *Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : Synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipé*, Thèse dirigée par B. Chaudret, INSA Toulouse, 2008.
- Lacroix 2008 - b** : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, and E. Snoeck, "Ultrasmall iron nanoparticles: Effect of size reduction on anisotropy and magnetization," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, p. 07D521, 2008.
- Lacroix 2009** : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, and B. Chaudret, "Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 2, pp. 549–557, Jan. 2009.
- Lacroix 2013** : L.-M. Lacroix, F. Delpech, C. Nayral, S. Lachaize, and B. Chaudret, "New generation of magnetic and luminescent nanoparticles for in vivo real-time imaging," *Interface Focus*, vol. 3, no. 3, pp. 20120103–20120103, Apr. 2013.
- Lewis 2013** : L. H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta, "Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. S1, pp. 2–20, Jan. 2013.
- Li 2006** : D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins, and J. P. Liu, "Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08E911, 2006.
- Maeda 2002** : T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama, "Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 12, p. 2147, 2002.
- Margeat 2007** : O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, "NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material?," *Small*, vol. 3, no. 3, pp. 451–458, Mar. 2007.
- Massalski 1990** : T. Massalski, H. Okamoto, PR. Subramanian, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International(OH), ISBN vol.2, 978-0871704030, 1990.
- Mattei 2013** : J. G. Mattei, F. Pelletier, D. Ciuculescu, P. Lecante, J. C. Dupin, N. Yaacoub, J. Allouche, J. M. Greneche, D. Gonbeau, C. Amiens, and M. J. Casanove, "Formation of Bimetallic FeBi Nanostructured

Particles: Investigation of a Complex Growth Mechanism,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 3, pp. 1477–1484, Jan. 2013.

**Maurer 2007** : T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Magnetic nanowires as permanent magnet materials,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 17, p. 172501, 2007.

**Maurer 2009** : T. Maurer, F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, and C. Gatel, “Exchange bias in Co/CoO core-shell nanowires: Role of antiferromagnetic superparamagnetic fluctuations,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 6, Aug. 2009.

**Mehdaoui 2011** : B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, and M. Respaud, “Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: A Combined Theoretical and Experimental Study,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 23, pp. 4573–4581, Dec. 2011.

**Nandwana 2005** : V. Nandwana, K. E. Elkins, and J. P. Liu, “Magnetic hardening in ultrafine FePt nanoparticle assembled films,” *Nanotechnology*, vol. 16, no. 12, pp. 2823–2826, Dec. 2005

**Nandwana 2007** : V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano, and J. P. Liu, “Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 11, pp. 4185–4189, 2007.

**Nandwana 2010** : V. Nandwana, G.S. Chaubey, Y. Zhang, J.P. Liu, “Magnetic Properties of Fe<sub>x</sub>Pt<sub>100-x-y</sub> nanoparticles” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10, 2979-2983, 2010.

**Ott 2009** : F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, p. 013915, 2009.

**Ott 2015** : F. Ott, I. Panagiotopoulos, E. Anagnostopoulou, M. Pousthomis, L.-M. Lacroix, G. Viau, J.-Y. Piquemal, « Soft chemistry nanowires for permanent magnet fabrication », in M. Vazquez (Ed), *Magnetic Nano- and Microwires*, Cambridge, Elsevier, 2015, pp.629-651.

**Pal 2010** : S. K. Pal and D. Bahadur, “Shape controlled synthesis of iron–cobalt alloy magnetic nanoparticles using soft template method,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 10, pp. 1127–1129, May 2010.

**Panagiotopoulos 2013** : I. Panagiotopoulos, W. Fang, F. Ott, F. Boué, K. Ait-Atmane, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Packing fraction dependence of the coercivity and the energy product in nanowire based permanent magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 14, p. 143902, 2013.

**Poudyal 2013** : N. Poudyal and J. Ping Liu, “Advances in nanostructured permanent magnets research,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, p. 043001, Jan. 2013.

**Ristau 1999** : R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey, and J. K. Howard, “On the relationship of high coercivity and L1<sub>0</sub> ordered phase in CoPt and FePt thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, p. 4527, 1999.

**Rong 2006** : C. -B. Rong, D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Ding, Z. L. Wang, H. Zeng, and J. P. Liu, “Size-Dependent Chemical and Magnetic Ordering in L1<sub>0</sub>-FePt Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 2984–2988, Nov. 2006.

**Rong 2008** : C.-B. Rong, N. Poudyal, G. S. Chaubey, V. Nandwana, Y. Liu, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, and J. P. Liu, “High thermal stability of carbon-coated L1<sub>0</sub>-FePt nanoparticles prepared by salt-matrix annealing,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, p. 07E131, 2008.

**Sato 2005** : K. Sato, B. Jeyadevan, and K. Tohji, “Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 289, pp. 1–4, Mar. 2005.

**Schio 2010** : P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, and V. H. Etgens, “Magnetic response of cobalt nanowires with diameter below 5 nm,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 9, Sep. 2010

- Shukla 2006** : N. Shukla, C. Liu, and A. G. Roy, “Oriented self-assembly of cubic FePt nanoparticles,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 8, pp. 995–998, Apr. 2006.
- Shukla 2009** : N. Shukla, M. M. Nigra, T. Nuhfer, M. A. Bartel, and A. J. Gellman, “Tailoring the shapes of Fe<sub>x</sub>Pt<sub>100-x</sub> nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 6, p. 065602, Feb. 2009.
- Skomski 2003** : R. Skomski, “Nanomagnetics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 20, p. R847-848, 2003.
- Soulantica 2009** : K. Soulantica, F. Wetz, J. Maynadié, A. Falqui, R. P. Tan, T. Blon, B. Chaudret, and M. Respaud, “Magnetism of single-crystalline Co nanorods,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 15, p. 152504, 2009.
- Soumare 2008** : Y. Soumare, *Synthèse et organisation de nanoparticules magnétiques anisotropes par chimie douce. Nouveaux précurseurs pour aimants permanents*, Thèse dirigée par G. Viau, Paris 7, 2008.  
**a-** p.119 ; **b-** p.104 ; **c-** p.82 ; **d-** p.77.
- Soumare 2009** : Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1971–1977, Jun. 2009
- Stoner 1948** : E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- Sun 2000** : S. Sun, C. B. Murray, Dieter Weller, Liesl Folks, Andreas Moser, “Monodisperse FePt nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices” *Science*, vol. 287, no. 5260, pp. 1989–1992, 2000.
- Sun 2001** : S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, and C. B. Murray, “Compositionally controlled FePt nanoparticle materials,” *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 37, no. 4, pp. 1239–1243, 2001.
- Sun 2003 – a** : S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, and B. D. Terris, “Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 23, pp. 5419–5425, Jun. 2003.
- Sun 2003–b** : X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, Z. R. Dai, J. Li, and Z. L. Wang, “Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of FePtCu nanoparticle films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7337, 2003.
- Sun 2006** : S. Sun, “Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 393–403, Feb. 2006.
- Tamada 2007** : Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano, S. Nasu, and T. Ono, “Composition-dependent magnetic properties of FePt nanoparticles synthesized by the SiO<sub>2</sub>-nanoreactor method,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 12, pp. 4503–4506, Dec. 2007.
- Thanh 2014** : N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, Aug. 2014.
- Toneguzzo 2000** : P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Guillet, E. Bruneton, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet, “CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 15, pp. 3767–3784, 2000.
- Toson 2015** : P. Toson, A. Asali, W. Wallisch, G. Zickler, and J. Fidler, “Nanostructured Hard Magnets: A Micromagnetic Study,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2015.
- Tzitzios 2006** : V. Tzitzios, G. Basina, M. Gjoka, N. Boukos, D. Niarchos, E. Devlin, and D. Petridis, “The effect of Mn doping in FePt nanoparticles on the magnetic properties of the L1<sub>0</sub> phase,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 16, pp. 4270–4273, Aug. 2006.
- Ung 2007** : D. Ung, Y. Soumare, N. Chakroune, G. Viau, M.-J. Vaulay, V. Richard, F. Fiévet, “Growth of Magnetic Nanowires and Nanodumbbells in Liquid Polyol,” *Chem. Mater.*, vol.19, pp.2084–2094, Apr. 2007.

- Viau 1995** : G.Viau, “Synthèse de particules ferromagnétiques de morphologie contrôlée - Etude de leurs propriétés magnétiques aux hyperfréquences”, thèse dirigée par F. Févet, Paris 7, 1995.
- Viau 1996** : G. Viau, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet, “Monodisperse iron-based particles: precipitation in liquid polyols,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 6, pp. 1047–1053, 1996.
- Viau 2001** : G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. Fievet-vincent and F. Fievet, “Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols”, *Scripta mater.*, 44 pp. 2263–2267, 2001.
- Viau 2009** : G. Viau, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, Y. Soumare, and J.-Y. Piquemal, “Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, no. 4, pp. 663–666, Apr. 2009.
- Wang 2007** : C. Wang, Y. Hou, J. Kim, and S. Sun, “A General Strategy for Synthesizing FePt Nanowires and Nanorods,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 46, no. 33, pp. 6333–6335, Aug. 2007.
- Wang 2009** : C. Wang, S. Peng, L.-M. Lacroix, and S. Sun, “Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in core/shell structured Co/Fe nanoparticles,” *Nano Res.*, vol. 2, no. 5, pp. 380–385, May 2009.
- Weller 2000** : D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele., M. F. Doerner, “High Ku materials approach to 100 Gbits/in<sup>2</sup>,” *Magn. IEEE Trans.*, vol. 36, no. 1, pp. 10–15, 2000.
- Yamamoto 2005** : S. Yamamoto, Y. Morimoto, T. Ono, and M. Takano, “Magnetically superior and easy to handle L1<sub>0</sub>-FePt nanocrystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 3, p. 032503, 2005.
- Yan 2005** : Q. Yan, T. Kim, A. Purkayastha, P. G. Ganesan, M. Shima, and G. Ramanath, “Enhanced Chemical Ordering and Coercivity in FePt Alloy Nanoparticles by Sb-Doping,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 18, pp. 2233–2237, Sep. 2005.
- Yan 2006** : Q. Y. Yan, T. Kim, A. Purkayastha, Y. Xu, M. Shima, R. J. Gambino, and G. Ramanath, “Magnetic properties of Sb-doped FePt nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, p. 08N709, 2006.
- Yang 2007** : H.-W. Yang, C.-M. Chung, and J. Y. Ding, “Effect of Ni doping on the structural and magnetic properties of FePt nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 312, no. 1, pp. 239–244, May 2007.
- Yano 2008** : K. Yano, V. Nandwana, N. Poudyal, C.-B. Rong, and J. P. Liu, “Rapid thermal annealing of FePt nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 1, p. 013918, 2008.
- Yu 2013** : Y. Yu, K. Sun, Y. Tian, X.-Z. Li, M.J. Kramer, D. J. Sellmyer, J. E. Shield, S. Sun, “One-Pot Synthesis of Urchin-like FePd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Their Conversion into Exchange-Coupled L1<sub>0</sub>-FePd-Fe Nanocomposite Magnets”, *Nano Lett.*, vol.13 (10), pp 4975–4979, 2013.
- Zeng 2002** : H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z.-R. Dai, and Z.-L. Wang, “Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 14, p. 2583, 2002.
- Zhang 2003** : W. Zhang, “Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 5, no. 3–4, pp. 323–332, 2003.

# **CHAPITRE 2**

**Optimisation des propriétés magnétiques  
de nano-bâtonnets de cobalt, étude des  
mécanismes d'aimantation**



## Sommaire du Chapitre 2

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt par la voie polyol .....</b>                                 | <b>53</b> |
| I.1 Protocole expérimental .....   | 54        |
| I.2 Caractérisation des sels de ruthénium utilisés comme agents nucléants .....                        | 55        |
| I.3 Influence de la nature de l'agent nucléant sur la morphologie des nanobâtonnets<br>de cobalt ..... | 57        |
| I.4 Optimisation de la forme des nanobâtonnets de cobalt .....   | 60        |
| <b>II. Etude structurale des nanobâtonnets de cobalt .....</b>   | <b>62</b> |
| II.1 Méthodologie .....  | 62        |
| II.2 Résultats des analyses .....  | 64        |
| <b>III. Etude des propriétés magnétiques des nanobâtonnets de cobalt .....</b>                         | <b>66</b> |
| III.1 Protocole des mesures expérimentales et simulations numériques .....                             | 66        |
| III.2 Relation entre propriétés magnétiques, morphologiques et structurales .....                      | 67        |
| III.3 Etude du retournement de l'aimantation .....   | 73        |
| <b>IV. Conclusion .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>Références bibliographiques du Chapitre 2 .....</b>   | <b>77</b> |



Les nano-bâtonnets de cobalt sont des « briques » magnétiques intéressantes, combinant anisotropie magnétocristalline et anisotropie de forme (CHP1, section IV.2). Dans ce travail nous nous sommes intéressé à mieux comprendre leurs propriétés dans le but de les optimiser en comparant mesures expérimentales et simulations micro-magnétiques. Notre démarche a consisté, d'abord, à synthétiser des échantillons de nano-bâtonnets de morphologies variées. Nous avons suivi la voie polyol décrite au chapitre 1 (section IV.1) et nous avons étudié l'influence de paramètres expérimentaux qui n'avaient pas été reportée jusqu'à présent. Nous avons ensuite analysé en détail les propriétés structurales de ces bâtonnets pour enfin comparer leurs propriétés magnétiques aux calculs micro-magnétiques.

## I. Synthèse de nano-bâtonnets de cobalt par la voie polyol

Les nano-bâtonnets de Co sont obtenus par réduction d'un carboxylate de cobalt(II) dans un polyol liquide à chaud. Les précédentes études sur la synthèse polyol ont permis de définir les valeurs optimales de certains paramètres pour obtenir des nano-bâtonnets (NBs) de cobalt de façon reproductible [Soumare 2009, Aït Atmane 2014]. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'obtention de NBs nécessite le contrôle de paramètres agissant sur l'étape de croissance, comme la basicité du milieu ou la nature du polyol (CHP1, section IV.1). Cela n'est toutefois pas suffisant. Une nucléation hétérogène est aussi nécessaire pour la formation de bâtonnets. Celle-ci est obtenue grâce à l'introduction dans le milieu réactionnel d'une petite quantité d'un sel de ruthénium(III). Les ions  $\text{Ru}^{\text{III}}$  étant plus oxydants que les ions  $\text{Co}^{\text{II}}$ , ils vont se réduire d'abord au cours de la montée en température et produire *in situ* des nanoparticules de ruthénium métallique qui vont servir de germes à la croissance du cobalt. Jusqu'à présent, un seul sel de ruthénium avait été utilisé et une concentration optimale de ruthénium avait été déterminée.

Dans cette étude nous nous sommes intéressé à faire varier la nature du sel de ruthénium introduit pour observer les conséquences sur la morphologie des particules de cobalt. Cette étude a été réalisée en collaboration avec R. Boubekri, E. Anagnostopoulou et B. Grindi.

## I.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental que nous avons suivi pour la synthèse de NBs Co est sensiblement le même que celui proposé initialement par Soumare *et al.* [Soumare 2009]. Il consiste d'abord à synthétiser le précurseur, le laurate de cobalt, puis à réduire ce précurseur dans la solution basique de 1,2-butanediol. La procédure typique en deux étapes est schématisée sur la figure 2.1.

### 1) Synthèse du laurate de cobalt (CoL<sub>2</sub>) :

**a-** Le laurate de sodium est obtenu en mélangeant l'acide laurique et la soude en proportions stœchiométriques dans de l'eau dé-ionisée chauffée à 85°C. Le précipité blanc est lavé, filtré et séché pour obtenir une poudre blanche ;

**b-** Le laurate de cobalt est obtenu par mélange d'une solution de laurate de sodium et d'une solution d'acétate de cobalt tétrahydraté préalablement dissouts dans l'eau dé-ionisée séparément. Le mélange est opéré sous agitation mécanique violente. L'acétate de cobalt est en léger excès par rapport à la stœchiométrie CoL<sub>2</sub>. Le précipité de couleur rose obtenu est filtré et lavé à l'eau pour éliminer l'excès d'acétate de Co, puis séché à 50°C.

Deux types de laurate de cobalt ont été identifiés : un laurate de cobalt dihydraté lorsque le temps de séchage est court (24h), de couleur rose et de formule Co(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (abrégé en CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>), déjà décrit par Rueff *et al.* [Rueff 2002] ; et un laurate de cobalt anhydre lorsque le temps de séchage est long (plusieurs jours), de couleur violette et de formule Co(C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (abrégé en CoL<sub>2</sub>).

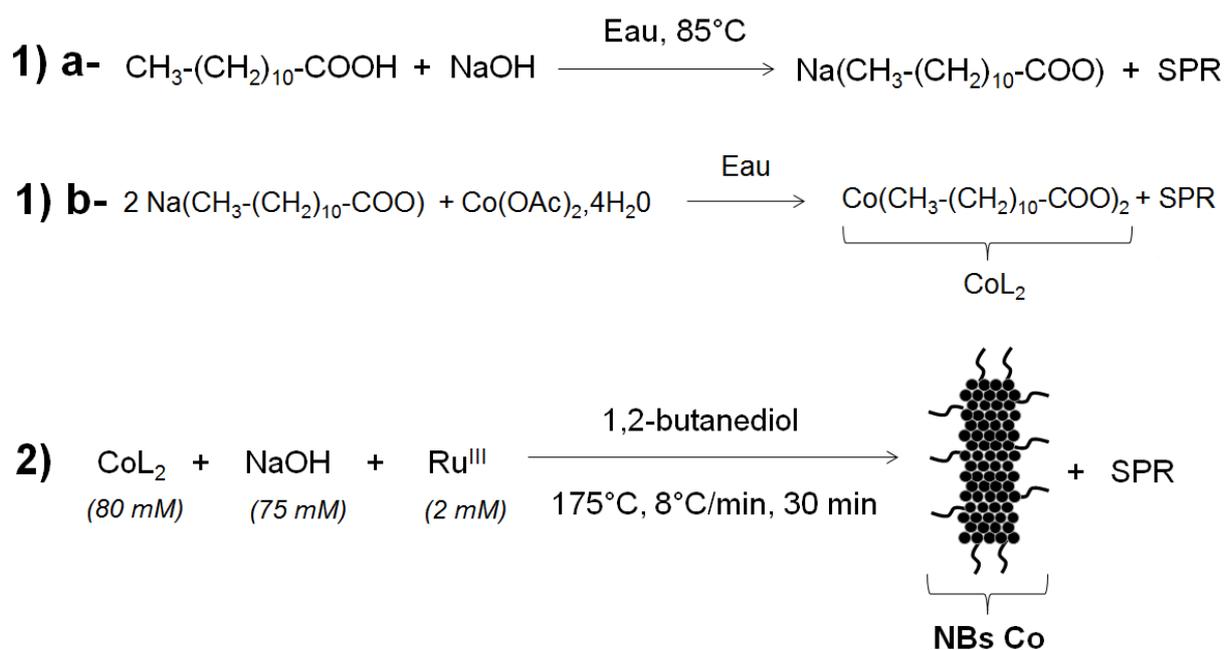
Les analyses DRX (Diffraction des rayons X) de ces deux poudres ont révélé une structure lamellaire avec une distance inter-feuillets de 36,5 Å et de 33,5Å pour CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et CoL<sub>2</sub>, respectivement. Les ATG (Analyses thermogravimétriques), réalisées sous air jusqu'à 600°C, ont montré une perte de masse d'environ 6% autour de 100°C pour le laurate de cobalt dihydraté, en bon accord avec la présence de deux molécules d'eau dans la formule CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (la valeur calculée pour la formule CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> étant de 7,3%). En revanche aucune perte de masse n'a été observée autour de 100°C pour CoL<sub>2</sub>, confirmant que ce composé ne contient pas de molécule d'eau. Pour les deux Laurates de cobalt, la perte de masse dans la gamme de températures 200-450°C correspondait bien avec la présence des deux groupements Laurates (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CO<sub>2</sub>) dans la formule des composés.

**2) Synthèse de NBs Co :** La nature du précurseur utilisé (CoL<sub>2</sub> ou CoL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) n'a pas d'influence notable sur les propriétés des NBs Co synthétisés. Cependant pour comparer directement différents échantillons de NBs Co, nous n'avons utilisé que le laurate de cobalt anhydre.

CoL<sub>2</sub>, NaOH et le chlorure de ruthénium sont introduits dans un ballon tricol à fond rond. La concentration de CoL<sub>2</sub> est de 80 mmol/L, celle de NaOH est de 75 mmol/L, et celle de Ru est telle que le rapport des concentrations [Ru]/[Co] est fixé à 2.5%. Après ajout du 1,2-butanediol, le mélange est agité puis chauffé à 175°C pendant 30 min, avec une rampe de montée en température de 8°C/min. La couleur

vire au noir aux alentours de 170°C, indiquant la réduction des cations métalliques. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et les NBs Co sont conservés dans cette solution.

Pour les analyses, une quantité déterminée est prélevée puis les NBs sont lavées deux fois à l'éthanol, centrifugées ou par attirées avec un aimant, avant d'être redispersées dans un solvant organique ou séchées sous forme de poudre.



**Figure 2.1.** Représentations schématiques de l'étape 1) synthèse du laurate de Co, noté  $\text{CoL}_2$ , et de l'étape 2) synthèse des NBs Co par réduction de  $\text{CoL}_2$  dans une solution basique de 1,2 butanediol. SPR = Sous-Produits de Réaction ; l'unité M est telle que 1 mM = 1 mmol/L.

## I.2 Caractérisation des sels de ruthénium utilisés comme agents nucléants

Trois chlorures de ruthénium ont été testés comme agent nucléant:

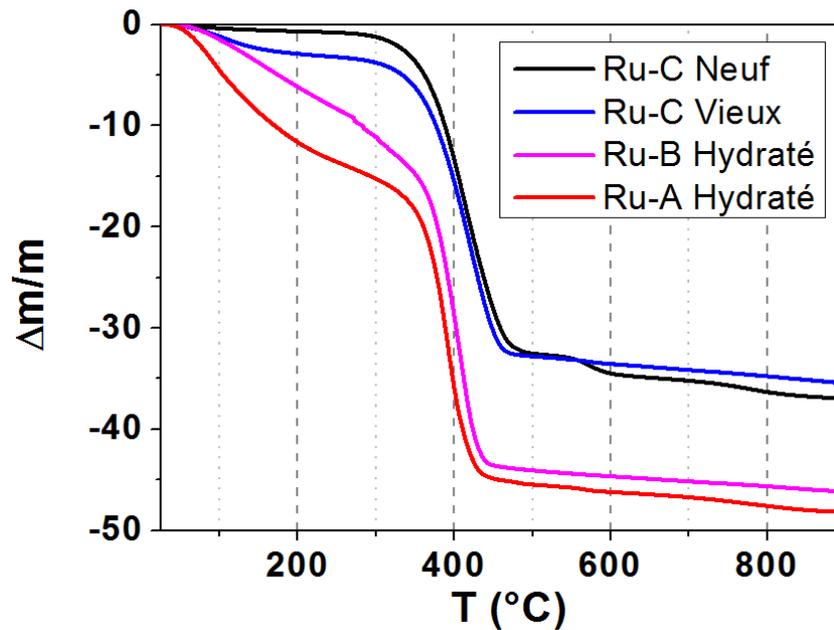
- un chlorure hydraté de formule  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , avec 99.8% de pureté en métal (ref. Sigma Aldrich 463779), noté Ru-A ;
- un second chlorure hydraté de formule  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , avec un pourcentage massique de ruthénium annoncé compris entre 38 à 42% (ref. Sigma Aldrich 84050) noté Ru-B;
- un chlorure anhydre de formule  $\text{RuCl}_3$  (ref. Sigma Aldrich 208523), noté Ru-C.

Les trois composés ont été caractérisés par analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sous air jusqu'à 900°C (figure 2.2). Pour chacun d'entre eux, le produit issu de la calcination est bien l'oxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub>, comme nous avons pu le vérifier en diffraction des rayons X.

Le précurseur anhydre Ru-C a d'abord été analysé sans avoir été en contact avec l'air. La courbe ATG montre une perte de masse principale à 400°C correspondant à la décomposition de RuCl<sub>3</sub> et à son oxydation (figure 2.2, Ru-C Neuf). La perte relative de masse entre 25°C et 900°C est de 36,5%. Cette valeur est proche de la valeur calculée pour la transformation de RuCl<sub>3</sub> en RuO<sub>2</sub> ( $\Delta m/m = 35,9\%$ ). La courbe ATG du même chlorure enregistrée après plusieurs manipulations à l'air présente une perte de masse relative de quelques % à 100°C, indiquant la perte d'eau physisorbée, suivie d'un plateau et de la perte de masse principale à 400°C (figure 2.2, Ru-C Vieux).

Les courbes ATG des chlorures hydratés Ru-A et Ru-B montrent une perte de masse relative à 900°C de, respectivement, 48 et 46%. Les masses molaires calculées à partir de ces pertes de masse sont  $M_A = 256 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_B = 246,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ce qui donne comme formule approximative RuCl<sub>3</sub>·2,7 H<sub>2</sub>O pour Ru-A et RuCl<sub>3</sub>·2,2 H<sub>2</sub>O pour Ru-B. Pour ces deux composés la décomposition intervient entre 350 et 450°C, comme pour le composé Ru-C anhydre. La différence majeure provient de la perte de masse initiale qui se produit de manière continue entre 25 et 350°C. Cet étalement de la perte de masse avant décomposition montre qu'il ne s'agit pas cette fois-ci d'une perte de molécules d'eau simplement physi- ou chimi-sorbée. D'après Cotton et al., les chlorures de ruthénium « hydratés » ont des compositions chimiques mal définies, avec la présence d'espèces hydroxy-chloro et oxo-chloro de différents degrés d'oxydation [Cotton 1997].

La différence entre les courbes ATG des trois chlorures de ruthénium entre 100 et 300°C est donc interprétée par l'absence d'espèces hydroxy-chloro et oxo-chloro dans le cas du composé anhydre Ru-C, même si celui-ci a été laissé à l'air, et par la présence de ces espèces dans des proportions différentes pour Ru-A et Ru-B. Ces différences peuvent avoir des conséquences sur leur réactivité.



**Figure 2.2.** Analyses ThermoGravimétriques (ATG) de différents chlorures de ruthénium : (a)  $\text{RuCl}_3$  anhydre frais, noté Ru-C, ref. Sigma Aldrich 208523); (b) Ru-C après plusieurs utilisation à l'air ; (c)  $\text{RuCl}_3$  hydraté noté Ru-A,ref. Sigma Aldrich 463779) ; (d)  $\text{RuCl}_3$  hydraté noté Ru-B, ref. Sigma Aldrich 84050.

### I.3 Influence de la nature de l'agent nucléant sur la morphologie des nano-bâtonnets de cobalt

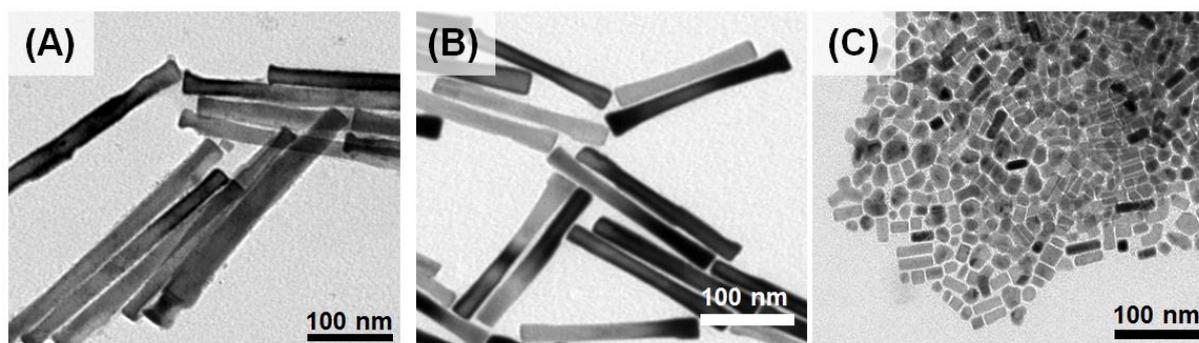
La rampe de montée en température est d'abord fixée à  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour chaque précurseur de ruthénium, plusieurs synthèses de NBs Co ont été réalisées. Nous avons observé une certaine variabilité des résultats en ce qui concerne les diamètres et longueurs moyens des particules obtenues. Néanmoins, plusieurs tendances ont pu être dégagées comme le montre le tableau 2.1.

Avec les précurseurs hydratés (Ru-A et Ru-B), les NBs synthétisés sont longs, la longueur moyenne,  $L_m$ , est toujours supérieures à 100 nm, et plutôt épais, le diamètre moyen,  $D_m$ , est toujours supérieur à 15 nm (figure 2.3A,B). En revanche lorsque le précurseur anhydre est utilisé (Ru-C), des NBs beaucoup plus courts ( $D_m < 30$  nm) et plus fins ( $L_m < 10$  nm) sont obtenus. Ces bâtonnets sont néanmoins mélangés à des sphères (figure 2.3C).

On voit donc un effet important de la nature du chlorure de ruthénium utilisé sur les dimensions et la morphologie finale des bâtonnets, avec une différence très nette entre les chlorures hydratés et le chlorure anhydre. La différence est cependant plus légère entre les deux chlorures hydratés. L'influence d'autres paramètres tels que la vitesse d'agitation ou encore l'homogénéité de température pourrait expliquer une telle variabilité entre les résultats obtenus avec Ru-A et Ru-B.

| Précurseur de ruthénium | $L_m$ (nm) | $D_m$ (nm) | $RA_m = L_m/D_m$ | Extrémités des NBs |
|-------------------------|------------|------------|------------------|--------------------|
| Ru-A (hydraté)          | 200-350    | 16-25      | > 10             | évasées            |
| Ru-B (hydraté)          | 100-200    | 15-20      | 7-12             | évasées            |
| Ru-C (anhydre)          | 10-40      | < 10       | 2-4              | cylindriques       |

**Tableau 2.1.** Comparaison des dimensions et de la morphologie des extrémités de NBs Co synthétisés avec les différents précurseurs de ruthénium utilisés. La rampe de montée en température a été fixée à 8°C/min.



**Figure 2.3.** Images TEM de NBs Co typiques synthétisés avec une rampe de montée en température de 8°C/min en présence de 2,5 % de précurseur de ruthénium (A)  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  noté (Ru-A, ref. Sigma Aldrich 463779),  $D_m = 20$  nm,  $L_m = 272$  nm ; (B)  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  noté (Ru-B, ref. Sigma Aldrich 84050),  $D_m = 16$  nm,  $L_m = 160$  nm ; (C)  $RuCl_3$  anhydre (Ru-C, ref. Sigma Aldrich 208523),  $D_m = 9,2$  nm,  $L_m = 21$  nm + sphères.

Dans la description de la synthèse de NBs Co avec le procédé polyol, le rôle du précurseur de ruthénium est de générer *in-situ* des NPs métalliques qui servent de germes pour la croissance du cobalt [Soumare 2009]. Comme l'ont montré d'autres études sur l'utilisation de la nucléation hétérogène lors de la synthèse de NPs cobalt-nickel, la taille

finale des objets dépend de la concentration relative en agent nucléant introduit [Viau 2001, Gandha 2013]. Plus cette concentration est élevée, plus le nombre de germes formés est important, et donc plus la taille des NPs est petite. Ici nous montrons qu'il est possible de contrôler la taille des NBs Co en faisant simplement varier la nature du chlorure de ruthénium, tout en gardant la concentration en Ru<sup>III</sup> constante. La réactivité des précurseurs de ruthénium utilisés est donc différente selon leur caractère anhydre ou hydraté : le chlorure anhydre Ru-C produit beaucoup plus de germes dans le milieu que les chlorures hydratés Ru-A et Ru-B, conduisant ainsi à des bâtonnets de dimensions réduites.

On peut estimer cette différence de taux de nucléation en considérant deux hypothèses simples :

- (i) Comme la masse totale de cobalt est constante dans toutes les expériences et que le rendement de réduction est total [Aït Atmane 2014], le produit  $N_{NB} \times m_{NB}$  est constant, où  $N_{NB}$  est le nombre de bâtonnets formés et  $m_{NB}$  la masse d'un bâtonnet. En introduisant le volume d'un bâtonnet  $V_{NB} = m_{NB} / \rho_{Co}$  (avec  $\rho_{Co}$  la densité du cobalt), le produit  $N_{NB} \times V_{NB}$  est également constant ;
- (ii) Chaque germe de ruthénium donne naissance à un seul bâtonnet.

Dans ce cas, on peut écrire la relation :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_{NB,2}}{V_{NB,1}} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où  $N_1$  est le nombre de germes de Ru (et donc de NBs Co synthétisés) obtenu avec les chlorures de ruthénium hydratés, et  $N_2$  est le nombre de germes de Ru obtenu avec le chlorure de ruthénium anhydre. Le rapport  $N_1/N_2$  est donc inversement proportionnel au rapport des volumes de NBs  $V_{NB,1}/V_{NB,2}$ . Ainsi, en considérant des NBs de diamètres moyens  $D_1 = 20$  nm et  $D_2 = 10$  nm et de longueurs moyennes  $L_1 = 200$  nm et  $L_2 = 30$  nm respectivement, on trouve que  $N_1/N_2 = 0,0375$ . Autrement dit, le chlorure de ruthénium anhydre met en jeu environ 25 fois plus de germes de Ru que les précurseurs hydratés, une telle différence peut s'expliquer par une vitesse de réduction beaucoup plus élevée pour RuCl<sub>3</sub> anhydre.

Une autre différence morphologique apparaît aussi sur les images de microscopie électronique. Alors que les NBs synthétisés avec les précurseurs hydratés présentent généralement des extrémités évasées, comme reporté dans les études précédentes de K. Aït

Atmane et Y. Soumare [Soumare 2009, Aït Atmane 2014], ceux obtenus avec le ruthénium anhydre ont des extrémités droites (figure 2.3C, tableau 2.1).

Selon l'étude théorique de Aït Atmane *et al.*, les extrémités évasées des bâtonnets sont dues à la libération en fin de synthèse d'ions laurates libres [Aït Atmane 2014]. L'adsorption de ces espèces carboxylates en excès sur les faces denses du cobalt favorise leur croissance (CHP1, section IV.1). Dans le cas des bâtonnets obtenus avec le chlorure de ruthénium anhydre une vitesse de croissance rapide pourrait donc masquer cet effet.

## I.4 Optimisation de la forme des nano-bâtonnets de cobalt

Le paragraphe précédent a montré l'intérêt d'utiliser le chlorure de ruthénium anhydre pour obtenir des NBs Co de dimensions plus petites que celles habituellement accessibles, mais aussi pour éviter la formation d'extrémités évasées qui tendent à fortement réduire la coercivité des particules, comme l'ont montré des simulation numériques [Ott 2009, Viau 2009]. Néanmoins, dans les conditions standards de synthèse, les particules préparées avec RuCl<sub>3</sub> anhydre ont un rapport d'aspect trop faible pour bénéficier totalement de l'anisotropie de forme et atteindre des champs coercitifs élevés [Ott 2009].

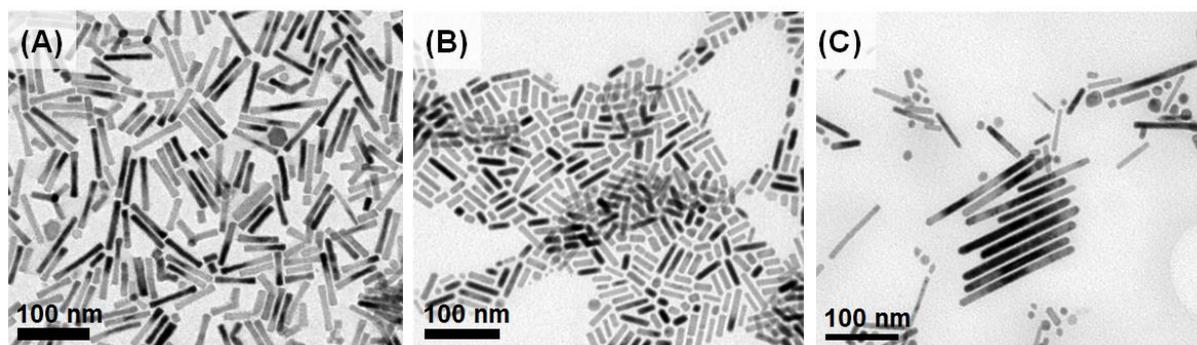
Afin d'augmenter ce rapport d'aspect, nous avons réalisé une série d'expériences en essayant de raccourcir l'étape de nucléation pour diminuer le nombre de germes disponibles. Pour cela nous avons joué sur la rampe de montée en température. Plus la rampe est élevée plus nous pouvons espérer que les conditions de réduction du cobalt soient atteintes rapidement pour ainsi favoriser l'étape de croissance au détriment de l'étape de nucléation.

Avec une rampe de montée à 15°C/min au lieu de 8°C/min, des NBs Co monodisperses et avec un rapport d'aspect plus élevé ( $RA_m = 6,5$ ) ont en effet été obtenus, tout en évitant la formation des têtes évasées (figure 2.4A).

Les chauffe-ballons classiques ne permettant pas d'accéder à des rampes de montée en température supérieures à 15°C/min, nous avons eu recours à l'utilisation du chauffage par micro-ondes pour travailler dans la gamme 25-50°C/min. Nous avons utilisé un four multimodes modèle Mars 6 du fournisseur CEM. Des résultats encourageants mais difficilement reproductibles ont été obtenus. Deux exemples de particules de cobalt synthétisées en micro-ondes sont donnés sur les figures 2.4B,C. Dans tous les cas, les

diamètres moyens des NBs sont inférieurs à 10 nm comme pour le chauffage classique. Des rapports d'aspects dans l'intervalle 3-15 ont pu être obtenus. Néanmoins des sphères de diamètre inférieur à 10 nm cristallisent avec les NBs ce, presque dans tous les cas. De plus, nous avons noté une grande variabilité d'une synthèse à l'autre que l'on a interprété par une difficulté à contrôler l'homogénéité du chauffage micro-onde dans un four multimodes.

Ces résultats, bien que préliminaires, sont néanmoins intéressants car ils montrent que des NBs Co de rapport d'aspect relativement élevé et sans extrémités évasées peuvent être obtenus avec le chlorure de ruthénium anhydre. En particulier les NBs Co préparés par chauffage micro-onde présentent tous une extrémité arrondie. Cette forme est particulièrement favorable pour atteindre des champs coercitifs proches des valeurs idéales de l'ellipsoïde (CHP1, section IV.2.2). Cependant les conditions de synthèse doivent encore être optimisées pour éviter la formation de sphères et obtenir des échantillons plus monodisperses. Cela dépassait le cadre de ce travail mais fait l'objet actuellement de recherches au LPCNO (thèse B. Grindi).



**Figure 2.4.** Images TEM de NBs Co synthétisés en présence de 2,5 % de  $\text{RuCl}_3$  anhydre (Ru-C, ref. Sigma Aldrich 208523) avec (A) un chauffage classique et une rampe de montée en température de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , (B) et (C) un chauffage par micro-ondes et une rampe de montée en température comprise entre  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les diamètres moyens  $D_m$  et les longueurs moyennes  $L_m$  mesurés à partir des images sont respectivement  $D_m = 8,9 \text{ nm}$ ,  $L_m = 60 \text{ nm}$  pour la figure (A) ;  $D_m = 7,5 \text{ nm}$ ,  $L_m = 28 \text{ nm}$  pour la figure (B) ;  $D_m = 9,2 \text{ nm}$ ,  $L_m = 150 \text{ nm}$  + sphères et petits NBs pour la figure (C).

Cette étude a permis de synthétiser des échantillons de NBs Co de morphologies variées en utilisant les chlorures de ruthénium hydratés ou anhydre. L'absence de reproductibilité stricte dans les synthèses a permis de disposer d'un grand nombre d'échantillons différents. Tous les échantillons analysés par la suite sont constitués de NBs très homogène en diamètre et avec une distribution des dimensions assez resserrée : l'écart-type normalisé pour les diamètres ( $\sigma/D_m$ ) est de 10% environ et celui pour les longueurs ( $\sigma/L_m$ ) est d'environ 15%. En particulier, les échantillons synthétisés par chauffage micro-onde n'ont pas été étudiés car jugés trop hétérogènes (trop de sphères avec les NBs).

## II. Etude structurale des nano-bâtonnets de cobalt

Les propriétés structurales de différents échantillons de NBs Co présentant différentes morphologie (diamètre moyen et longueur variables) ont été étudiées grâce à leur diagramme de diffraction des rayons X. Notre objectif est de corréler les propriétés structurales aux propriétés morphologiques. Notons qu'il est préférable d'avoir recours à la DRX plutôt qu'à la microscopie haute résolution (HRTEM) lorsqu'il s'agit d'entreprendre une étude systématique de la structure et de la microstructure de NPs. En effet contrairement à la HRTEM, la DRX est une technique de caractérisation de routine simple d'utilisation, et qui permet de moyennner les résultats sur plus de  $10^{13}$  nano-objets environ à chaque analyse, contre une dizaine seulement en haute résolution.

### II.1 Méthodologie

Comme cela avait été reporté dans les études précédentes, les NBs Co cristallisent dans la phase hexagonale compacte (HCP) (figure 2.5A). L'absence de phase cubique est attestée par une intensité diffractée nulle pour  $2\theta = 60,7^\circ$ , angle correspondant à la réflexion (200) de la phase Co CFC. Par la suite, nous étudierons le domaine angulaire  $45-65^\circ$  où se trouvent les pics de diffractions des plans (10-10), (0002) et (10-11) de la phase Co HCP.

L'élargissement des pics de diffractions peut provenir de la faible taille des domaines diffractant (cristallites), mais aussi de la présence de fautes d'empilement au sein de la structure hexagonale. Ces fautes d'empilement correspondent à l'apparition d'une séquence de type ABC dans l'empilement ABAB de la structure HCP. Si la densité de fautes est importante, un élargissement notable du pic (10-11) par rapport au pic (10-10) est observé. Ce n'est pas le cas pour nos échantillons où les largeurs à mi-hauteur des deux pics sont très proches. Les NBs Co que nous avons étudiés contiennent donc peu de fautes d'empilement, contrairement aux nanoparticules de cobalt synthétisées par Chakroune *et al.* par exemple [Chakroune 2003]. Il paraissait alors difficile de comparer les défauts structuraux entre les échantillons, c'est pourquoi nous avons alors procédé de manière différente pour sonder la structure des NBs Co.

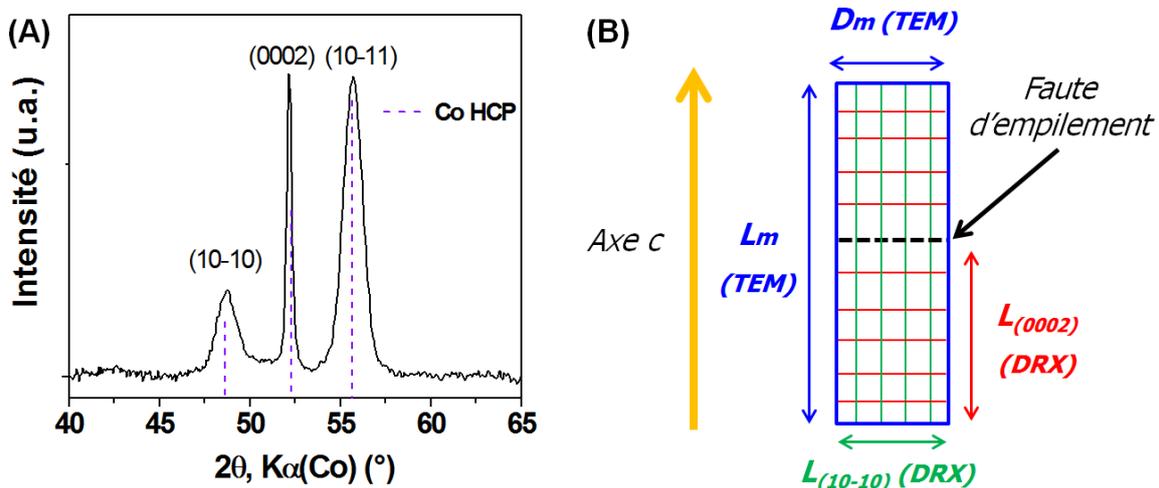
La taille moyenne des cristallites  $L_{(hkil)}$  pour la réflexion  $(hkil)$ , autrement dit la longueur de cohérence cristallographique suivant la direction  $[hkil]$ , peut être estimée en utilisant la formule de Scherrer :

$$L_{(hkil)} = 0,94 \times \frac{\lambda}{B_{\text{corr}}(2\theta) \times \cos(\theta)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $2\theta$  est l'angle de diffraction des plans  $(hkil)$ , et  $B_{\text{corr}}(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur (ou FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) du pic  $(hkil)$  corrigée de l'élargissement instrumental (Annexe 6).

La largeur à mi-hauteur du pic  $(0002)$  étant clairement plus faible que celles des pics  $(10-10)$  et  $(10-11)$ , nous pouvons conclure que la taille des cristallites suivant la direction  $[0002]$  est plus grande. La DRX révèle donc l'anisotropie des cristallites et confirme que la croissance des NBs Co s'effectue suivant la direction  $[0002]$  qui correspond à l'axe  $c$  de la structure HCP comme l'avait montré la HRTEM [Soumare 2009].

Dans la suite, nous avons comparé les longueurs « structurales »  $L_{(10-10)}$  et  $L_{(0002)}$ , respectivement au diamètre moyen  $D_m$  et à la longueur moyenne  $L_m$  mesurés en TEM (figure 2.5B). En l'absence de défauts, les longueurs de cohérence cristallographique et les dimensions morphologiques doivent être proches. La présence de fautes d'empilement, même avec une faible densité, pourrait faire dévier ces valeurs.



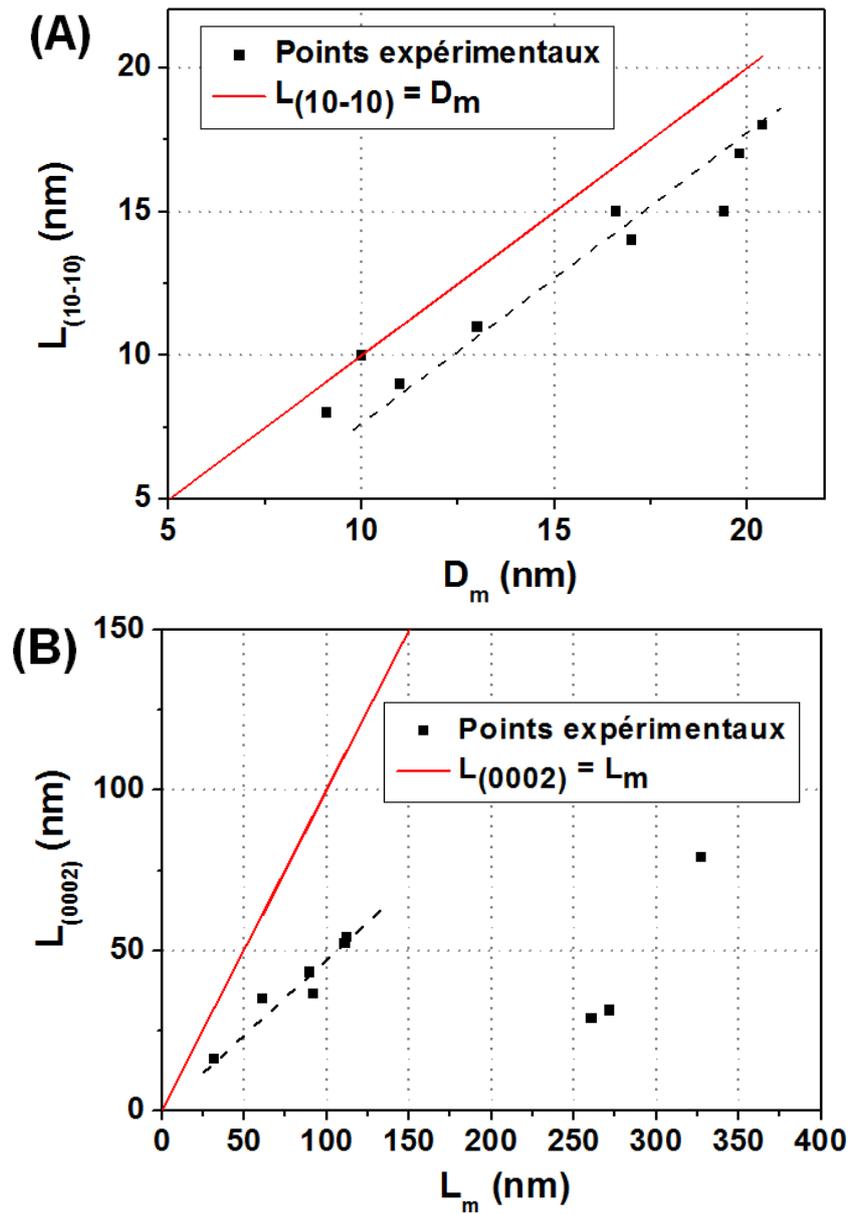
**Figure 2.5.** (A) Diagramme DRX de NBs Co synthétisés par voie polyol ( $L_m = 113$  nm,  $D_m = 17,0$  nm). (B) Représentation schématique d'un NB Co avec les longueurs caractéristiques mesurées en TEM (bleu) et en DRX avec les plans  $(10-10)$  (vert) et les plans  $(0002)$  (rouge) ; le segment noir en pointillé schématise la présence d'une faute d'empilement sur l'axe  $c$ .

## II.2 Résultats des analyses

Lorsque l'on reporte la longueur de cohérence  $L_{(10-10)}$  en fonction de  $D_m$  pour un grand nombre d'échantillons de NBs Co (figure 2.6A), les points de mesure sont très proches de la droite idéale pour laquelle  $L_{(10-10)} = D_m$  (figure 2.6A, droite rouge). Cela signifie que la cristallinité est bonne suivant le diamètre des nano-objets. La légère différence de valeurs entre  $L_{(10-10)}$  et  $D_m$  peut s'expliquer par la présence d'une couche d'oxyde de cobalt de 1 à 2 nm à la surface des NBs [Maurer 2009], prise en compte par les mesures TEM mais pas par les mesures DRX.

Sur la figure 2.6B sont reportées les valeurs de  $L_{(0002)}$  en fonction de la longueur  $L_m$  pour des échantillons de longueurs très différentes. On observe ainsi que la longueur structurale prend toujours une valeur significativement inférieure à la longueur morphologique mesurée en TEM. Nous attribuons cette différence aux fautes d'empilement suivant l'axe  $c$ . Pour les NBs Co les plus petits ( $L_m < 150$  nm),  $L_{(0002)}$  correspond environ à la moitié de  $L_m$ . Ce résultat pourrait s'interpréter par la présence d'une faute d'empilement en moyenne par nano-objet suivant l'axe  $c$ , comme schématisé sur la figure 2.5B. Pour les plus grands objets ( $L_m > 250$  nm),  $L_{(0002)}$  présente des valeurs dispersées et le rapport  $L_{(0002)}/L_m$  est toujours inférieur à 1/2. Ainsi, l'augmentation de la longueur  $L_m$  ne conduit pas nécessairement à l'augmentation de la longueur de cohérence cristallographique suivant l'axe  $c$ , ce qui peut s'interpréter par la présence de fautes d'empilement additionnelles suivant cet axe.

Les propriétés magnétiques des NBs Co vont dépendre de leurs caractéristiques morphologiques (tailles et rapport d'aspect) mais aussi de la présence de défauts structuraux. L'anisotropie locale d'une séquence CFC doit être différente de celle d'une séquence HCP. Pour interpréter les propriétés magnétiques des NBs Co, dans la suite nous distinguerons le rapport d'aspect morphologique  $RA_m = L_m/D_m$  du rapport d'aspect de cohérence structurale défini par  $RA_S = L_{(0002)}/L_{(10-10)}$ .



**Figure 2.6.** (A) Longueur de cohérence cristallographique  $L_{(10-10)}$  déduite du diagramme DRX en fonction du diamètre moyen  $D_m$  mesuré en TEM. (B) Longueur de cohérence cristallographique  $L_{(0002)}$  déduite du diagramme DRX en fonction de la longueur moyenne  $L_m$  mesurée en TEM. Les carrés noirs représentent les points de mesures expérimentales ; les droites rouges correspondent aux droites idéales pour lesquelles  $L_{(10-10)} = D_m$  (figure A) et  $L_{(0002)} = L_m$  (figure B).

### III. Etude des propriétés magnétiques des nano-bâtonnets de cobalt

L'objet de cette section est de mettre en relation les propriétés magnétiques, morphologiques et structurales des NBs Co. Des simulations numériques ont été réalisées par I. Panagiotopoulos et F. Ott au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Paris, dans le but de mieux comprendre les résultats expérimentaux et de proposer un mécanisme de retournement de l'aimantation au sein des nano-bâtonnets.

#### III.1 Protocole des mesures expérimentales et simulations numériques

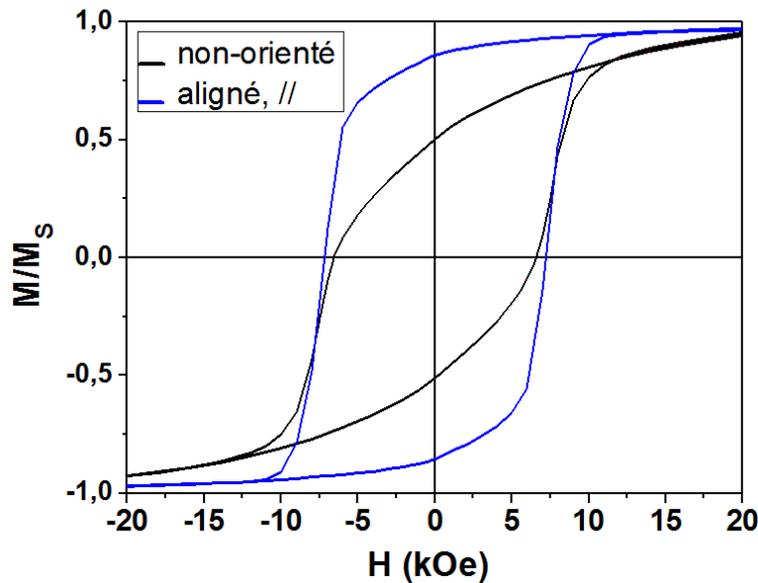
**Mesures isotropes et anisotropes.** L'anisotropie magnétocristalline de la structure HCP et l'anisotropie de forme des NBs Co étant toutes deux suivant l'axe  $c$ , la direction de facile aimantation est parallèle au long axe des nano-objets. Pour de telles NPs d'anisotropie uniaxiale et *a priori* monodomaines, la coercivité et la rémanence doivent dépendre de l'orientation des particules par rapport au champ magnétique appliqué lors de la mesure, comme nous l'avons brièvement mentionné au chapitre 1 (section I.2).

Dans notre étude, les propriétés magnétiques des NBs Co ont été mesurées avant et après alignement sous champ magnétique. Pour cela, les NBs ont été dispersés dans du chloroforme dans lequel a été dissout du tétracosane, un alcane de formule  $C_{24}H_{50}$  et dont la température de fusion est de  $52^{\circ}C$ . Après évaporation du chloroforme, la poudre obtenue, dans laquelle l'orientation des particules est aléatoire, est analysée en VSM avec le tracé du cycle d'aimantation (mesure isotrope). L'échantillon est ensuite chauffé à  $55^{\circ}C$  pour faire fondre le tétracosane, tout en appliquant un champ magnétique de 30 kOe pour aligner les NBs Co dans le solvant devenu liquide. L'échantillon est refroidi sous champ à température ambiante avant de mesurer à nouveau le cycle d'aimantation, parallèlement à l'axe de facile aimantation des NBs (mesure anisotrope-parallèle). Ce protocole est une adaptation de celui décrit dans la référence [Soulantica 2009].

**Simulations numériques.** Les simulations ont été réalisées en utilisant le logiciel *nMag* [Fischbacher 2007], en considérant les paramètres physiques du cobalt massif :  $M_S = 1424 \text{ emu/cm}^3$ ,  $K_1 = 520 \text{ kJ/m}^3$ ,  $A = 28 \text{ pJ/m}$ . Afin de comparer les résultats avec ceux obtenus expérimentalement, des séries de simulations sur différents NBs ont été réalisées en étudiant l'influence du diamètre et du rapport d'aspect sur le champ coercitif. De plus, la direction du champ magnétique externe a été choisie de telle façon qu'elle forme un angle  $\psi = 22^\circ$  avec l'axe des NBs. Cet angle permet d'obtenir un rapport  $M_r/M_s = 85\%$  sur les cycles d'hystérésis, valeur qui correspond aux  $M_r/M_s$  généralement mesurés expérimentalement après alignement des NBs Co. Chaque simulation a été réalisée sur un NB unique et parfaitement cylindrique pour simplifier les calculs, sauf lorsque le contraire est précisé.

## III.2 Relation entre propriétés magnétiques, morphologiques et structurales

La figure 2.7A présente un exemple typique de cycles d'aimantation pour des NBs non-orientés (mesure isotrope) et pour les mêmes objets mais alignés sous champ (mesure anisotrope-parallèle). Sans alignement, le rapport  $M_r/M_s$  est de 50%, comme attendu pour des NPs ferromagnétiques monodomains d'après le modèle de SW. Après alignement, la courbe d'aimantation mesurée parallèle à l'axe de facile aimantation des NBs Co conduit à un cycle d'hystérésis plus carré avec un rapport  $M_r/M_s > 80\%$  et un champ coercitif augmenté comme prédit par le modèle de SW. Notons que le rapport idéal  $M_r/M_s = 100\%$  n'est pas atteint car l'alignement des NBs Co n'est pas parfait.

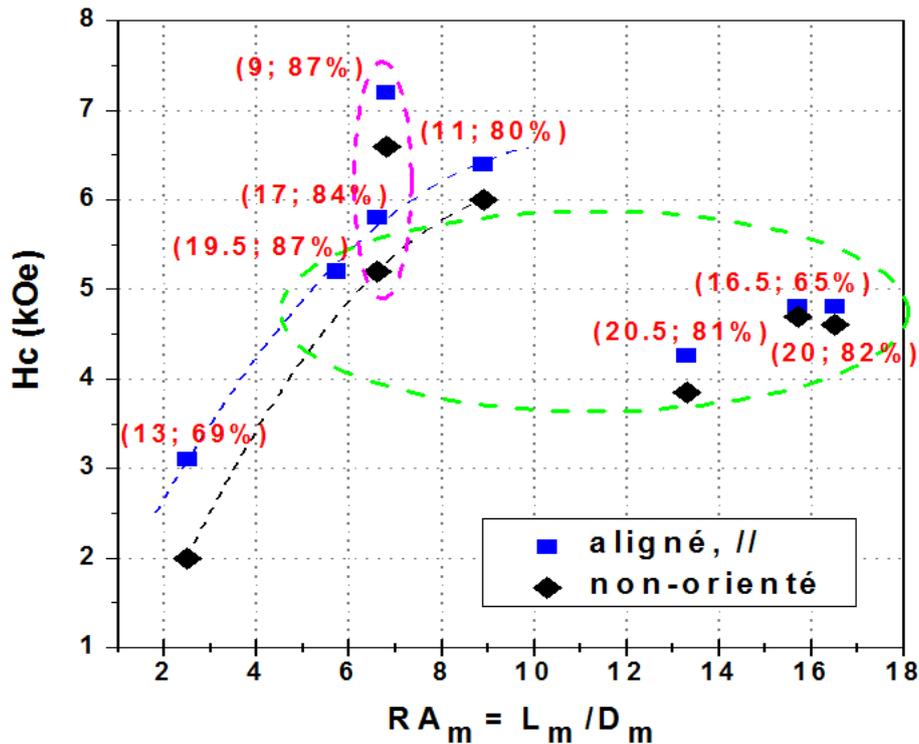


**Figure 2.7.** Cycles en aimantation (300K,  $M_s$  mesuré à 30 kOe) obtenus avec une assemblée de NBs Co ( $L_m = 60$  nm,  $D_m = 8,9$  nm,  $RA_m = 6,5$ ) avant (courbe noire) et après (courbe bleue) alignement sous champ magnétique.

Ces deux types de mesures ont été réalisés de façon systématique sur les mêmes échantillons que ceux précédemment analysés en DRX. Il est connu que les interactions dipolaires dans des agrégats de NBs Co ont une influence sur leurs propriétés magnétiques, notamment en affaiblissant la coercivité [Maurer 2011]. Tous les échantillons ayant été préparés de la même manière, nous pouvons considérer que les interactions dipolaires sont similaires d'un échantillon à l'autre. Les valeurs du rapport  $M_r/M_s$  sont généralement proches d'un échantillon à l'autre pour les NBs non-orientés d'une part ( $M_r/M_s \sim 50\%$ ) et pour les NBs alignés d'autre part ( $M_r/M_s \sim 85\%$ ). Ces considérations permettent de justifier la validité de la comparaison entre les différents échantillons. La figure 2.8 montre l'évolution du champ coercitif  $H_c$  en fonction du rapport d'aspect morphologique  $RA_m$ . Les valeurs du champ coercitif sont comprises entre 2,0 et 6,6 kOe pour les NBs non-orientés, et entre 3,1 et 7,2 kOe pour les NBs alignés. Notons que l'échantillon avec la plus forte coercivité est celui présenté à la figure 2.4A.

Le graphique de la figure 2.8 peut se diviser en plusieurs parties :

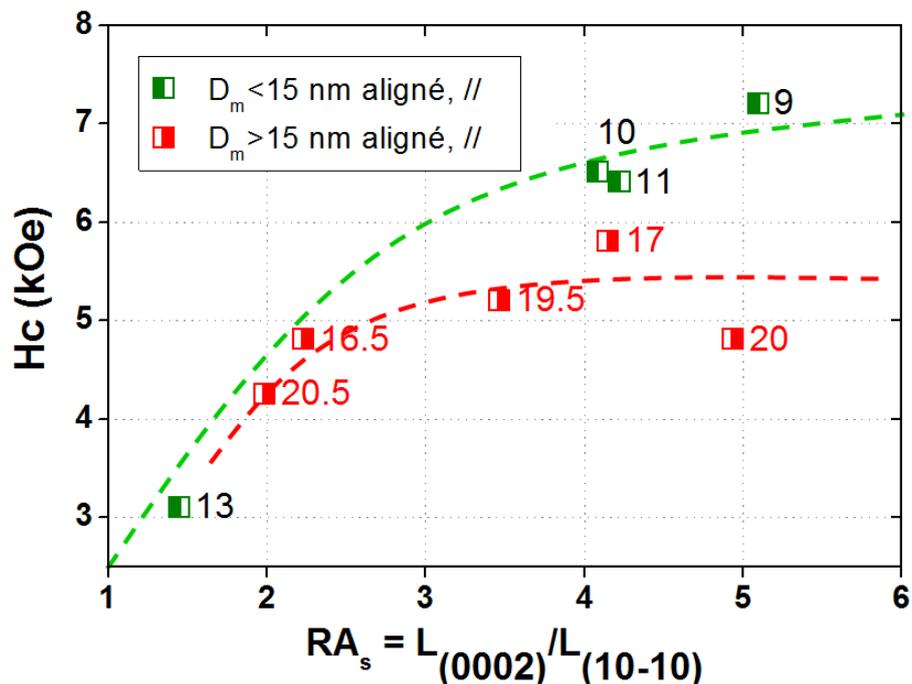
- (i) Courbes bleue et noire : pour un rapport d'aspect  $RA_m$  compris entre 2 et 10, le champ coercitif augmente avec le rapport d'aspect, en bon accord avec une augmentation de l'anisotropie de forme [Ott 2009] ;
- (ii) Zone entourée en vert : pour un rapport d'aspect  $RA_m > 12$ , aucun gain significatif en champ coercitif n'est observé. Les valeurs de champ coercitif, autour de 5 kOe, sont même plus faibles en comparaison des rapports d'aspect moins élevés. Ce résultat est surprenant car il ne suit pas les prédictions théoriques ;
- (iii) Zone entourée en rose : pour un même un rapport d'aspect  $RA_m = 6-7$ , les NBs de plus faible diamètre ( $D_m = 9$  nm) possèdent un champ coercitif bien plus élevé que des NBs plus larges ( $D_m = 17$  nm).



**Figure 2.8.** Evolution du champ coercitif  $H_c$  (300K) des NBs Co en fonction du rapport d'aspect morphologique  $RA_m = L_m/D_m$  déduit des mesures TEM. Les losanges noirs correspondent aux mesures isotropes et les carrés bleus correspondent aux mesures anisotropes parallèles à l'axe de facile aimantation des NBs Co ; les chiffres de couleur rouge correspondent à la notation suivante : ( $D_m$  (nm) ;  $Mr/Ms$ ).

Les simulations numériques sur les particules de forme anisotropes présentées au chapitre 1 prévoient une augmentation du champ coercitif avec le rapport d'aspect morphologique (CHP1, section IV.2.2). Pour essayer de comprendre les différences avec certains résultats expérimentaux nous avons reporté sur la figure 2.9 la valeur du champ coercitif en fonction du rapport d'aspect structural  $RA_s = L_{(0002)}/L_{(10-10)}$ . Nous avons distingué les NBs de faibles diamètres ( $D_m < 15$  nm, en vert) de les NBs de diamètres plus gros ( $D_m > 15$  nm, en rouge). Pour plus de clarté, seules les mesures après alignement sous champ sont présentées. On observe ainsi les tendances suivantes :

- (i) Le champ coercitif des NBs Co les plus fins augmente avec les valeurs croissantes du rapport d'aspect structural,  $RA_s$  ;
- (ii) Pour les NBs les plus épais les valeurs  $H_c$  n'augmentent plus de façon significative au-delà d'un rapport d'aspect structural de 3-4 sans toutefois chuter pour les valeurs élevées de  $RA_s$ , contrairement à ce qui a été observé sur la figure 3.9 pour les forts  $RA_m$  ;

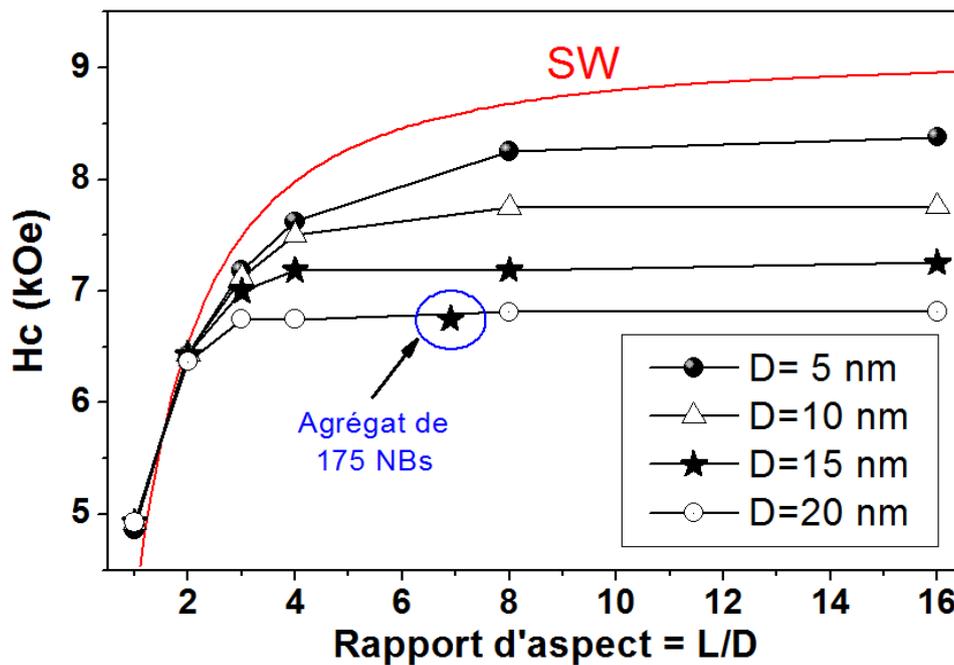


**Figure 2.9.** Evolution du champ coercitif  $H_c$  (300K) en fonction du rapport d'aspect structural  $RA_s = L_{(0002)}/L_{(10-10)}$  déduit des mesures DRX ; les carrés verts correspondent aux NBs de diamètre  $D_m < 15$  nm et les carrés rouges correspondent aux NBs de diamètre  $D_m > 15$  nm. Les mesures ont été réalisées parallèles à l'axe de facile aimantation des NBs préalablement alignés sous champ magnétique. Les chiffres notés à côté des points de mesure correspondent aux diamètres  $D_m$  (nm) mesurés en TEM.

A la figure 2.10, nous avons représenté la variation du champ coercitif en fonction du rapport d'aspect noté RA, issue des simulations micro-magnétiques du retournement de l'aimantation dans des cylindres de cobalt de différents diamètres. Sur le même graphique, nous avons aussi représenté les prédictions données par le modèle de Stoner-Wolfarth (courbe rouge). On observe que :

- les valeurs du champ coercitif augmentent avec le rapport d'aspect, en accord avec un gain d'anisotropie de forme, et saturent autour de  $RA = 4$  pour les NBs les plus épais ( $D \geq 15$  nm), tandis qu'elles continuent d'augmenter jusqu'à  $RA \sim 8$  pour les NBs les plus fins ( $D < 15$  nm). Le bénéfice de l'anisotropie de forme devient donc faible lorsque le diamètre des objets est trop important.

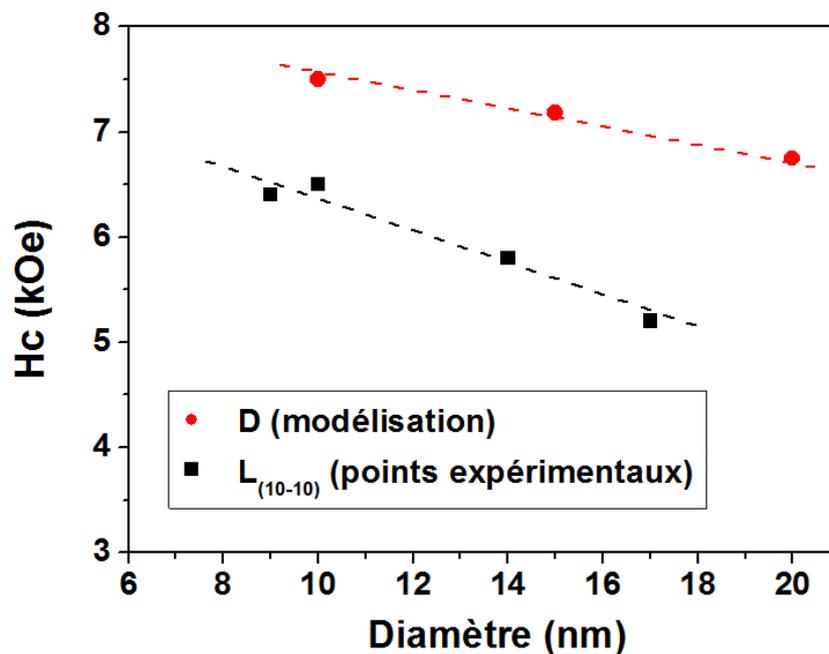
- pour un même rapport d'aspect, le champ coercitif augmente lorsque le diamètre diminue. Notons toutefois que quel que soit le diamètre considéré, les valeurs de  $H_c$  sont inférieures à celles obtenues avec le modèle de SW.



**Figure 2.10.** Champ coercitif de NBs Co individuels calculés en fonction du rapport d'aspect et pour différents diamètres  $D$ . La courbe rouge correspond aux prédictions données par le modèle de Stoner-Wohlfarth, le cercle bleu indique un point de mesure pour une assemblée de 175 NBs avec une distribution en taille telle que  $L = 100 \pm 20$  nm et  $D = 15 \pm 2$  nm. Le champ magnétique externe a été appliquée avec un angle  $\psi = 22^\circ$  par rapport à l'axe des objets.

Si les tendances générales observées expérimentalement et par simulations semblent en bon accord, nous avons reporté les valeurs du champ coercitif en fonction du diamètre pour un rapport d'aspect proche de 4 pour aller plus loin dans la comparaison (figure 2.11). Le diamètre structural  $L_{(10-10)}$  et le rapport d'aspect structural  $RA_S$ , extraites de la figure 2.9, ont été utilisés pour les données expérimentales, tandis que les valeurs extraites de la figure 2.10 ont été utilisées pour les données de simulations.

On observe que l'évolution de  $H_c$  est la même dans les deux cas, avec une augmentation linéaire lorsque le diamètre diminue. Notons que les valeurs du champ coercitif mesurées expérimentalement sont cependant plus faibles d'environ 20%. Une explication possible de cette diminution est l'effet des interactions dipolaires démagnétisantes qui existent dans l'échantillon mais qui n'ont pu être prises en compte de manière systématique dans la simulation [Maurer 2011]. Une simulation a néanmoins été réalisée sur un agrégat de 175 cylindres de cobalt avec une distribution en taille  $L = 100 \pm 20$  nm et  $D = 15 \pm 2$  nm. Le champ coercitif obtenu alors est effectivement plus faible de 7%, chutant ainsi de 7,2 kOe, pour un NB unique, à 6,7 kOe (figure 2.10, cercle bleu). Même si cette diminution est en deçà des 20% expérimentalement déterminés, elle montre néanmoins bien la tendance observée.



**Figure 2.11.** Champ coercitif de NBs Co individuels en fonction de leur diamètre d'après les simulations et pour un rapport d'aspect de 4 (points rouges), et d'après les mesures expérimentales et pour un rapport d'aspect structural compris entre 3,5 et 4,5 (points noirs). Pour les simulations, le champ magnétique externe a été appliquée avec un angle  $\psi = 22^\circ$  par rapport à l'axe des objets.

En conclusion, les tendances présentées aux figures 2.9 et 2.10 ainsi que leur comparaison pour un rapport d'aspect de 4 (figure 2.11) montrent un accord qualitatif entre expériences et simulations. Le rapport d'aspect structural (et non pas morphologique) et le diamètre semblent donc être les bons paramètres pour décrire les propriétés magnétiques des bâtonnets.

### III.3 Etude du retournement de l'aimantation

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques des NBs Co, nous avons étudié le retournement de l'aimantation au sein de ces nano-objets.

**Modes de retournement de l'aimantation.** On peut tout d'abord se demander si le retournement de l'aimantation dans les NBs Co suit le modèle de SW, c'est-à-dire si les moments magnétiques d'une même particule se retournent tous à l'unisson sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. Pour des NPs anisotropes infiniment longues, ce retournement cohérent peut avoir lieu pour des diamètres inférieurs au diamètre critique donné par l'équation suivante [Skomski 2003] :

$$D_{\text{coh}} = 2 \times R_{\text{coh}} = 2 \times 3,65 l_{\text{éch}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

où  $l_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$  est la longueur d'échange (CHP1, section I.1). Dans le cas de nanofils de cobalt,  $D_{\text{coh}} = 24$  nm. Par ailleurs, le diamètre critique  $D_c$  au-dessus duquel les matériaux ferromagnétiques ne sont plus monodomaines est estimé à 68 nm pour le cobalt HCP. Les NBs Co considérés dans cette étude ont un diamètre  $D_m$  inférieur à  $D_{\text{coh}}$  et à  $D_c$ , et devraient donc obéir à un retournement cohérent et collectif de l'aimantation.

Cependant, nous avons vu au travers des données expérimentales et des simulations numériques, que le champ coercitif des NBs Co augmente lorsque le diamètre diminue pour un même rapport d'aspect (figure 2.11). Ceci est en contradiction avec le modèle de SW, où la coercivité ne doit dépendre que du rapport d'aspect. De plus, l'alignement sous champ des NBs Co ne conduit qu'à un gain modéré du champ coercitif, autour de 10% par rapport au cas

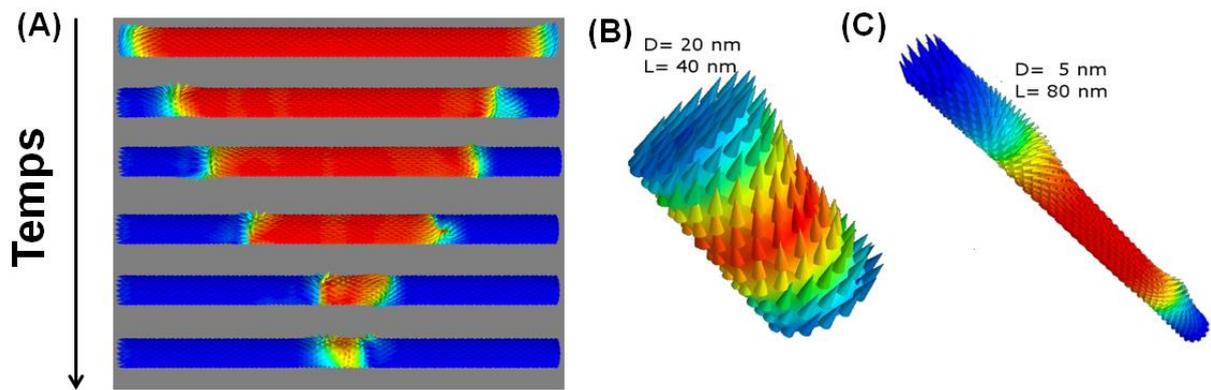
non-orienté, voire même à aucune augmentation pour les NBs les plus larges (figure 2.8). Cela est à nouveau contradictoire avec un processus de renversement cohérent.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le processus de retournement de l'aimantation pour les NPs ferromagnétiques monodomaines n'est pas nécessairement cohérent, ni même collectif car il peut être localisé (CHP1, section I.2).

**Simulations micro-magnétiques.** Afin d'élucider le processus qui gouverne le renversement de l'aimantation au sein des NBs Co de notre étude, il s'est avéré nécessaire de réaliser à nouveau des simulations micro-magnétiques. Celles-ci ont été réalisées sur des cylindre de cobalt de structure HCP parfaite. La prise en compte des fautes d'empilement demanderait des calculs au niveau atomique plus complexes.

L'évolution de l'état magnétique des objets a été observée à différents instants lors du retournement de l'aimantation pour un champ magnétique proche du champ coercitif. Que ce soit pour les NBs fins ou larges, le retournement des moments magnétiques s'est révélé être non-collectif et non-cohérent, car le retournement est localisé et les moments magnétiques ne se renversent pas à l'unisson. En effet, ce retournement semble débiter par une nucléation aux deux extrémités pour se propager vers le centre par propagation de deux domaines magnétiques (figure 2.12A). Notons qu'il s'agit ici de cas idéaux où les NBs sont isolés et parfaitement symétriques. Dans un cas réel avec des imperfections morphologiques et des agrégats de particules en interaction, le retournement doit se produire sur seulement l'une des deux extrémités.

Pour les faibles rapports d'aspect (figure 2.12B), la nucléation et le retournement collectif non-cohérent ne peuvent pas être clairement distingués étant donné que la taille des nucléis (zones où nucléé le renversement de l'aimantation) est comparable à la taille des objets. En revanche pour les NBs de plus grands rapports d'aspect (figure 2.12C), le processus de renversement est clairement basé sur la nucléation-propagation de parois, ce qui n'était pas forcément évident au vu des faibles diamètres ( $D_m < 15$  nm).



**Figure 2.12.** (A) Retournement de l'aimantation dans un NB de Co de diamètre  $D = 20$  nm et de longueur  $L = 320$  nm (rapport d'aspect = 16) en fonction du temps : le renversement nucléé dans les extrémités puis continue avec la propagation de deux parois de domaines en simultanée depuis les extrémités vers le centre. (B) Etat magnétique proche du champ coercitif d'un NB Co avec  $D = 20$  nm et  $L = 40$  nm et (C) état magnétique proche du champ coercitif d'un NB Co avec  $D = 80$  nm et  $L = 5$  nm. Dans toutes les figures, la variation de couleur correspond à la composante de l'aimantation suivant l'axe des objets ; le champ magnétique externe a été appliqué avec un angle  $\psi = 5^\circ$  par rapport à l'axe des objets.

Le mécanisme de retournement par nucléation et propagation de paroi explique donc que les valeurs de champ coercitif mesurées sont toujours inférieures aux valeurs théoriques données par le modèle de SW. Il explique aussi pourquoi le rapport d'aspect structural est un meilleur paramètre pour décrire les propriétés mesurées sur nos bâtonnets. En effet, les fautes d'empilement au sein de la structure des bâtonnets peuvent servir de point de nucléation au retournement de l'aimantation.

## IV. Conclusion

La voie polyol permet de synthétiser des NBs Co de structure HCP et dont la taille peut être contrôlée en variant certains paramètres. Nous avons montré qu'il est possible de contrôler encore plus finement les dimensions des objets (diamètre et longueur) en jouant sur l'étape de nucléation avec l'utilisation d'agents nucléants de différentes nature et donc de réactivités différentes. Notre étude structurale systématique par DRX a montré que l'augmentation du rapport d'aspect ne conduit pas nécessairement à une augmentation de la

longueur de cohérence suivant l'axe  $c$  de la structure HCP, à cause de la présence de fautes d'empilement. Les propriétés magnétiques dépendent à la fois des propriétés morphologiques et des propriétés structurales. Les champs coercitifs les plus élevés (jusqu'à 7,2 kOe) ont été mesurés sur les échantillons qui présentaient les plus faibles diamètres ( $< 15$  nm) et les plus grands rapports d'aspect structuraux. Il est donc essentiel d'éviter la formation de fautes d'empilement au sein des particules, dans le but d'obtenir un rapport d'aspect structural similaire au rapport d'aspect morphologique et ainsi bénéficier au mieux de l'anisotropie de forme.

Des simulations micro-magnétiques ont permis de mettre en évidence que le retournement des moments magnétiques dans les NBs Co est dominé par un mécanisme de nucléation-propagation de parois même pour les faibles diamètres ( $< 10$  nm). Il s'agit d'un processus non-cohérent et non-collectif dans lequel le retournement nucléé aux extrémités des objets ou à l'endroit des fautes d'empilement. Ce type de mécanisme peut donc expliquer que des défauts structuraux même en faible densité soient à l'origine d'un affaiblissement de la coercivité.

Au cours de cette étude, Gandha *et al.* ont publié la synthèse, par une voie adaptée de la voie polyol dans des conditions solvothermales, de NBs Co présentant des champs coercitifs supérieurs de 10 kOe [Gandha 2014]. Les objets ont un diamètre moyen de 15 nm et un rapport d'aspect dans la gamme 13-20. Les mesures magnétiques ont été faites sur des assemblées diluées et orientées sous champ. Une telle différence de champ coercitif par rapport à nos propres valeurs ne peut pas s'expliquer simplement par une meilleure orientation. Il sera intéressant, dans une poursuite de ce travail, de savoir si cette nouvelle méthode de synthèse permet d'obtenir une meilleure cristallinité, ce qui confirmerait nos conclusions.

## Références bibliographiques du chapitre 2

- Aït Atmane 2014** : K. A. Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, and G. Viau, “Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, p. 2682, 2014.
- Chakroune 2003** : N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet, “Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 312–318, Feb. 2003.
- Cotton 1997** : S. Cotton, *Chemistry of precious metals*. Springer Science & Business Media, pp.2-3 1997.
- Fischbacher 2007** : T. Fischbacher, M. Franchin, G. Bordignon, and H. Fangohr, “A systematic approach to multiphysics extensions of finite-element-based micromagnetic simulations: Nmag,” *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 43, no. 6, pp. 2896–2898, 2007.
- Gandha 2013** : K. Gandha, N. Poudyal, Q. Zhang, and J. P. Liu, “Effect of RuCl<sub>3</sub> on Morphology and Magnetic Properties of CoNi Nanowires” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, no. 7, pp. 3273–3276, Jul. 2013.
- Gandha 2014** : K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, and J. P. Liu, “High Energy Product Developed from Cobalt Nanowires,” *Sci. Rep.*, vol. 4, Jun. 2014.
- Maurer 2009** : T. Maurer, F. Zighem, F. Ott, G. Chaboussant, G. André, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, G. Viau, and C. Gatel, “Exchange bias in Co/CoO core-shell nanowires: Role of antiferromagnetic superparamagnetic fluctuations,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 6, Aug. 2009.
- Maurer 2011** : T. Maurer, F. Zighem, W. Fang, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, K. A. Atmane, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Dipolar interactions in magnetic nanowire aggregates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, p. 123924, 2011.
- Ott 2009** : F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, p. 013915, 2009.
- Rueff 2002** : J.-M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, and A. Skoulios, “Synthesis, Structure and Magnetism of Homologous Series of Polycrystalline Cobalt Alkane Mono- and Dicarboxylate Soaps,” *Chem. – Eur. J.*, vol. 8, no. 8, pp. 1813–1820, avril 2002.
- Skomski 2003** : R. Skomski, “Nanomagnetics,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 20, p. R862, 2003.
- Soulantica 2009** : K. Soulantica, F. Wetz, J. Maynadié, A. Falqui, R. P. Tan, T. Blon, B. Chaudret, and M. Respaud, “Magnetism of single-crystalline Co nanorods,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 15, p. 152504, 2009.
- Soumare 2009** : Y. Soumare, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, F. Fiévet, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, “Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1971–1977, Jun. 2009.
- Viau 2001** : G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. Fievet-vincent and F. Fievet, “Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols,” *Scripta mater.*, 44 pp. 2263–2267, 2001.
- Viau 2009** : G. Viau, C. Garcia, T. Maurer, G. Chaboussant, F. Ott, Y. Soumare, and J.-Y. Piquemal, “Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, no. 4, pp. 663–666, Apr. 2009.



# **CHAPITRE 3**

## **Synthèses de nanoparticules à base de fer-platine**



# Sommaire du Chapitre 3

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Synthèse de nanoparticules à base de fer-platine avec l'utilisation d'un précurseur réactif de fer</b> ..... | <b>84</b>  |
| I.1 Synthèse de nanoparticules bimétalliques FePt .....  | 84         |
| I.1.1 Protocole expérimental .....   | 84         |
| I.1.2 Synthèse témoin .....  | 85         |
| I.1.3 Variation du temps de réaction .....   | 88         |
| I.1.4 Influence de la nature et de la concentration en ligands .....   | 90         |
| I.1.5 Influence d'un mûrissement post-synthèse .....   | 91         |
| I.2 Synthèses de nanoparticules tri-métalliques FePtX (X = Ag, Cu, Sn, Sb) .....                                   | 92         |
| I.2.1 Protocole expérimental .....   | 93         |
| I.2.2 Analyses des particules FePtX .....  | 93         |
| I.2.3 Influence de la nature de l'additif sur les propriétés après recuit .....                                    | 96         |
| I.2.3.1 Propriétés structurales .....  | 96         |
| I.2.3.2 Propriétés magnétiques .....   | 101        |
| I.3 Conclusion sur la synthèse de NPs FePt et FePtX dérivée de la voie organométallique .....                      | 103        |
| <b>II. Synthèse de nanoparticules fer-platine par réduction d'acétylacétonates métalliques</b> .....               | <b>105</b> |
| II.1 Protocole expérimental .....  | 105        |
| II.2 Synthèse témoin .....   | 106        |
| II.3 Influence du rapport molaire AO/OAm et du temps de réaction .....   | 108        |
| II.4 Variation de la composition chimique Fe <sub>x</sub> Pt <sub>1-x</sub> .....                                  | 111        |
| II.4.1 Analyses avant recuit .....   | 111        |
| II.4.2 Analyses après recuit .....   | 113        |

|  |            |
|--|------------|
| II.4.2.1 Analyses structurales .....   | 113        |
| II.4.2.2 Analyses magnétiques .....  | 116        |
| II.5 Conclusion sur la synthèse de NPs FePt par réduction d'acétylacétonates<br>métalliques .....            | 117        |
| <b>III. Obtention de nanoparticules FePt L1<sub>0</sub> par encapsulation dans une<br/>matrice MgO .....</b> | <b>118</b> |
| III.1 Protocole expérimental .....   | 119        |
| III.2 Etape 1 : Enrobage de NPs FePt par une coquille MgO .....  | 121        |
| III.3 Etape 2 : Recuit à haute température des NPs FePt@MgO .....  | 123        |
| III.4 Etape 3 : Déprotection par dissolution de MgO, optimisation du protocole .....                         | 127        |
| III.5 Analyses approfondies des NPs FePt L1 <sub>0</sub> .....   | 129        |
| III.6 Suivi des rendements .....   | 132        |
| III.7 Conclusion sur l'encapsulation de NPs FePt par une coquille MgO .....                                  | 133        |
| <b>IV. Conclusion .....</b>  | <b>134</b> |
| <b>Références bibliographiques du Chapitre 3 .....</b>   | <b>135</b> |

La deuxième famille de nanoparticules particulièrement intéressante pour leur anisotropie magnétocristalline élevée est constituée des alliages FePt et FePtX cristallisant dans la structure quadratique  $L1_0$ . Le chapitre 1 a montré l'importante étendue de l'état de l'art sur la synthèse de ce type de particules (CHP1, section V.2). Néanmoins, la grande majorité des synthèses utilise le précurseur  $Fe(CO)_5$  qui est extrêmement toxique.

Nous nous sommes donc intéressé, au cours de ce travail de thèse, à trouver des conditions de synthèse alternatives. Nous avons essentiellement travaillé avec deux précurseurs alternatifs : d'une part  $(Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2)_2$  qui présente une forte réactivité et qui est couramment utilisé en chimie organométallique, et d'autre part,  $Fe(acac)_3$  qui est un précurseur fréquemment utilisé dans les réactions dites de thermodécomposition et qui est beaucoup plus stable que le précédent.

Les résultats de la synthèse de NPs bi- et tri-métalliques FePtX ( $X = Ag, Cu, Sn, Sb$ ) utilisant le précurseur  $(Fe\{N[Si(CH_3)_3]_2\}_2)_2$  sont présentés dans la section I, les résultats de la synthèse de NPs FePt utilisant  $Fe(acac)_3$  dans la section II. Enfin, dans la section III nous présentons les résultats sur la protection et le recuit de NPs FePt dans le but d'obtenir des suspensions colloïdales stables de NPs FePt de structure  $L1_0$ .

Les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des matériaux sont discutées tout au long de ce chapitre. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les synthèses chimiques produisent généralement des NPs FePt qui cristallisent dans une structure CFC (CHP1, section V.2). Etant donné que seule la phase  $L1_0$  présente un intérêt pour des matériaux magnétiques durs, des traitements thermiques post-synthèses sont nécessaires pour favoriser la transition  $CFC \rightarrow L1_0$ . Les méthodes d'analyse structurale qui permettent d'évaluer la mise en ordre de la phase  $L1_0$  sont rappelées dans l'Annexe 5.

# I. Synthèse de nanoparticules à base de fer-platine avec l'utilisation d'un précurseur réactif de fer

## I.1 Synthèse de nanoparticules bimétalliques FePt

L'amidure de  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $\{\text{Fe}[(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]\}$  noté « FeNSi », est un précurseur organométallique déjà utilisé pour la synthèse de NPs monométalliques Fe [Lacroix 2009], bimétalliques FeNi [Margeat 2007] et FeRh [Ciuculescu 2007], et d'oxydes tels que  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}_y$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [Yarema 2013].

Fort de l'expérience acquise par le LPCNO sur la synthèse organométallique de NPs Fe, nous avons adapté le protocole à la synthèse des NPs FePt en ajoutant l'acétylacéonate de platine (II) au mélange réactionnel.

### I.1.1 Protocole expérimental

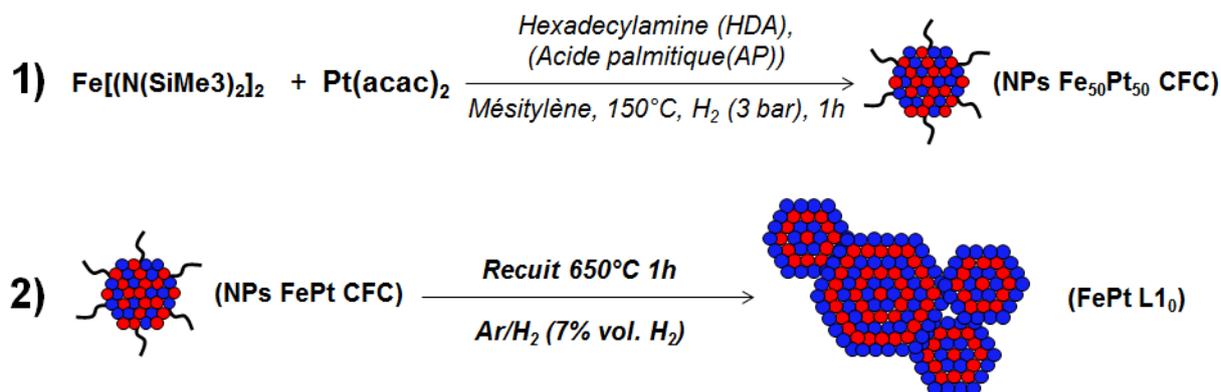
La figure 3.1 présente les schémas de synthèse et de recuit de NPs  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (% at.) :

#### 1) Synthèse des NPs FePt CFC en phase liquide :

L'acétylacéonate de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ , est introduit sous forme de poudre dans un réacteur de Fisher-Porter. Le FeNSi est solubilisé dans du mésitylène, le solvant, en présence d'hexadécylamine (HDA), le stabilisant, puis le mélange est transféré dans le réacteur de Fisher-Porter. La concentration de chaque métal est de 25 mmol/L. Le volume de solution peut être de 5 ou de 10 mL. Le FeNSi étant fortement sensible à l'oxydation, la préparation du mélange réactionnel est réalisée sous atmosphère inerte en boîte à gants. 3 bars de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) sont ensuite introduits sur la paillasse. Le mélange réactionnel est chauffé progressivement à  $150^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique. On peut noter un changement de couleur de la solution pour une température autour de  $110^\circ\text{C}$ , indiquant la réduction des cations métalliques. Après un temps de réaction compris entre 1 et 24h à  $150^\circ\text{C}$ , le mélange est refroidi à température ambiante. Les NPs FePt formées étant peu sensibles à l'oxydation, les étapes de purification sont effectuées à l'air libre. Le solvant ainsi que l'excès de stabilisants (non liés à la surface des NPs) sont éliminés par précipitation à l'aide d'un mélange pentane-éthanol. Les NPs sont redispersées dans un solvant organique ou récupérées sous forme de poudre après évaporation du solvant pour les analyses.

#### 2) Recuit des NPs FePt pour convertir la structure CFC en structure $\text{L1}_0$ :

Les NPs FePt CFC sous forme de poudre sont recuites à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1h sous *forming gas*.



**Figure 3.1.** Représentation schématique des étapes (1) de la synthèse organométallique et (2) du recuit à haute température de NPs FePt.

Les paramètres de synthèse dont nous avons étudié l'influence sont :

- Le temps de réaction ;
- l'ajout d'acide palmitique et la concentration en ligands (HDA et AP).

NB : Dans la suite, les courbes  $M=f(H)$  ont été enregistrées pour des champs magnétiques généralement entre  $\pm 50$  kOe. Bien que les échantillons ne sont pas toujours totalement saturés pour ces champs, nous utiliserons les termes « aimantation à saturation » ( $M_s$ ) et « aimantation rémanente » ( $M_r$ ) par abus de langage, pour désigner respectivement la valeur de l'aimantation au maximum du champ appliqué et la valeur de l'aimantation après relâchement du champ.

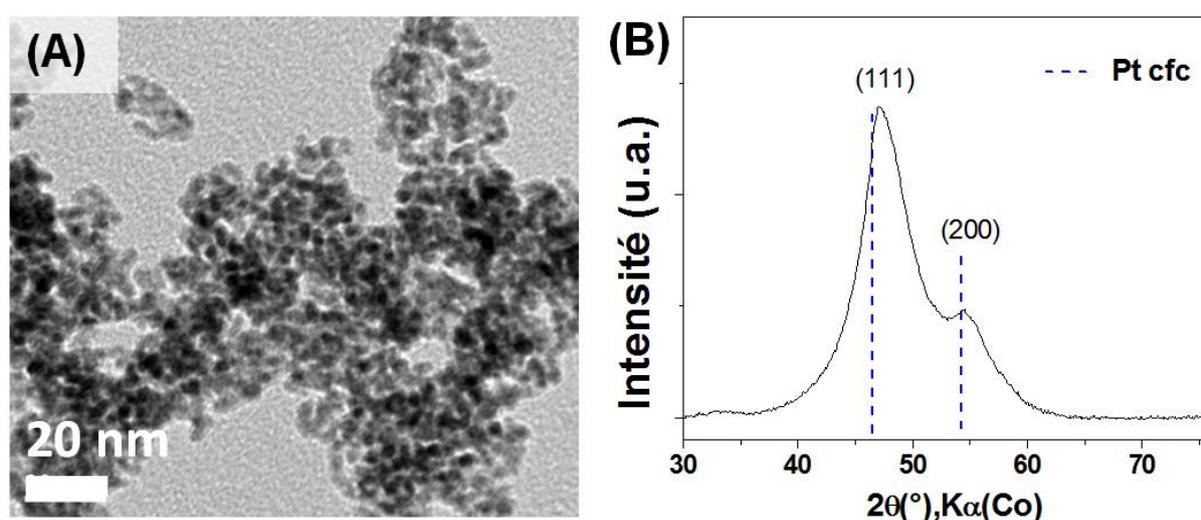
### I.1.2 Synthèse témoin

Dans la synthèse témoin, les NPs  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  sont obtenues après 1h de réaction à  $150^\circ\text{C}$  sous 3 bars  $\text{H}_2$ , en présence d'un rapport molaire HDA/Pt de 1/1. Le dihydrogène dissout dans le mélange réactionnel joue le rôle de réducteur fort pour  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et  $\text{Pt}^{\text{II}}$ .

**Analyses après synthèse.** Comme le montrent les images TEM de l'échantillon témoin, les NPs sont clairement agglomérées et n'ont pas une forme sphérique bien définie (figure 3.2A). Cela peut s'expliquer par une mauvaise stabilisation des NPs en présence de HDA seule. Cette amine est en effet un ligand labile, qui, pour des synthèses de NPs de Fe,

conduit à des particules similaires [Lacroix 2009]. La taille des NPs est estimée autour de 3 nm d'après la distribution en taille. Cette taille n'a pas pu être mesurée plus précisément compte-tenu de l'agglomération des nano-objets.

Le diagramme DRX indique que les NPs cristallisent dans la phase CFC avec des pics (111) et (200) décalés vers les grands angles par rapport aux pics du platine CFC (figure 3.2B). Ce décalage, qui indique un paramètre de maille des NPs plus petit que celui du platine, est dû à la présence d'atomes de Fe dans le réseau. Les atomes de fer présentent en effet un rayon métallique plus petit que celui des atomes de Pt. Ainsi, l'analyse par DRX confirme qu'une solution solide de Fe et de Pt a bien été obtenue.

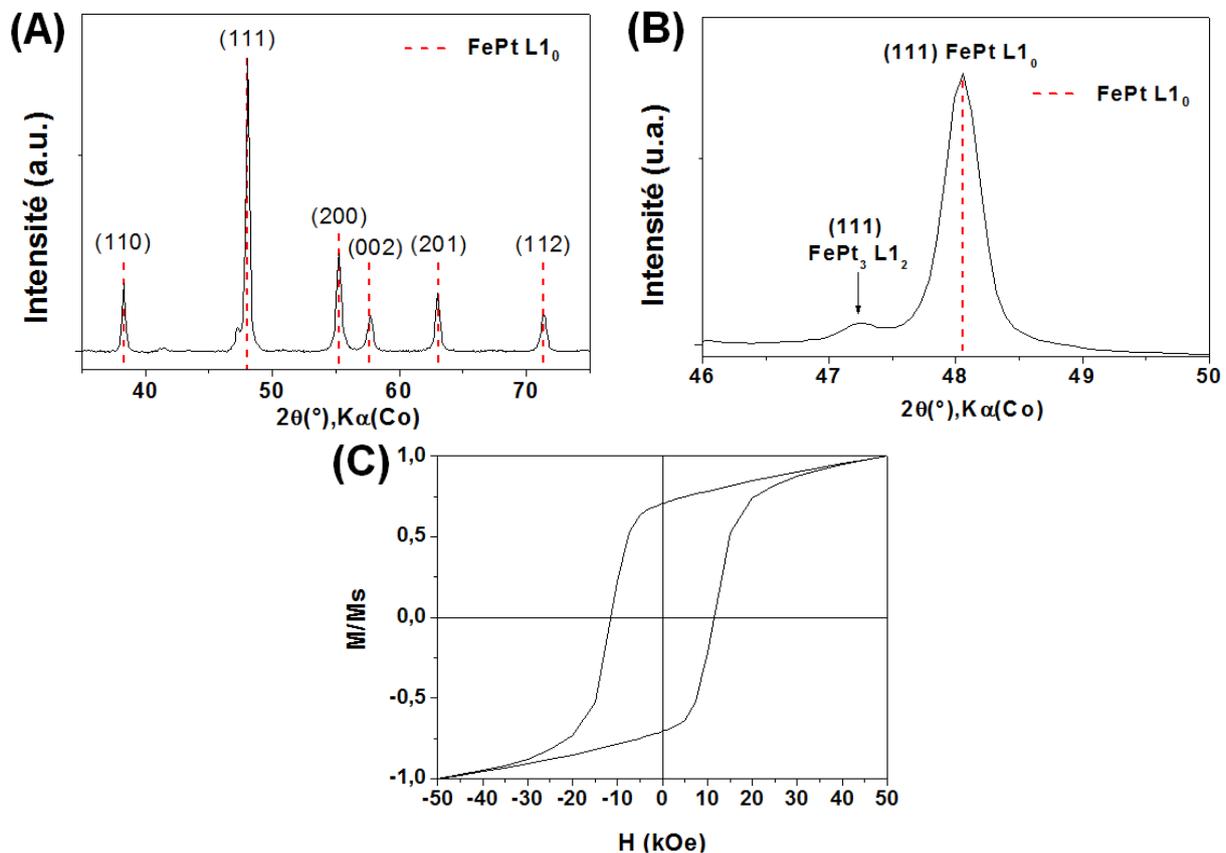


**Figure 3.2.** (A) Image TEM et (B) diagramme DRX de NPs FePt préparées par voie organométallique à partir de FeNSi et de Pt(acac)<sub>2</sub>. Sur la figure (B), les lignes verticales en pointillés correspondent à la référence de Pt CFC.

La composition chimique des particules donnée par les mesures EDX est Fe<sub>48</sub>Pt<sub>52</sub>. L'incertitude des mesures EDX étant estimée à ±2%, cette composition est en accord avec la composition Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> attendue. Contrairement à la synthèse avec Fe(CO)<sub>5</sub> où un large excès de précurseur est nécessaire [Sun 2001, Nandwana 2007], l'utilisation de FeNSi permet donc d'obtenir une composition chimique qui correspond au rapport FeNSi/Pt(acac)<sub>2</sub> introduit en début de réaction.

Les mesures magnétiques montrent que les NPs FePt sont super-paramagnétiques, en accord avec une faible constante d'anisotropie magnétocristalline de FePt CFC et une taille de particules nanométriques.

**Analyses après recuit.** Le diagramme DRX des particules après recuit à 650°C montre que la mise en ordre de la phase FePt L1<sub>0</sub> a bien eu lieu, comme le montre l'apparition des pics supplémentaires attribués à la structure quadratique L1<sub>0</sub> (figure 3.3A). Si l'on examine plus précisément le diffractogramme autour du pic (111), un épaulement est présent aux petits angles, 2θ = 47,2° (figure 3.3B). Il s'agit vraisemblablement du pic (111) de la phase FePt<sub>3</sub> de structure cubique L1<sub>2</sub>. La présence de cet épaulement peut venir d'une composition hétérogène au sein de l'échantillon, avec des zones plus riches en Pt. En effet, d'après le diagramme de phase Fe-Pt, la phase L1<sub>2</sub> est attendue lorsque la proportion en Fe est ≤ 35 %at. (CHP1, section V.1).



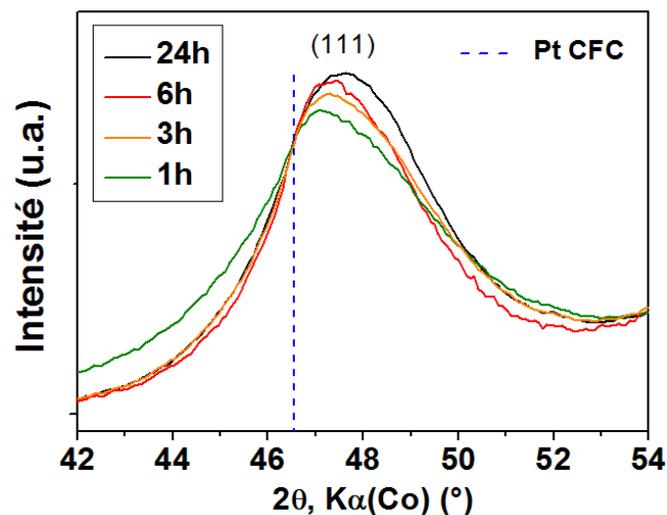
**Figure 3.3.** (A), (B) Diagrammes DRX et (C) cycle d'hystérésis (300K, Ms mesuré à 50 kOe) après recuit à 650°C 1h sous *forming gas* des NPs FePt obtenues par la synthèse témoin. La figure 4.(B) correspond au diffractogramme de la figure (A) sur la plage d'angles 2θ = 46-50°. Sur les figures (A) et (B), les pointillés correspondent à la référence de FePt L1<sub>0</sub>.

Malgré la présence de grains  $\text{FePt}_3$   $L1_2$  magnétiquement doux, les mesures magnétiques montrent que l'on obtient un cycle d'hystérésis très ouvert, avec un champ coercitif de 11,5 kOe et un rapport  $M_r/M_s$  de 0,7 (figure 3.3C). Ces valeurs sont similaires à celles reportées dans la littérature pour des particules synthétisées par d'autres voies et traitées à 650°C après synthèse.

### I.1.3 Variation du temps de réaction

Nous avons étudié l'influence du temps de réaction dans la gamme 1h-24h sur les propriétés des NPs FePt avant puis après recuit.

**Analyses avant recuit.** Les images TEM ne montrent pas d'influence notable du temps de réaction sur la taille ou la forme des NPs FePt. De petites particules, d'environ 3nm, de forme indéfinie et présentant une forte agrégation sont ainsi toujours obtenues. En revanche, on observe sur les diagrammes DRX que le pic (111) de la phase FePt CFC se décale vers les grands angles et qu'il devient plus symétrique lorsque le temps de réaction augmente (figure 3.4). La composition globale  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  étant la même pour tous les échantillons, d'après les analyses EDX, ces résultats ne seraient pas liés à un enrichissement global en Fe, mais pourraient plutôt refléter une composition plus homogène au sein de chaque NP. Ainsi, la diffusion d'atomes de Fe dans des zones riches en Pt serait promue lorsque le temps de réaction est plus long.

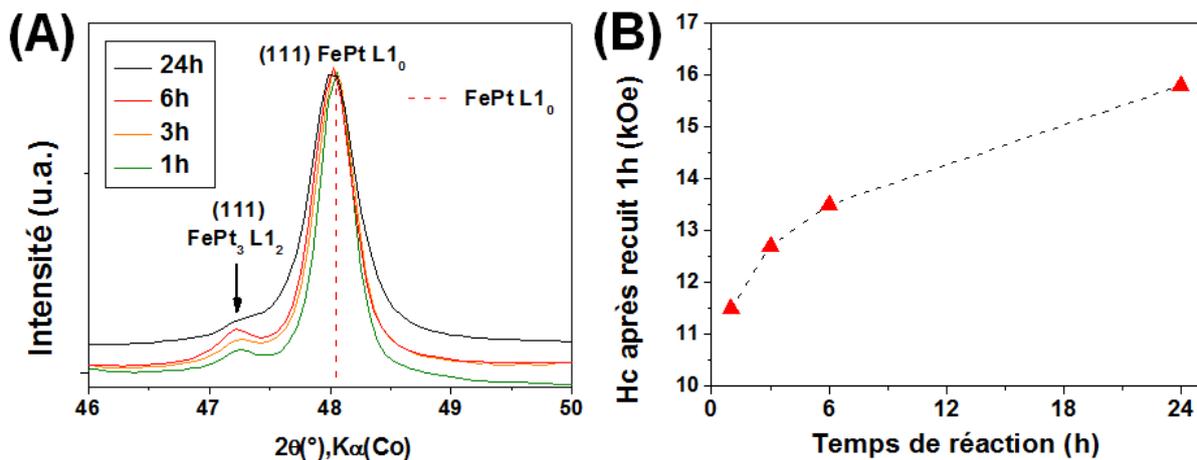


**Figure 3.4.** Influence du temps de réaction (1h, 3h, 6h, 24h) sur la position du pic (111) du diagramme DRX des NPs FePt. La ligne verticale en pointillés correspond à la référence de Pt CFC.

**Analyses après recuit à 650°C.** Tous les échantillons cristallisent dans la structure  $L1_0$ , avec à nouveau un épaulement du pic (111) aux petits angles qui correspond aux grains de phase  $FePt_3 L1_2$  (figure 3.5A). Cependant, le signal de cet épaulement est de moins en moins intense lorsque le temps de réaction des particules CFC augmente. Autrement dit, une composition chimique plus homogène au sein des NPs de départ permet de favoriser la phase  $FePt L1_0$  souhaitée.

Concernant les propriétés magnétiques, une augmentation du champ coercitif est observée passant de 11,5 à 15,8 kOe (figure 3.5B), en accord avec la disparition progressive de grains  $FePt_3$  en faveur de la phase dure  $FePt L1_0$  observée par DRX.

Ces résultats mettent en évidence le rôle primordial de l'homogénéité chimique des NPs CFC de départ pour obtenir des propriétés magnétiques intéressantes après recuit.



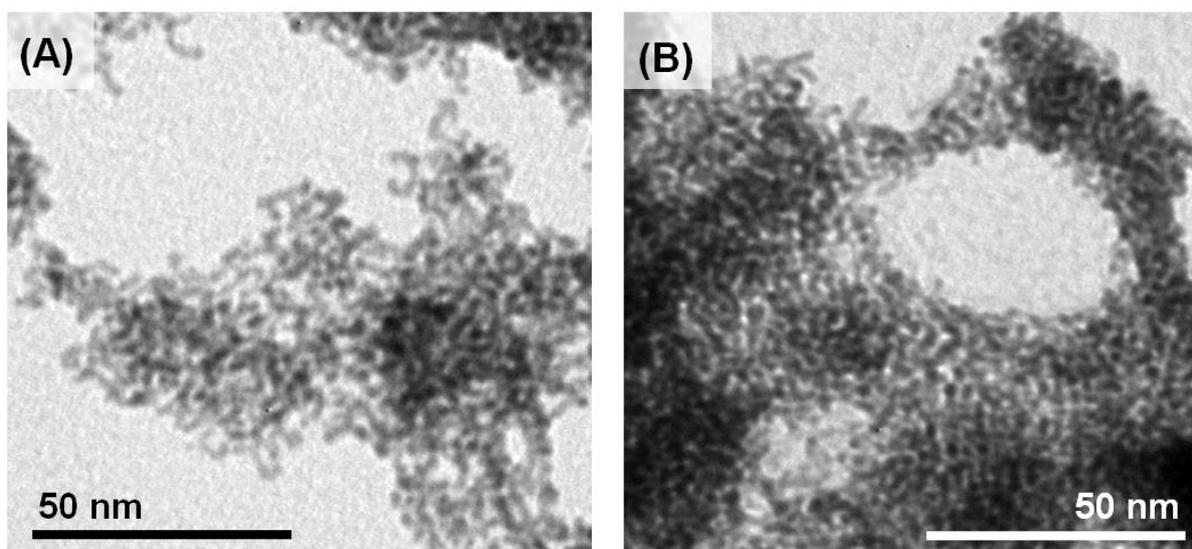
**Figure 3.5.** Influence du temps de réaction (1h, 3h, 6h, 24h) (A) sur l'épaulement du pic (111) du diagramme DRX et (B) sur le champ coercitif (300K) des NPs FePt recuites 1h à 650°C sous *forming gas*. Sur la figure (A), les pointillés correspondent à la référence de  $FePt L1_0$ .

### I.1.4 Influence de la nature et de la concentration en ligands

Dans la littérature, les NPs FePt sont presque toujours synthétisées en présence d'un mélange de stabilisants amine et acide carboxylique à longues chaînes carbonées pour assurer une bonne stabilisation des particules et ainsi éviter leur agglomération.

Jusqu'ici seule l'amine HDA a été utilisée dans notre synthèse, conduisant à des particules peu stabilisées. L'ajout d'un équivalent molaire d'acide palmitique (AP) par rapport au platine en début de réaction n'améliore cependant pas la dispersion des NPs, conduisant là encore à des particules agglomérées (figure 3.6A).

La modification de la concentration des stabilisants (HDA et AP), dans une gamme variant de 1 à 10 équivalents par rapport au platine, n'influence ni la taille, qui reste d'environ 3 nm, ni la forme des NPs FePt, toujours mal définie (figure 3.6B). La quantité de ligands utilisée lors de la synthèse n'a donc d'influence ni sur l'étape de nucléation, ni sur l'étape de croissance.



**Figure 3.6.** Images TEM de NPs FePt synthétisées pendant 24h en présence de HDA et d'AP avec un rapport molaire Pt/stabilisants (A) de 1/1 et (B) de 1/10.

Contrairement aux études préalablement reportées sur la synthèse de NPs monométalliques de Fe à partir de FeNSi, il semble que la vitesse de nucléation soit difficilement contrôlable. On peut donc supposer que la présence de Pt<sup>II</sup>, très réactif [Nandwana 2005], combinée à l'utilisation du dihydrogène comme réducteur fort conduit à

une nucléation rapide et totale de germes Pt, consommant tout le Pt(acac)<sub>2</sub> initialement introduit. Ces germes de platine vont ensuite probablement catalyser la croissance de fer à leur surface, la diffusion progressive des atomes de fer vers le cœur des NPs n'étant rendue possible qu'après un long temps d'homogénéisation passé à 150°C. L'ajout d'amine ou d'acide ne permet pas de moduler suffisamment la réactivité du précurseur de platine pour influencer significativement la taille et la forme des NPs de FePt finalement obtenues.

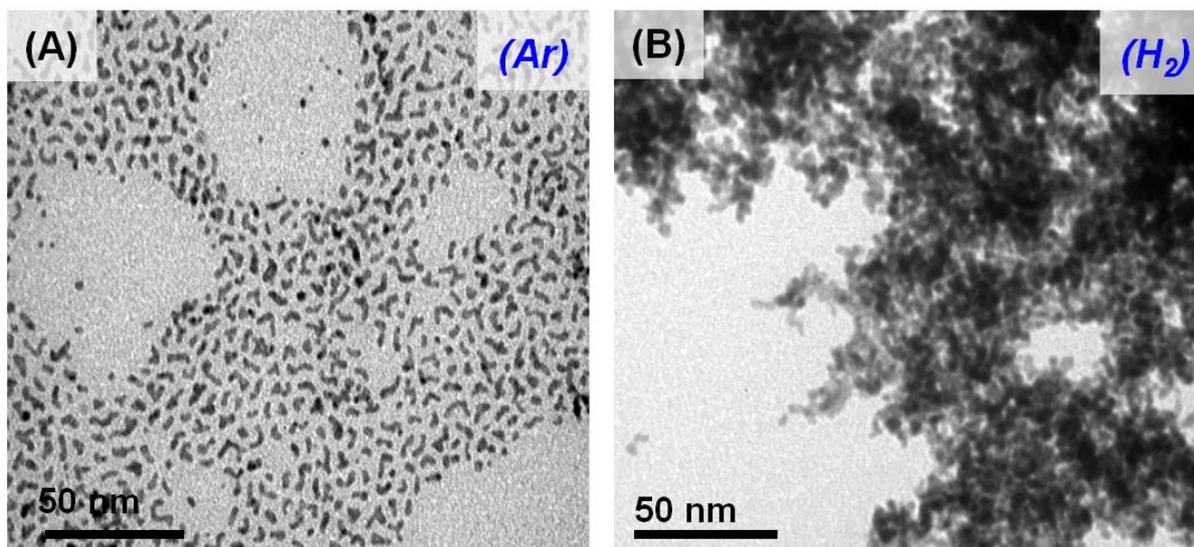
### **I.1.5 Influence d'un mûrissement post-synthèse**

A défaut de pouvoir contrôler l'étape de nucléation et donc de faire grossir les NPs FePt, nous avons travaillé à leur stabilisation afin d'obtenir des solutions colloïdales. En effet, des nanoparticules bien dispersées sont un prérequis indispensable pour de nombreuses applications, y compris l'élaboration de matériaux nano-structurés homogènes.

Après avoir synthétisé les NPs FePt, avec HDA comme seul stabilisant et un temps de réaction de 24h, nous avons étudié l'influence d'un mûrissement en présence d'un excès d'acide, avec un rapport molaire AP/HDA de 5/1. Pour ce faire, l'AP est introduit dans le mélange réactionnel une fois la synthèse des NPs achevée, puis la solution est chauffée une nouvelle fois à 150°C pendant 24h. Si ce mûrissement à chaud est réalisé sous une atmosphère inerte d'argon, les NPs sont très bien stabilisées et bien dispersées (figure 3.7A). La forme des NPs en « haricots » devient clairement visible. Cependant si une atmosphère de dihydrogène est à nouveau utilisée, comme dans la première étape de synthèse, la stabilisation des NPs n'est pas améliorée (figure 3.7B).

Au vu de ces résultats et de ceux présentés sur la figure 3.6, il est probable que le dihydrogène empêche les ligands de venir stabiliser les NPs, que ce soit lors de la synthèse ou lors d'une étape de mûrissement. Ceci est cohérent avec le fait que le dihydrogène est connu pour s'adsorber fortement à la surface du platine [Lacroix 2012].

Notons que la stabilisation post-synthèse par l'AP sous argon affecte peu les propriétés magnétiques des NPs après recuit car les champs coercitifs obtenus restent autour de 14 kOe.



**Figure 3.7.** Images TEM de NPs FePt synthétisées en présence de HDA seulement, puis mures à 150°C sous argon pendant 24h en présence d'AP (AP/HDA = 5/1).

## I.2 Synthèses de nanoparticules tri-métalliques FePtX (X = Ag, Cu, Sn, Sb)

L'utilisation du précurseur FeNSi a permis de synthétiser des NPs FePt dans des conditions douces (150°C, 3 bar H<sub>2</sub>), un temps de réaction de 24h ayant permis d'obtenir une homogénéité chimique des NPs. Il nous a paru intéressant de développer cette méthode à des particules tri-métalliques en incorporant les éléments Ag, Cu, Sn, et Sb aux particules FePt. L'objectif est de viser des compositions où l'élément additionnel accélère la conversion CFC vers L1<sub>0</sub> et permet d'avoir une phase quadratique ordonnée à basse température. Ceci est un prérequis pour permettre une conversion de la phase CFC de FePt en présence de bâtonnets de cobalt, qui se dégradent au-delà de 400°C.

Nous avons fixé la teneur en élément additionnel à 14% dans toutes les synthèses, nous basant sur les résultats précédemment obtenus dans la littérature [Yan 2005].

## I.2.1 Protocole expérimental

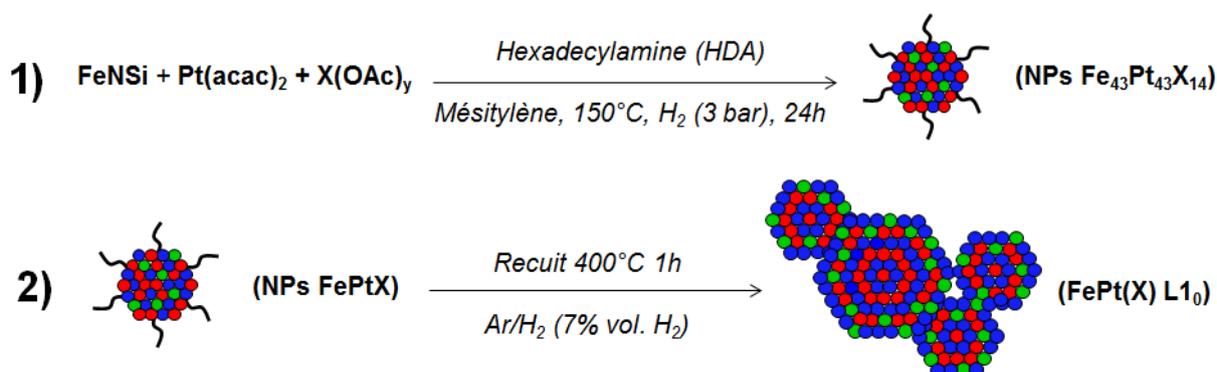
La figure 3.8 présente les schémas du protocole de synthèse et de recuit de NPs  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{43}\text{X}_{14}$  (% at.) où X = Ag, Cu, Sn, Sb :

### 1) Synthèse des NPs FePtX CFC en phase liquide :

Le protocole de synthèse des NPs FePt par voie organométallique (section I.1.1) a été adapté. Un acétate anhydre, d'argent ( $\text{Ag}(\text{OAc})$ ), de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ), d'étain ( $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ ) ou d'antimoine ( $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ ) a été ajouté, sous forme de poudre dans la Fisher-Porter. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 24h à 150°C sous 3 bars d' $\text{H}_2$  en présence d'hexadécylamine (HDA) seule.

### 2) Recuit des NPs FePt pour convertir la structure CFC en structure $\text{L1}_0$ :

Les NPs FePtX sous forme de poudre sont recuites à 400°C pendant 1h sous *forming gas*.



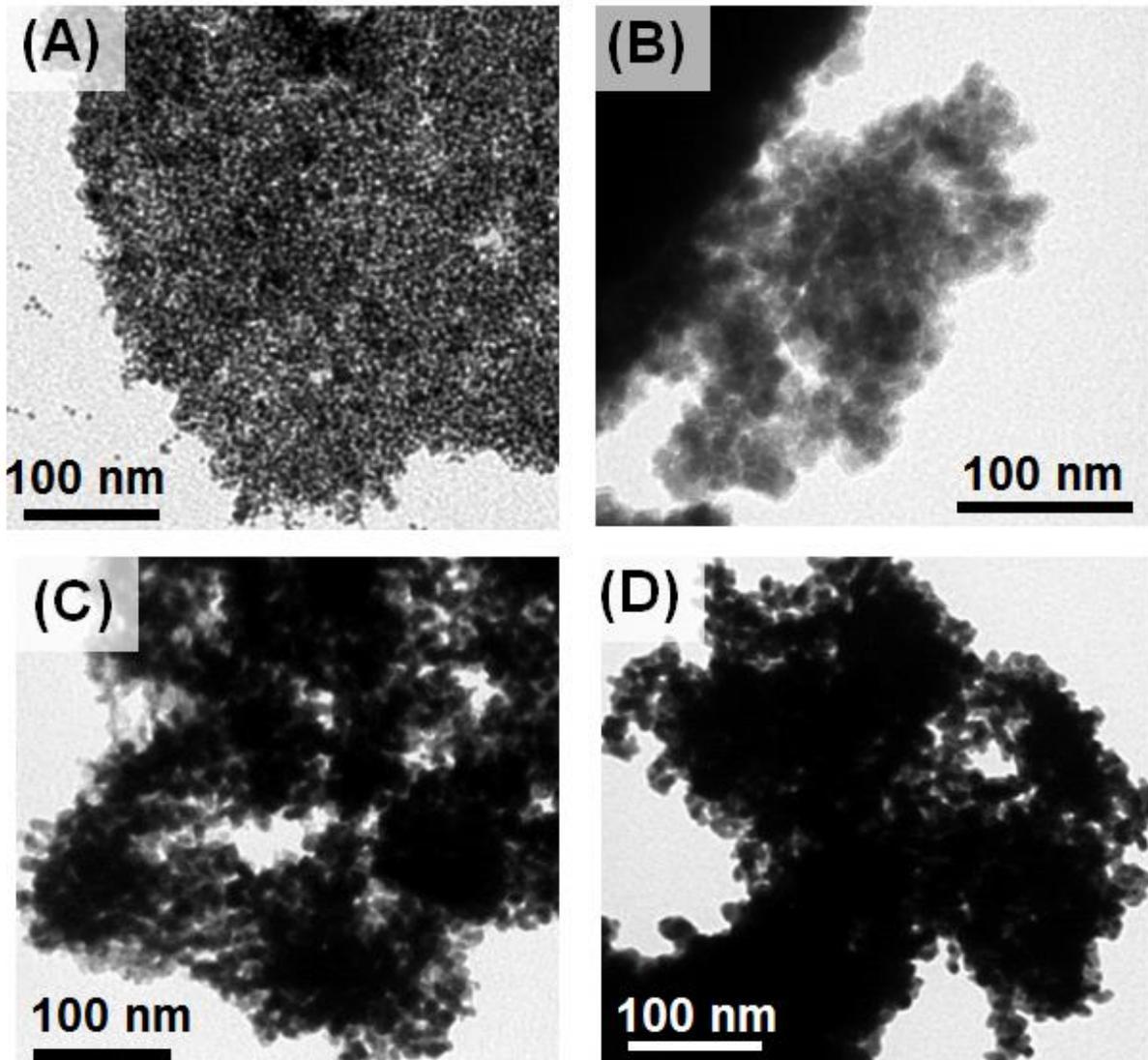
**Figure 4.10.** Représentation schématique des étapes (1) de la synthèse organométallique et (2) du recuit à 400°C de NPs ternaires FePtX (X = Cu, Ag, Sn, Sb).

## I.2.2 Analyses des particules FePtX

La présence des différents additifs au sein des particules est confirmée par les analyses EDX où des compositions  $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{41}\text{Ag}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{44}\text{Pt}_{44}\text{Cu}_{12}$ ,  $\text{Fe}_{47}\text{Pt}_{41}\text{Sn}_{12}$  et  $\text{Fe}_{42}\text{Pt}_{46}\text{Sb}_{12}$  sont mesurées, pour une composition attendue  $\text{Fe}_{43}\text{Pt}_{43}\text{X}_{14}$ . Toutes les compositions mesurées sont donc très proches de celles visées, en tenant compte des  $\pm 2\%$  d'incertitude des mesures EDX.

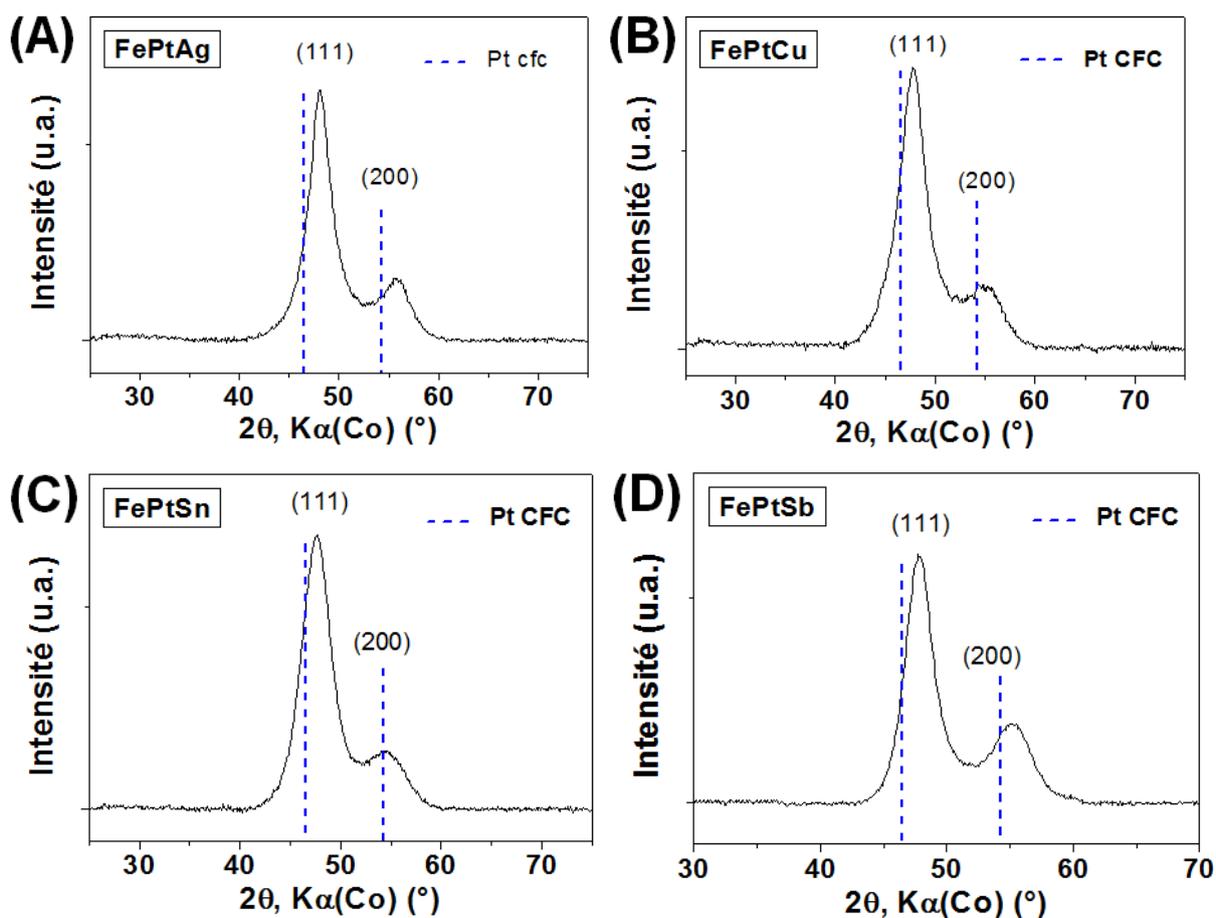
Sur les figures 3.9A-D sont présentées les images TEM des NPs FePtX synthétisées avec les différents additifs. Dans le cas des NPs FePtAg (figure 3.9A), la taille des NPs est estimée à 4 nm, valeur très légèrement supérieure aux NPs bimétalliques FePt synthétisées dans les mêmes conditions (3 nm). Cependant dans les cas des NPs FePtCu, FePtSn et FePtSb

(respectivement figures 3.9B-D), les particules sont fortement agglomérées. Bien qu'il soit difficile de mesurer une taille moyenne à partir des clichés de microscopie, on peut noter que les NPs restent tout de même de taille nanométrique.



**Figure 3.9.** Images TEM de NPs FePtX synthétisées par réduction dans le mésitylène sous dihydrogène : X= Ag (A) ; Cu (B) ; Sn (C) ; Sb (D). La proportion en additif introduite est de 14%at.

Les diagrammes DRX des quatre échantillons ne présentent qu'une seule phase CFC avec des pics toujours décalés vers les grands angles par rapport aux pics du platine pur (figures 3.10A-D). L'addition des différents éléments n'introduit donc pas de précipitation de phases supplémentaires, contrairement aux précédents résultats reportés dans la littérature sur les NPs FePtSb [Yan 2005].



**Figure 3.10.** Diagrammes DRX de NPs FePtX synthétisées par réduction dans le mésitylène sous dihydrogène : X= Ag (A) ; Cu (B) ; Sn (C) ; Sb (D). La proportion en additif introduite est de 14%at. Les lignes en pointillés correspondent à la référence de Pt CFC.

Il faut noter que la synthèse des NPs FePtSb est difficilement reproductible. En présence d'acétate d'antimoine, les NPs sont parfois anormalement pauvres en Fe. Nous pensons que ce résultat peut s'expliquer par une réaction entre FeNSi et Sb(OAc)<sub>3</sub> au cours de la synthèse, qui conduit à l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup>. En effet, en fin de synthèse la couleur rougeâtre de la solution laisse penser que des ions Fe<sup>3+</sup> sont présents dans la solution. Il paraît surprenant que l'addition des autres acétates métalliques ne conduise pas à cette oxydation du fer. Il est donc probable que le précurseur d'antimoine soit moins pur que les autres acétates métalliques et contienne des espèces oxydantes telles que des traces d'eau.

### **I.2.3 Influence de la nature de l'additif sur les propriétés après recuit**

Les NPs ternaires FePtX ont été recuites à 400°C pendant 1h sous *forming gas* puis analysées par diffraction des rayons X et mesures magnétiques. Pour évaluer l'effet de l'additif, des NPs bimétalliques FePt ont été recuites dans les mêmes conditions.

#### ***I.2.3.1 Propriétés structurales***

Sur la figure 3.11 sont présentés les diagrammes DRX des NPs FePt et ternaires FePtX après recuit à 400°C.

**Identification des phases cristallines.** Dans tous les cas une phase  $L1_0$ , identifiée par les réflexions (001), (110) et par la séparation des pics (200) et (002), est présente dans le diagramme de diffraction. Pour les NPs FePtAg, une phase cristalline supplémentaire est observée : l'argent pur de structure CFC (figure 3.11A). Le diagramme des NPs FePtCu en revanche ne présente que les pics d'une phase de type FePt  $L1_0$ , le cuivre pur CFC n'étant pas détecté (figure 3.11B). Les diagrammes DRX des NPs FePtSn et FePtSb font apparaître un mélange d'une phase  $L1_0$  et d'un composé ternaire, FePtSn de structure hexagonale dans le premier cas (figure 3.11C) et FePtSb de structure cubique dans le second cas (figure 3.11D).

**Analyse de la phase  $L1_0$ .** Pour avoir plus d'information sur les phases  $L1_0$  présentes dans les différents échantillons, nous avons réalisé un ajustement des diagrammes avec le logiciel Highscore, en choisissant un profil pseudo-Voigt pour les pics de diffraction. De ces ajustements nous avons extrait la position et la largeur à mi-hauteur des différents pics. Ceci a été possible pour tous les diagrammes à l'exception de FePtSb. Dans ce dernier cas, en effet, la superposition de pics de la phase  $L1_0$  et de la phase FePtSb cubique rend l'ajustement difficile et peu fiable. Dans le tableau 3.1 sont rassemblées les données concernant les phases  $L1_0$  des NPs FePt et FePtX (X=Ag, Cu, Sn) traitées à 400°C, ainsi que de NPs FePt traitées à 650°C. Le paramètre  $a$  est une moyenne des valeurs calculées à partir des pics (110) et (200), ces deux valeurs étant très proches dans tous les cas. Deux valeurs du paramètre  $c$  sont par contre indiquées, l'une calculée à partir du pic (001) et l'autre à partir du pic (002). Comme cela est reporté en Annexe 5, une différence entre ces deux valeurs caractérise une mise en ordre hétérogène. Le rapport  $c/a$  et les largeurs à mi-hauteur des pics (001) et (002) sont

indiqués et permettent d'estimer la mise en ordre pour les différents échantillons. Nous avons également estimé le paramètre d'ordre chimique, noté  $S_1$ , qui est un indicateur de la mise en ordre de la phase FePt  $L1_0$ , tel que (Annexe 5) :

$$S_1 = 0,85 \sqrt{\frac{I_{001}}{I_{002}}} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

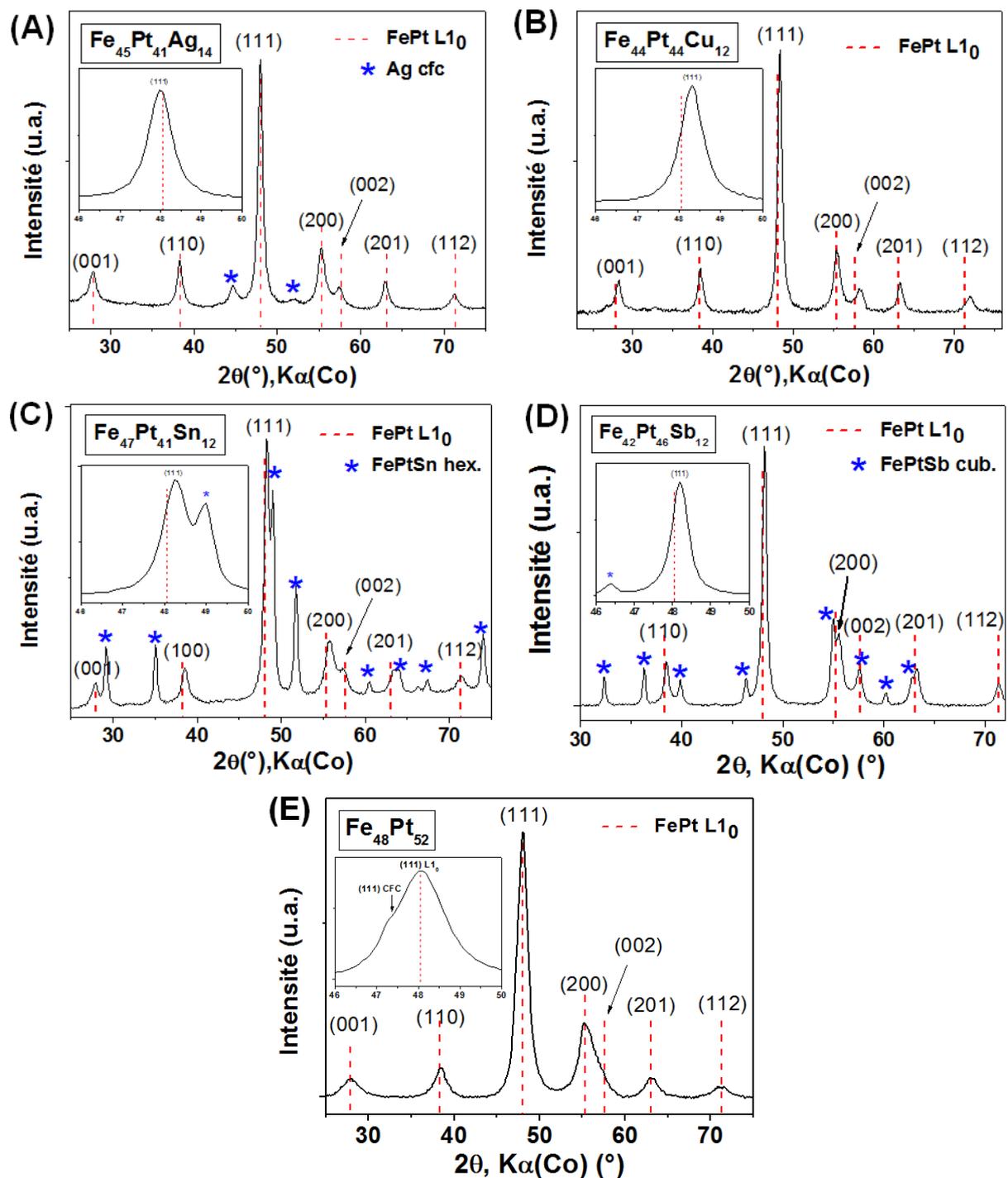
où  $I_{001}$  et  $I_{002}$  sont les intensités (aires sous le diagramme) des pics (001) et (002) de la structure  $L1_0$ , et le facteur correctif 0,85 rend compte de la dépendance angulaire de l'intensité [Christodoulides 2001].  $S_1 = 0$  pour la structure désordonnée (CFC) et  $S_1 = 1$  pour la structure parfaitement ordonnée ( $L1_0$ ).

- **FePtAg.** Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  ainsi que le rapport  $c/a$  extraits du diagramme de FePtAg sont très proches de la référence  $Fe_{50}Pt_{50}$  indiqués par les lignes pointillés sur la Figure 4.13 et des valeurs de l'échantillon  $Fe_{52}Pt_{48}$  recuit à  $650^\circ\text{C}$  (tableau 3.1). Le facteur d'ordre  $S_1$  est très élevé et similaire à celui des particules traitées à  $650^\circ\text{C}$ . On peut donc conclure que la conversion de la phase CFC vers la phase  $L1_0$  est totale ou presque. Cette mise en ordre s'accompagne de la ségrégation des atomes Ag et de la démixtion des deux phases FePt  $L1_0$  et Ag CFC. Un résultat similaire avait été observé par Kang *et al.* sur des NPs FePtAg [Kang 2003]. Par ailleurs, la largeur des pics (001) et (002) est supérieure pour l'échantillon FePtAg par rapport à l'échantillon  $Fe_{52}Pt_{48}$  recuit à  $650^\circ\text{C}$ . Cette différence peut s'interpréter comme une taille de cristallites plus petite à cause d'une température de recuit plus basse, même si l'existence de contraintes résiduelles n'est pas à exclure.
- **FePtCu.** Le paramètre  $a$  de la phase  $L1_0$  du diagramme de FePtCu est identique à celui de la phase FePt  $L1_0$  de référence, mais le paramètre  $c$  est beaucoup plus faible, indiquant un changement de nature (tableau 3.1). Il est raisonnable de penser qu'une seule phase (FeCu)Pt s'est formée dans laquelle des atomes de cuivre ont été incorporés sur les sites de la structure  $L1_0$ . Ceci est cohérent avec les travaux de Kai *et al.* sur couches minces qui ont montré de façon expérimentale et théorique que les atomes Cu peuvent occuper la position des atomes Fe dans la maille  $L1_0$  de FePt [Kai 2004]. Par ailleurs le facteur  $S_1 = 0,85$  et la largeur à mi-hauteur des pics identiques à celles mesurées avec l'argent

indiquent une mise en ordre élevée. L'incorporation de cuivre n'empêche donc pas la cristallisation de la phase ordonnée.

Par ailleurs, la présence d'une deuxième phase Cu CFC, provenant d'une démixtion partielle du cuivre ne peut être totalement exclue. En effet les pics de cette phase pourraient ne pas être détectés, leurs intensités étant beaucoup plus faibles que ceux de Ag CFC, à cause du facteur de diffusion moindre du cuivre.

- ***FePtSn.*** L'examen des valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  de la phase  $L1_0$  du diagramme de FePtSn montre une situation inversée par rapport au cas précédent. Le paramètre  $a$  de la phase  $L1_0$  de FePtSn est plus petit que celui de la phase FePt  $L1_0$  de référence alors que le paramètre  $c$  est très proche (tableau 3.1). Cette évolution peut ici aussi s'expliquer par l'incorporation d'atomes d'étain dans la maille  $L1_0$ , mais une analyse structurale supplémentaire détaillée qui dépasse le cadre de ce travail serait nécessaire pour conclure. Comme dans le cas du cuivre, le changement de composition de la phase  $L1_0$  n'influe pas sur la mise en ordre, le facteur  $S_1$  et la largeur à mi-hauteur des pics étant très proches des deux cas précédents.
- ***FePt sans additif.*** Le diagramme des NPs FePt sans additif après recuit à 400°C présente également les pics de la phase FePt  $L1_0$ , mais un épaulement du pic (111) aux petits angles révèle qu'une partie de la phase FePt CFC n'a pas été convertie (figure 3.11E). Ceci est appuyé par le fait que les pics (200) et (002) de la structure  $L1_0$  ne sont pas clairement séparés, contrairement aux NPs FePtX, et que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est beaucoup plus grande (tableau 3.1). De plus, les valeurs de  $c$  calculées à partir des pics (001) et (002) sont très différentes, ce qui est caractéristique d'une mise en ordre inhomogène dans l'échantillon.



**Figure 3.11.** Diagrammes DRX de NPs FePt synthétisées par voie organométallique en présence de (A) Ag (14% at.), (B) Cu (12% at.), (C) Sn (12% at.), (D) Sb (12% at.) et (E) sans additif. Les encarts correspondent aux zooms sur le pic (111) dans la gamme d'angles  $2\theta = 46\text{-}50^\circ$ ; les lignes verticales en pointillés correspondent à la référence de FePt  $L1_0$ ; les étoiles correspondent aux phases supplémentaires apparues lors du recuit. Tous les échantillons ont été recuits 1h à  $400^\circ\text{C}$  sous *forming gas*.

| Echantillon                     | Fe <sub>52</sub> Pt <sub>48</sub><br>(650°C) | Fe <sub>48</sub> Pt <sub>52</sub><br>(400°C) | Fe <sub>45</sub> Pt <sub>41</sub> Ag <sub>14</sub><br>(400°C) | Fe <sub>44</sub> Pt <sub>44</sub> Cu <sub>12</sub><br>(400°C) | Fe <sub>47</sub> Pt <sub>41</sub> Sn <sub>12</sub><br>(400°C) |
|---------------------------------|--|--|---|---|---|
| Phases                          | L1 <sub>0</sub>                              | L1 <sub>0</sub> + CFC                        | L1 <sub>0</sub> + Ag  | L1 <sub>0</sub>   | L1 <sub>0</sub> +FePtSn <sub>(hex)</sub>                      |
| a (Å)                           | 3,866  | 3,85   | 3,857   | 3,850   | 3,83  |
| c <sub>(001)</sub> (Å)          | 3,716  | 3,709  | 3,717   | 3,675   | 3,719   |
| c <sub>(002)</sub> (Å)          | 3,716  | 3,773  | 3,726   | 3,682   | 3,730   |
| c/a                             | 0,961  | -  | 0,966   | 0,956   | 0,974   |
| S <sub>1</sub>                  | 0,96   | -  | 0,98  | 0,85  | 0,87  |
| FWHM 2θ <sub>(001)</sub><br>(°) | 0,7  | 2,4  | 1,0   | 0,9   | 1,0   |
| FWHM 2θ <sub>(002)</sub><br>(°) | 0,8  | 2,2  | 1,2   | 1,2   | 1,2   |

**Tableau 3.1.** Paramètre a, paramètre c calculé à partir des pics (001) et (002), rapport c/a, facteur d'ordre S<sub>1</sub> et largeur à mi-hauteur des pics (001) et (002) de la phase quadratique L1<sub>0</sub> de NPs FePtX (X = Ag, Cu, Sn) traitées 1h à 400°C et de NPs FePt traitées 1h à 400°C et 650°C sous *forming gas*.

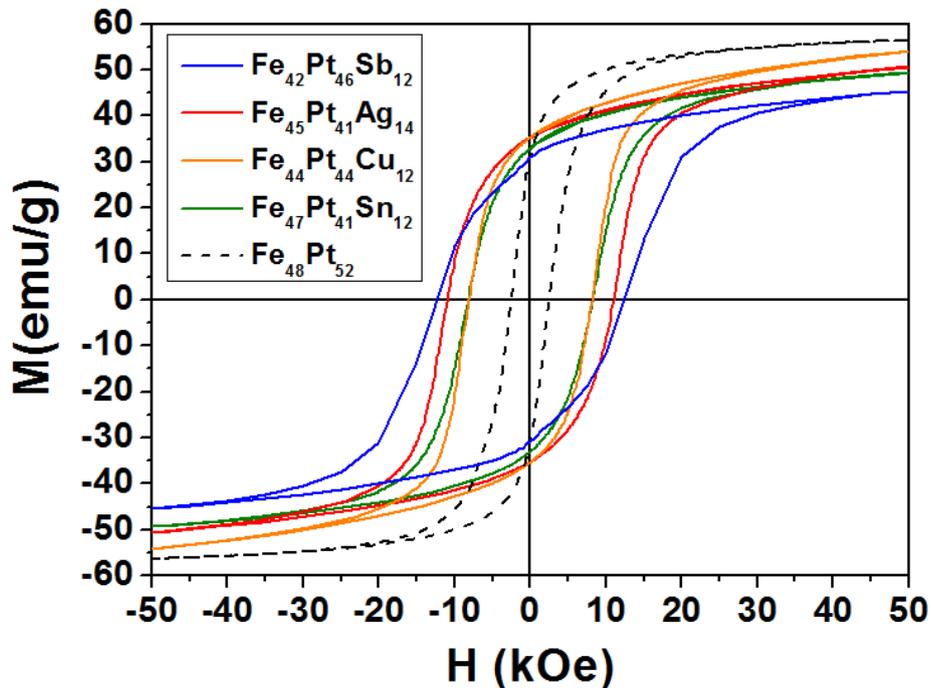
En conclusion, la présence d'additifs Ag, Cu, Sn ou Sb (14% at.) a un effet très net sur la cinétique de mise en ordre de la phase L1<sub>0</sub>. Trois comportements ont été identifiés selon la nature de l'élément additionnel :

- la mise en ordre d'une phase FePt L1<sub>0</sub> avec ségrégation d'argent CFC ;
- une phase FeCuPt L1<sub>0</sub> avec une bonne mise en ordre ;
- la mise en ordre d'une phase FePtSn L1<sub>0</sub> et FePtSb L1<sub>0</sub> avec co-cristallisation d'une phase ternaire

Il est connu que l'ajout d'un additif peut réduire la température de mise en ordre de l'alliage FePt en laissant des lacunes dans la maille lors du recuit, permettant une diffusion plus facile des atomes Fe et Pt pour conduire à la structure L1<sub>0</sub> [Harrell 2005]. Ceci conduit à la formation de phases additionnelles avec Ag, Sn et Sb. Il est donc surprenant qu'une phase contenant du cuivre ne soit pas détectée après le recuit des NPs FePtCu. Des analyses chimiques locales, à l'échelle des particules, seraient nécessaires pour savoir si le cuivre est resté dans la maille L1<sub>0</sub> ou s'il a, au moins partiellement, ségrégré.

### 1.2.3.2 Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques des poudres après recuit montrent que les NPs FePt avec ou sans additif sont ferromagnétiques à température ambiante (figure 3.12). En aucun cas les cycles d'hystérésis ne présentent d'accident. Pour les NPs FePtAg et FePtCu cela s'explique par la présence d'une seule phase magnétique dans l'échantillon, respectivement FePt L1<sub>0</sub> et FeCuPt L1<sub>0</sub>. Avec Sn et Sb en revanche, l'interprétation est plus compliquée car les deux phases supplémentaires, FePtSn hexagonal et FePtSb cubique identifiées en DRX, sont ferromagnétiques à l'état massif, avec des constantes d'anisotropie magnétocristalline plus faibles que celles de FePt L1<sub>0</sub> [Buschow 1983, Van Noort 1984]. Une analyse détaillée montrerait probablement que ces deux composés ont un comportement de *spring magnets* (voir chapitre 5) mais cela dépasse le cadre de ce chapitre.



**Figure 3.12.** Cycles d'hystérésis (300K, Ms mesuré à 50 kOe) de NPs FePtAg, FePtCu, FePtSn et FePtSb synthétisées par voie organométallique et recuites 1h à 400°C sous *forming gas*. Pour comparer, la courbe noire en pointillés correspond au cycle d'hystérésis de NPs FePt sans additif recuites dans les mêmes conditions.

Les valeurs des champs coercitifs et des aimantations à saturation sont reportées dans le tableau 3.2. Il est possible de comparer les propriétés magnétiques des différentes NPs ternaires car les compositions chimiques sont sensiblement les mêmes. La présence de Ag et de Sb permet d'obtenir les champs coercitifs les plus élevés, avec des valeurs respectives de 11 kOe et 12 kOe. Avec Sn et Cu, les champs coercitifs s'élèvent à 8,2 kOe dans les deux cas. Ces valeurs sont bien supérieures à celles des NPs FePt sans additif pour lesquelles  $H_c$  n'atteint que 2,5 kOe. Ce résultat est en très bon accord avec les valeurs de paramètre d'ordre extrait des diagrammes de DRX.

Par ailleurs des aimantations similaires, entre 49 et 54 emu/g, ont été mesurées avec Cu, Ag et Sn. L'addition modérée de ces additifs permet donc de conserver une aimantation très proche de celle des NPs FePt recuites dans les mêmes conditions, mesurée autour de 56 emu/g. La valeur de  $M_s$  pour les NPs FePtSb est légèrement inférieure (45 emu/g), probablement parce que cet échantillon est celui qui contient le moins de fer.

|                              | <b>Fe<sub>48</sub>Pt<sub>52</sub></b> | <b>Fe<sub>47</sub>Pt<sub>41</sub>Sn<sub>12</sub></b> | <b>Fe<sub>44</sub>Pt<sub>44</sub>Cu<sub>12</sub></b> | <b>Fe<sub>45</sub>Pt<sub>41</sub>Ag<sub>14</sub></b> | <b>Fe<sub>42</sub>Pt<sub>46</sub>Sb<sub>12</sub></b> |
|------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|--|
| <b>H<sub>c</sub> (kOe)</b>   | 2,5                                   | 8,2  | 8,2  | 11   | 12   |
| <b>M<sub>s</sub> (emu/g)</b> | 56                                    | 49   | 54   | 51   | 45   |

**Tableau 3.2.** Champ coercitif  $H_c$  (300K) et aimantation à saturation  $M_s$  (pour un champ de 50 kOe) des NPs ternaires FePtX (X = Ag, Cu, Sn, Sb) et des NPs FePt recuites 1h à 400°C sous *forming gas*.

Les résultats précédents ont montré que l'addition de Cu permet d'abaisser la température de mise en ordre des NPs FePt. Si nos résultats sont en bon accord avec ceux observés sur des films minces FePtCu [Maeda 2002], un tel effet n'avait pour l'instant pas été observé sur NPs FePtCu. Les précédents travaux concluaient même sur le rôle préjudiciable joué par l'addition de Cuivre dans des NPs [Sun 2003-a] et Harrell *et al.* [Harrell 2005]. Par ailleurs avec Sb et Ag, les champs coercitifs mesurés sont bien plus élevés que ceux déjà reportés pour des NPs FePtSb [Yan 2005], FePtAg [Harrell 2005, Kang 2003] recuites dans les mêmes conditions et avec des compositions proches. Cette synthèse a également permis d'obtenir des NPs FePtSn pour la première fois. Cela s'explique probablement par l'utilisation du précurseur réactif de fer FeNSi et l'utilisation de dihydrogène comme agent réducteur fort, qui permettent la réduction simultanée des différents précurseurs, conduisant à une très bonne homogénéité chimique et structurale. Une telle homogénéité s'avère être un paramètre clef pour atteindre des champs coercitifs élevés après recuit.

### I.3 Conclusion sur la synthèse de NPs FePt et FePtX dérivée de la voie organométallique

Nous avons fait le choix dans cette première partie de développer une voie de synthèse nouvelle de particules bi- et tri-métalliques FePt et FePtX (X= Ag, Cu, Sn, Sb) en utilisant un précurseur de fer très réactif couramment utilisé en chimie organométallique, FeNSi. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Cette étude a montré qu'il est possible de remplacer  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  par le précurseur FeNSi pour la synthèse de NPs FePt. Il est possible de réduire un mélange FeNSi et  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  à une température de réaction modérée,  $150^\circ\text{C}$ , avec  $\text{H}_2$  utilisé comme agent réducteur. Les cinétiques de réduction de FeNSi et de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  sont proches, conduisant à des particules bimétalliques FePt de structure CFC.
- Toutefois, l'étude des propriétés magnétiques et structurales après recuit à  $650^\circ\text{C}$  ont montré qu'une durée de synthèse de 24h à  $150^\circ\text{C}$  est nécessaire pour favoriser une répartition homogène des atomes Fe et Pt au sein des particules. C'est dans ces conditions que les champs coercitifs les plus élevés ( $H_c > 15 \text{ kOe}$ ) ont été obtenus après la conversion de la phase CFC en  $L1_0$  ;
- Les conditions de réduction du mélange FeNSi +  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  sont compatibles avec l'utilisation d'acétates métalliques anhydres pour obtenir des particules tri-métalliques FePtX (X= Ag, Cu, Sn, Sb) contenant environ 14%at. de l'élément additionnel. Ces particules cristallisent sous forme de solution solide de structure CFC. Quel que soit l'additif utilisé dans cette étude, des alliages ternaires sans phase parasite sont obtenues par voie chimique, montrant la grande potentialité de notre approche ;
- La présence de ces éléments additionnels permet la mise en ordre de la phase  $L1_0$  à  $400^\circ\text{C}$  pour obtenir des champs coercitifs de 8,2 kOe en présence de cuivre et d'étain, et jusqu'à 11 kOe avec l'argent et 12 kOe avec l'antimoine. Ces valeurs sont supérieures à celles reportées dans la littérature pour Ag, Cu et Sb, tandis qu'aucun résultat avec Sn n'avait été reporté sur des NPs jusqu'à présent. En comparaison, des NPs FePt sans additif présentaient un champ coercitif de seulement 2,5 kOe après un recuit dans les mêmes conditions ;

- La stabilisation des particules a pu être améliorée grâce à un mûrissement à chaud en présence d'acide et sous atmosphère inerte d'argon, tandis que la présence de dihydrogène semble empêcher les ligands de venir stabiliser la surface des particules ;
- La taille des particules n'a pu être encore contrôlée avec cette méthode. Les NPs sont très petites, avec une taille moyenne autour de 3 nm. Une raison possible de la faible taille des particules est la grande réactivité du précurseur  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  sous atmosphère de dihydrogène,  $\text{H}_2$  est un réducteur fort qui induit probablement une réduction totale dans un temps court, autrement dit l'étape de nucléation pourrait consommer la totalité du platine (II) sans laisser de matière pour la croissance. L'addition d'acide carboxylique ne change pas le mécanisme contrairement à ce qui avait été observé pour le fer seul. Dans la suite, où nous avons envisagé de protéger ces particules de l'agglomération pendant le recuit à  $650^\circ\text{C}$ , cette faible taille rendra difficile leur conversion vers la phase  $\text{L1}_0$  [Rong 2006] ;
- Les NPs FePt et FePtX obtenues par cette méthode sont en général agglomérées. Le mûrissement en présence d'acide palmitique devra être testé aussi pour les NPs FePtX. On peut penser que les meilleurs résultats seront obtenus avec l'argent car la morphologie initiale des NPs FePtAg ressemble beaucoup à celle des NPs FePt.

## II. Synthèse de nanoparticules fer-platine par réduction d'acétylacétonates métalliques

### II.1 Protocole expérimental

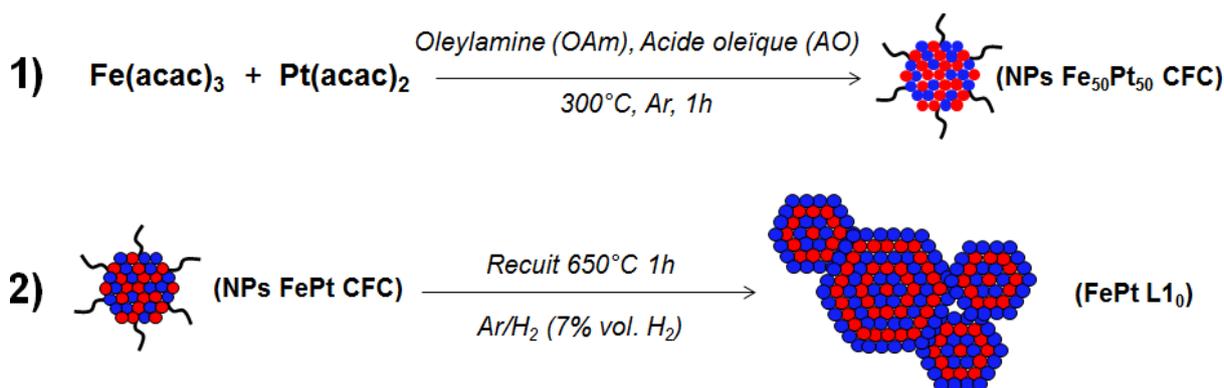
La figure 3.13 présente les schémas de synthèse et de recuit de NPs de Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> (% at.) :

1) **Synthèse des NPs FePt CFC en phase liquide :**

Les acétylacétonates de Fe<sup>III</sup> (Fe(acac)<sub>3</sub>) et de Pt<sup>II</sup> (Pt(acac)<sub>2</sub>) sous forme de poudres, puis l'oleylamine (OAM) et l'acide oléique (AO) à l'état liquide sont introduits dans un ballon tricol. Une purge à l'Ar permet de chasser le dioxygène dissout dans les solvants ainsi que l'air présent dans le ballon afin de prévenir une éventuelle oxydation lors de la synthèse. La concentration de chaque métal est de 25 mmol/L. Le volume de solution peut être de 20 ou de 40 mL. Le mélange réactionnel est porté à reflux à 300°C sous agitation magnétique avec une rampe de 7°C/min, toujours sous flux dynamique d'Ar. On peut noter, lors de la montée en température, que le mélange réactionnel vire au noir aux alentours de 150°C, indiquant la réduction des cations métalliques. Après 1h à 300°C le mélange est refroidi sous atmosphère statique d'Ar jusqu'à température ambiante. L'excès de ligands est éliminé par trois purifications successives, redispersion dans un mélange toluène-éthanol et centrifugation. Les NPs sont redispersées dans un solvant organique ou récupérées sous forme de poudre après évaporation du solvant pour les analyses.

2) **Recuit des NPs FePt pour convertir la structure CFC en structure L1<sub>0</sub> :**

Les NPs FePt CFC sous forme de poudre sont recuites à 650°C pendant 1h sous *forming gas*.



**Figure 3.13.** Représentations schématiques des étapes (1) de la synthèse par réduction d'acétylacétonates métalliques et (2) du recuit à haute température de NPs FePt.

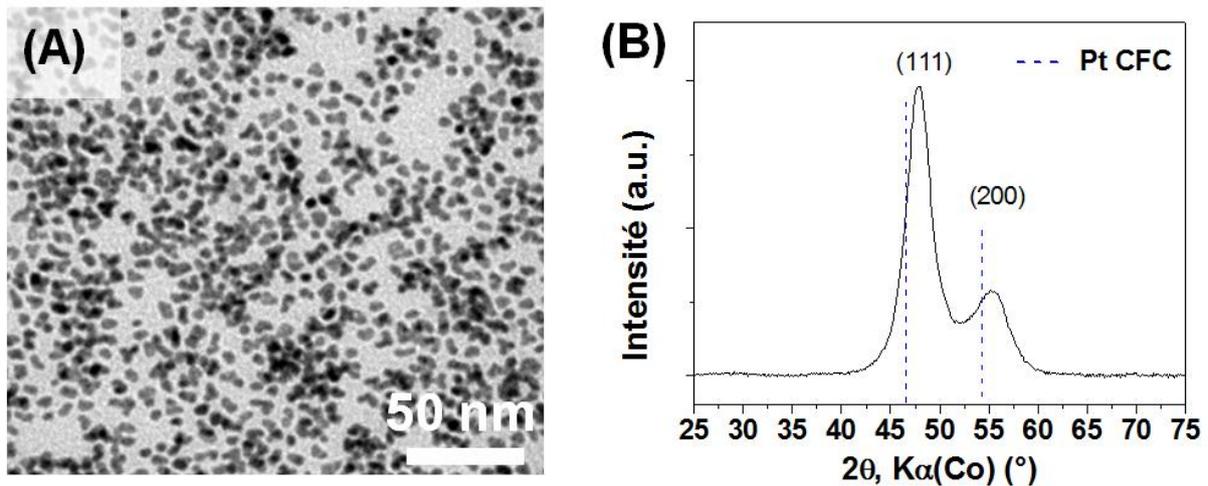
Notons que cette synthèse a été développée en parallèle des travaux reportés en 2014 par le groupe de S. Sun en présence d'OAm seule [Yu 2014]. Nous proposons cependant une étude paramétrée plus large portant sur :

- le rapport molaire AO/OAm ;
- le temps de réaction ;
- le rapport molaire  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Pt}(\text{acac})_2$ .

## II.2 Synthèse témoin

Dans la synthèse témoin, les NPs FePt sont synthétisées dans l'OAm pure (sans AO), pendant 1h et en visant une composition atomique  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ . Ici l'OAm joue à la fois les rôles de solvant, de stabilisant et de réducteur à 300°C. Notons que la décomposition des ions  $\text{acac}^-$  des précurseurs pourrait aussi entraîner la réduction des cations métalliques à haute température [Ibrahim 2012].

**Analyses après synthèse.** La figure 3.14A montre une image TEM représentative de l'échantillon témoin. Les NPs ont une forme sphérique mal définie comme avec le précurseur FeNSi, mais elles sont en revanche beaucoup moins agglomérées, permettant ainsi de déterminer leur taille moyenne à 4,2 nm, avec un écart-type de 0,8 nm ( $\sigma/D = 19\%$ ). Par ailleurs, les NPs cristallisent bien dans la phase CFC avec un décalage des pics de diffraction vers les grands angles par rapport au Pt pur, en accord avec une solution solide FePt (figure 3.14B). La composition moyenne mesurée par EDX est  $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$ , très proche de la composition attendue  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ .



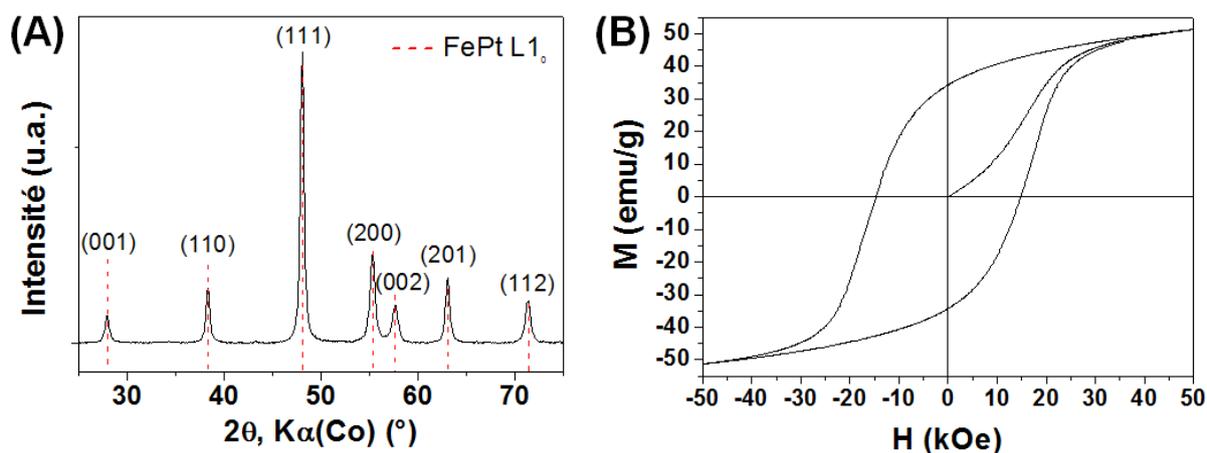
**Figure 3.14.** (A) Image TEM et (B) diagramme DRX de NPs FePt synthétisées par réduction de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  à  $300^\circ\text{C}$  dans l'oleylamine. Sur la figure (B), les pointillés correspondent à la référence de Pt CFC.

**Analyses après recuit.** Le diagramme DRX des NPs après recuit à  $650^\circ\text{C}$  montre la cristallisation d'une phase FePt  $L1_0$  (figure 3.15A). Le pic (111) ne présente pas d'épaulement aux petits angles contrairement à ce qui avait été observé avec les NPs FePt de la synthèse précédente. Ceci peut s'expliquer par une meilleure homogénéité de la composition au sein de chaque NP de départ. En effet la température de réaction étant plus élevée ( $300^\circ\text{C}$  contre  $150^\circ\text{C}$ ), on peut imaginer que l'apport conséquent d'énergie thermique permet aux atomes de diffuser davantage au sein des NPs, même si le temps de réaction est beaucoup plus court.

Un champ coercitif de 14,7 kOe est mesuré à température ambiante (figure 3.15B). Cette valeur est supérieure à celle obtenue après 1h de réaction avec FeNSi, en bon accord avec la cristallisation d'une phase  $L1_0$  unique. L'aimantation à saturation est estimée à 51 emu/g. Cette valeur est significativement inférieure à celle du matériau massif, évaluée à 75 emu/g [Klemmer 1995]. Par comparaison, lorsque l'on mesure l'aimantation à saturation des NPs avant recuit, un  $M_s$  encore plus faible est mesuré, avec une valeur d'environ 30 emu/g (en supprimant la contribution des ligands sur la masse). Autrement dit nous avons les inégalités suivantes :

$$M_s(\text{NPs FePt}) \ll M_s(\text{NPs FePt recuites}) < M_s(\text{FePt massif})$$

Cette observation est expliquée dans la littérature comme venant de la présence d'une couche magnétique « morte » à la surface des NPs [Chen 1996, Tanaka 2008]. La surface spécifique des NPs diminuant lors du recuit, de par la coalescence, cette couche magnétiquement morte devient alors plus faible, sans toutefois disparaître.



**Figure 3.15.** (A) Diagramme DRX et (B) cycle d’hystérésis (300K, Ms mesuré à 50 kOe) des NPs FePt préparées par réduction d’un mélange d’acétylacétonates et recuites à 650°C 1h sous *forming gas*. Sur la figure (A), les lignes verticales en pointillés correspondent à la référence de FePt  $L1_0$ .

### II.3 Influence du rapport molaire AO/OAm et du temps de réaction

Un mélange d’OAm et d’AO a été utilisé afin de mieux stabiliser les NPs formées. Des rapports molaires AO/OAm de 1/5 et de 1/1 ont été testés. Les résultats ont été comparés avec ceux de la synthèse dans l’OAm pure (synthèse témoin). Le temps de réaction a également été varié de 1h à 6h de réaction. Tous les échantillons ont ensuite été recuits à 650°C pendant 1h sous *forming gas*.

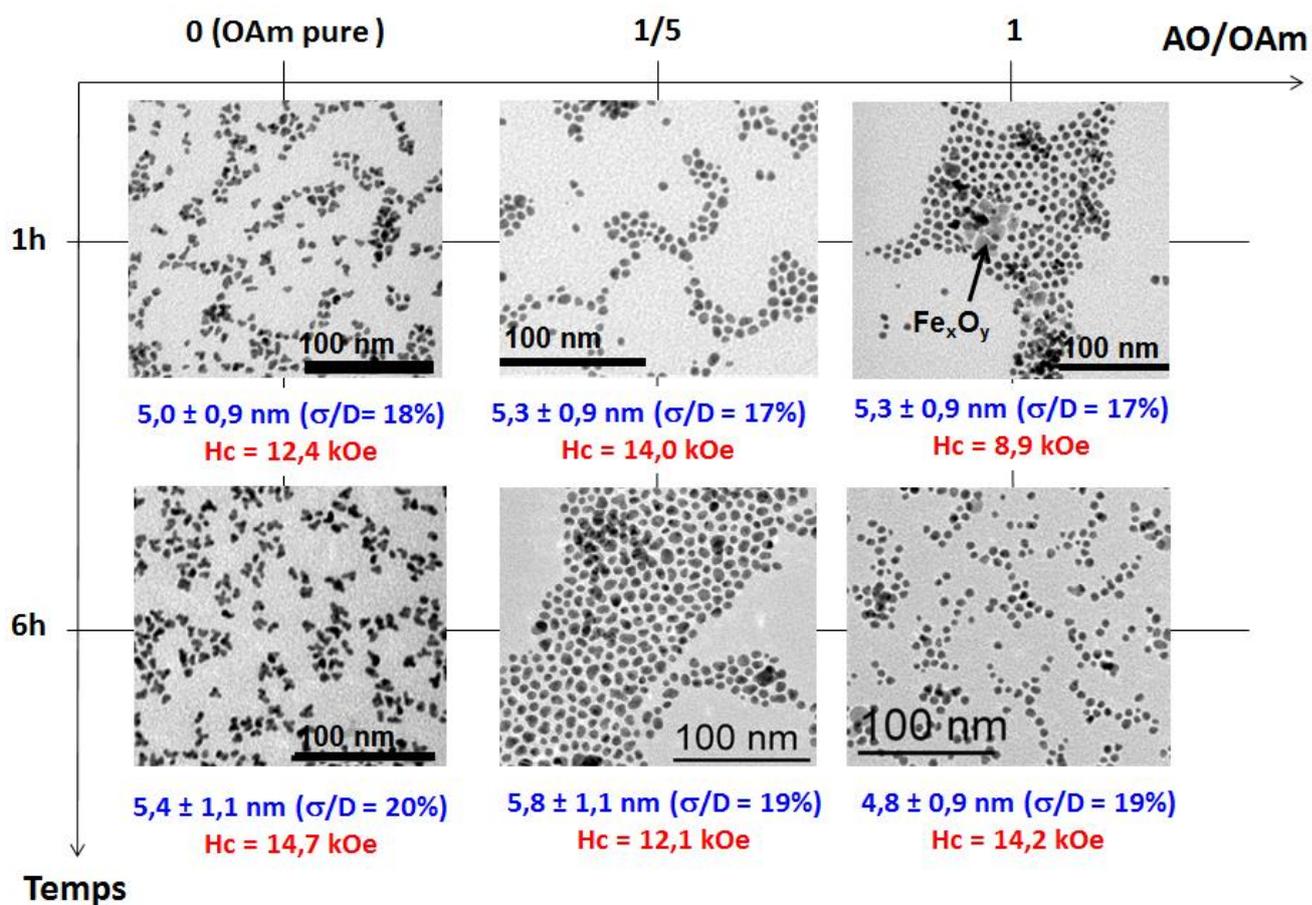
La figure 3.16 résume l’influence du rapport AO/OAm (de gauche à droite) et du temps de réaction (de haut en bas) sur la taille moyenne et l’écart-type de la distribution de taille des particules avant recuit, ainsi que sur le champ coercitif des particules après recuit. Les échantillons de la figure 3.16 sont représentatifs de plusieurs synthèses.

Plusieurs tendances peuvent être dégagées :

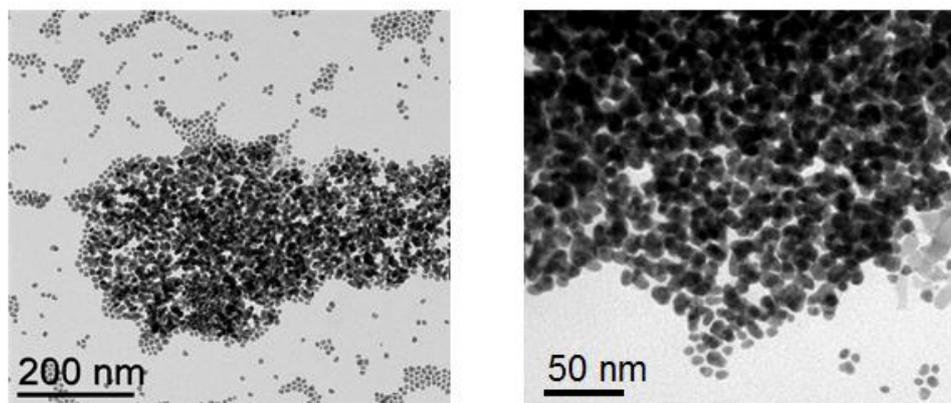
- (i) Plus la proportion d'AO introduite est grande, plus les NPs ont une forme sphérique bien définie, et plus elles ont tendance à s'auto-assembler sur la grille de microscopie. Pour le rapport AO/OAm = 1 et 1h de réaction, des particules d'une dizaine de nm avec un contraste plus clair que les NPs FePt sont visibles sur les images TEM. Il s'agit probablement de NPs d'oxyde de fer présentes en faibles quantités ;
- (ii) Ni le rapport AO/OAm, ni le temps de réaction n'ont d'influence claire sur les tailles moyennes et les distributions en taille des NPs. En effet la taille reste autour de 5-6 nm et l'écart-type normalisé  $\sigma/D$  est calculé autour de 20% ;
- (iii) Pour les rapports AO/OAm = 0 et 1/5, le temps de réaction de l'étape de synthèse n'influence que très peu le champ coercitif après recuit : les valeurs obtenues étant comprises entre 12,4 et 14,7 kOe. En revanche pour le rapport AO/OAm = 1, le champ coercitif augmente significativement lorsque le temps de réaction varie de 1h ( $H_c = 8,9$  kOe) à 6h ( $H_c = 14,2$  kOe). Ceci est probablement dû à la présence des NPs d'oxyde de Fe pour le temps de réaction le plus court.

La condensation de l'OAm et de l'AO, présents en grandes quantités dans notre système, conduit à la formation de la *N*-(*cis*-9-octadecenyl)oléamide et à la formation d'eau [Wu 2006]. Cette eau formée *in-situ* pourrait expliquer la précipitation de NPs d'oxyde de Fe observées après 1h de réaction pour le rapport OAm/AO = 1. Un temps de réaction plus long permet probablement de redissoudre ces particules d'oxyde au profit des NPs FePt, menant à un champ coercitif plus élevé après recuit.

La combinaison de ligands OAm-AO étant connue pour bien stabiliser les NPs FePt, cela pourrait expliquer que les objets tendent à avoir une forme sphérique bien définie lorsque le rapport AO/OAm tend vers 1. Notons cependant que quelles que soient les conditions suivies, des agglomérats sont aussi observés parmi les NPs FePt bien stabilisées (figure 3.17).



**Figure 3.16.** Images TEM, tailles et distributions en taille de NPs FePt synthétisées par réduction de mélanges d'acétylacétonates dans différentes conditions (avant recuit); Champs coercitifs des particules mesurés après recuit d'1h à 650°C sous *forming gas*. De gauche à droite : effet du rapport molaire AO/OAm ; de haut en bas : effet du temps de réaction.



**Figure 3.17.** Images TEM d'agglomérats de NPs FePt parmi les NPs bien stabilisées. Les conditions de synthèse sont ici AO/OAm = 1, 1h de réaction.

En conclusion, ces résultats montrent que le rapport AO/OAm = 5/1 est optimal car après seulement 1h de réaction, il permet d'obtenir des NPs FePt bien dispersées, de forme plutôt sphérique et sans que la précipitation de NPs d'oxyde soit observée, conduisant à un champ coercitif élevé (environ 14 kOe) après recuit.

## II.4 Variation de la composition chimique Fe<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>

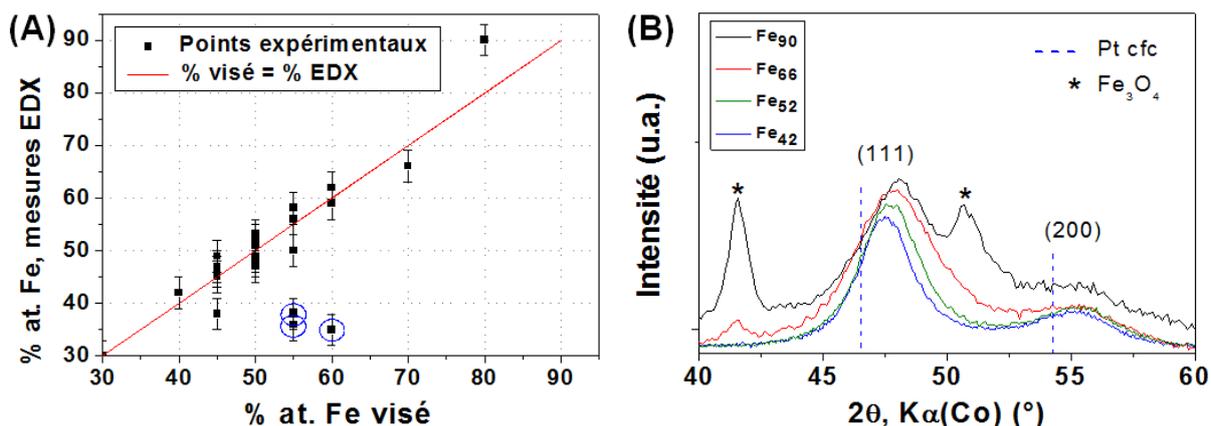
Des études antérieures ont montré qu'il est possible d'atteindre des champs coercitifs plus élevés en visant la composition Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> [Sun 2001, Nandwana 2005]. Nous avons donc fait varier le rapport molaire Fe(acac)<sub>3</sub>/Pt(acac)<sub>2</sub> pour en étudier l'influence sur les propriétés avant et après recuit. Les conditions de synthèses optimales déterminées plus haut (AO/OAm = 5/1, t = 1h) ont été conservées. Seule la concentration en Fe(acac)<sub>3</sub> a été variée.

### II.4.1 Analyses avant recuit

**Analyses avant recuit.** Les analyses EDX ont tout d'abord permis d'estimer la composition Fe/Pt des NPs (figure 3.18A, carrés noirs) pour la comparer avec la composition initiale du mélange d'acétylacétonates métalliques (figure 3.18A, droite rouge). De nombreux échantillons ont été analysés pour vérifier la reproductibilité de la synthèse et avoir des données fiables. On remarque qu'il y a généralement une très bonne correspondance entre la composition visée et celle obtenue. Seuls quelques échantillons ont une composition significativement plus pauvre en fer que celle visée (encadrés en bleu sur la figure 3.18A). Pour une raison encore inconnue, une partie de Fe(acac)<sub>3</sub> n'a pas été réduite dans ces échantillons.

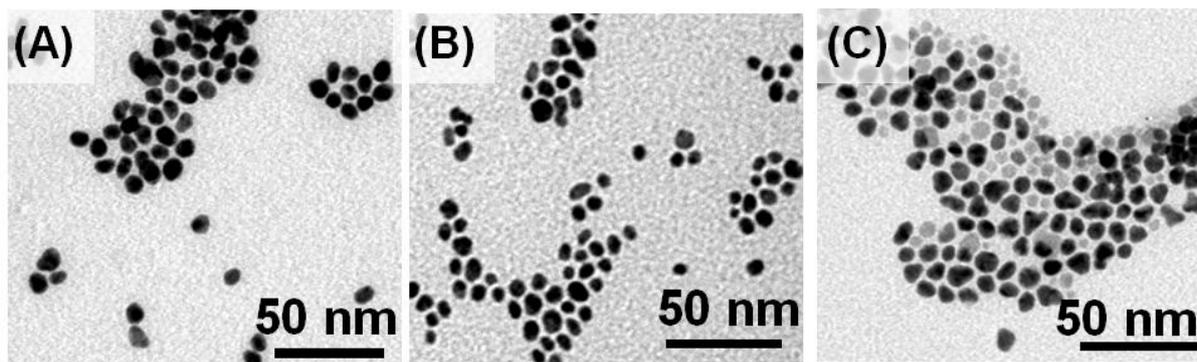
Les diagrammes DRX révèlent la présence de la phase FePt CFC dans tous les cas, ainsi que la formation de magnétite pour les teneurs en Fe au-delà de 60%at. environ (figure 3.18B).

Le pic (111) de la phase CFC est symétrique pour toutes les compositions et sa position se décale légèrement vers les grands angles lorsque la proportion en Fe augmente, pouvant s'expliquer par un enrichissement en Fe de la solution solide FePt. L'augmentation initiale de la concentration en Fe(acac)<sub>3</sub> conduit donc à des NPs FePt dont la composition s'enrichit en Fe mais qui s'accompagne aussi d'une précipitation progressive de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figure 3.18.** (A) Comparaison entre les compositions chimiques visées (droite rouge) et mesurées (carrés noirs) des NPs FePt synthétisées par réduction de mélanges d'acétylacétonates ; les cercles bleus indiquent les points de mesure pour lesquels la déviation par rapport à la droite idéale est supérieure à 10%at. (B) Diagrammes DRX pour différentes proportions en Fe mesurées par EDX ; les lignes verticales en pointillés et les étoiles indiquent respectivement les références de Pt CFC et de la magnétite.

La figure 3.19 montre les clichés TEM de particules synthétisées à partir de différents rapports  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Pt}(\text{acac})_2$ . Pour des proportions en Fe inférieur à 55%at., la taille moyenne des NPs FePt reste dans la gamme 5-7 nm. Pour les teneurs en Fe de l'ordre de 60%at. ou supérieures, des particules de contraste gris clair que l'on attribue à la phase de magnétite apparaissent sur les images.



**Figure 3.19.** Images TEM de NPs synthétisées à partir de mélanges  $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Pt}(\text{acac})_2$  dans différentes proportions : (A)  $\text{Fe}_{42}\text{Pt}_{58}$  ( $6,6 \pm 1,0$  nm), (B)  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  ( $5,3 \pm 0,9$  nm), (C)  $\text{Fe}_{59}\text{Pt}_{41}$  ( $8,0 \pm 1,2$  nm). Les compositions ont été estimées par analyses EDX. Les tailles indiquées correspondent aux NPs FePt qui apparaissent avec un contraste plus foncé sur les images.

## II.4.2 Analyses après recuit

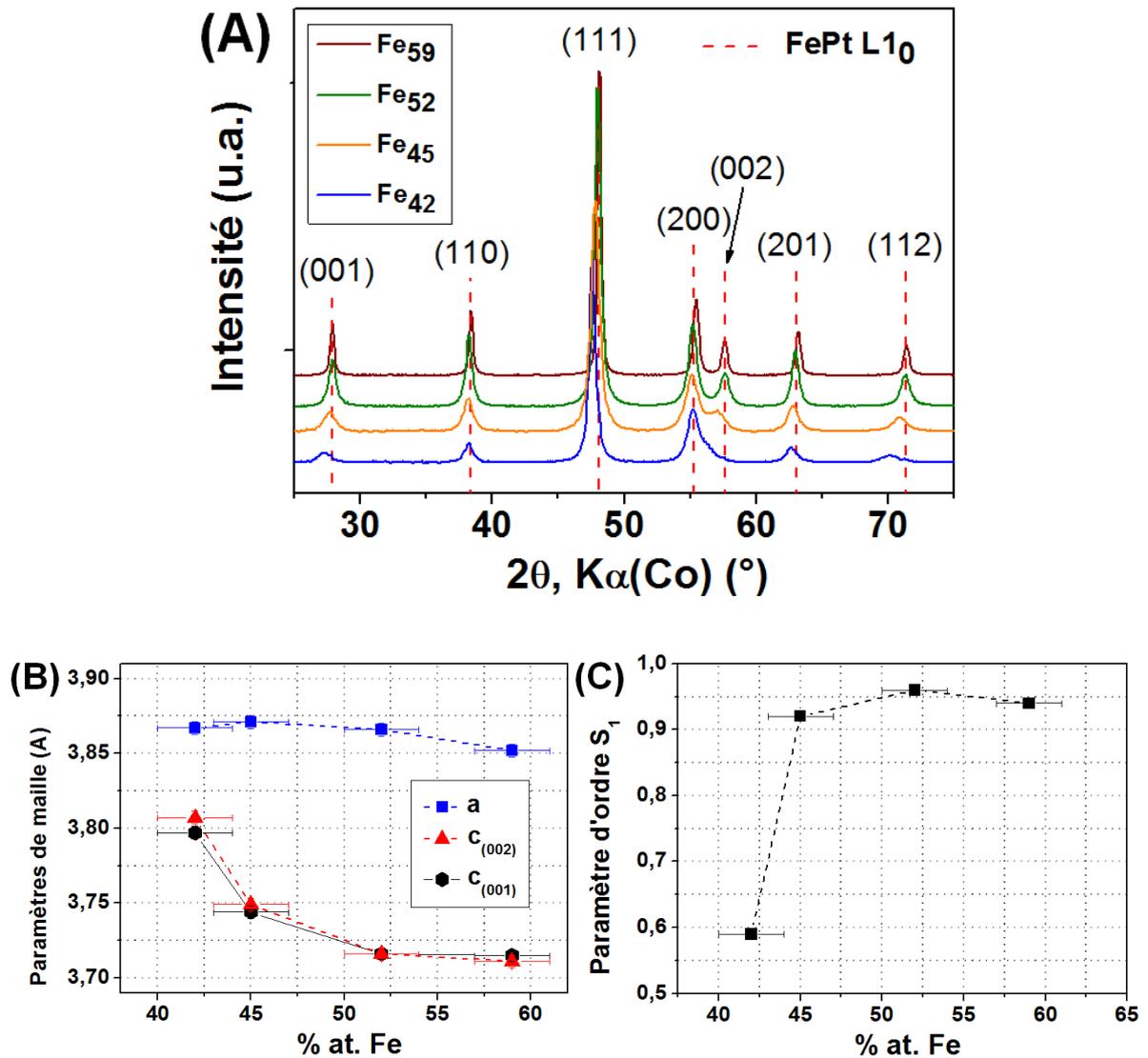
### II.4.2.1 Analyses structurales

**Teneur en fer inférieure à 60%.** Les diagrammes de DRX de quatre échantillons  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$  de compositions différentes ( $x < 60\%$ ) après recuit à  $650^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure 3.20A. Ces diagrammes ne présentent que les pics attribués à une phase FePt de structure  $L1_0$ . On remarque que la mise en ordre de la phase  $L1_0$  est meilleure lorsque  $x$  augmente avec une séparation de plus en plus nette des pics (200) et (002).

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ , le rapport  $c/a$ , le facteur d'ordre  $S_1$  et les largeurs à mi-hauteur des pics (001) et (002) des quatre échantillons sont rassemblés dans le tableau 3.3.

- Le paramètre  $c$  décroît de façon importante lorsque la teneur en fer augmente (figure 3.20B). Deux effets peuvent conduire à la diminution de  $c$  : la mise en ordre de la phase  $L1_0$  et l'augmentation de la teneur en fer (Annexe 5). La variation observée ici est trop importante pour être due uniquement à une variation de composition. Une mise en ordre plus importante a donc lieu pour les compositions les plus riches en fer, ce qui sera confirmé par la suite ;
- Le paramètre  $a$  varie assez peu avec la composition des quatre échantillons (figure 3.20B). Le paramètre  $a$  augmente avec la mise en ordre mais diminue lorsque la teneur en fer augmente (Annexe 5). Une mise en ordre plus importante pour les compositions les plus riches en fer peut expliquer que les deux effets sur la variation de  $a$  se compensent ;
- On remarque pour les quatre échantillons que les valeurs de  $c$  calculées en utilisant la position du pic (001) ou du pic (002) sont très proches ce qui signifie une mise en ordre homogène sur l'ensemble des grains ;
- Le rapport  $c/a$  prend une valeur minimale pour la composition  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  et le facteur  $S_1$  prend une valeur maximale pour cette même composition (figure 3.20C). La largeur à mi-hauteur des pics (001) et (002) diminue de manière continue lorsque la teneur en fer augmente (tableau 3.3). Ces variations montrent donc que la mise en ordre est très avancée pour les compositions riches en fer et beaucoup moins pour les teneurs inférieures à 50%.

L'ensemble de ces observations traduit une meilleure conversion de la phase CFC du FePt lorsque la composition est légèrement plus riche en Fe. Autrement dit, la mise en ordre est facilitée lorsque le fer est présent en léger excès, en bon accord avec des résultats théoriques reportés dans la littérature [Berry 2007].

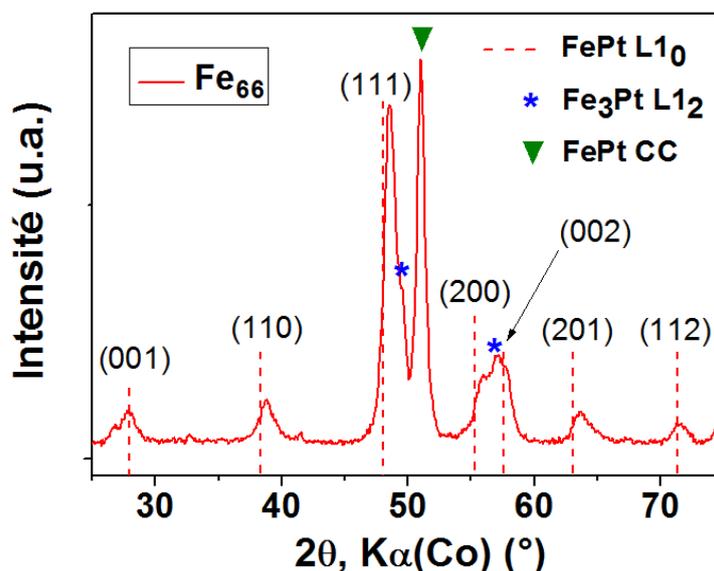


**Figure 3.20.** (A) Diagrammes DRX après recuit à 650°C 1h sous *forming gas* de NPs de Fe<sub>42</sub>Pt<sub>58</sub>, Fe<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>, Fe<sub>52</sub>Pt<sub>48</sub> et Fe<sub>59</sub>Pt<sub>41</sub>. (B) Variation du paramètre  $a$ , et variation du paramètre  $c$  calculé à partir de la position des pics (001) et (002). (C) Evolution du paramètre d'ordre chimique  $S_1$  en fonction de la composition chimique. Sur la figure (A), les lignes en pointillés indiquent la référence de FePt L1<sub>0</sub>.

| Echantillon                  | Fe <sub>42</sub> Pt <sub>58</sub> | Fe <sub>45</sub> Pt <sub>45</sub> | Fe <sub>52</sub> Pt <sub>48</sub> | Fe <sub>59</sub> Pt <sub>41</sub> |
|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| a (Å)                        | 3,867                             | 3,871                             | 3,866                             | 3,852                             |
| c <sub>(001)</sub> (Å)       | 3,797                             | 3,744                             | 3,716                             | 3,715                             |
| c <sub>(002)</sub> (Å)       | 3,807                             | 3,749                             | 3,716                             | 3,711                             |
| c/a                          | 0,985                             | 0,969                             | 0,961                             | 0,964                             |
| S <sub>1</sub>               | 0,59                              | 0,92                              | 0,96                              | 0,94                              |
| FWHM 2θ <sub>(001)</sub> (°) | 1,25                              | 1,1                               | 0,7                               | 0,55                              |
| FWHM 2θ <sub>(002)</sub> (°) | 1,7                               | 1,45                              | 0,8                               | 0,7                               |

**Tableau 3.3.** Paramètre  $a$ , paramètre  $c$  calculé à partir des pics (001) et (002), rapport  $c/a$ , facteur d'ordre  $S_1$  et largeur à mi-hauteur des pics (001) et (002) de la phase quadratique L1<sub>0</sub> de NPs FePt de différentes compositions traitées 1h à 650°C sous *forming gas*.

**Teneur en fer supérieure à 60%.** Le diagramme DRX de l'échantillon de composition Fe<sub>66</sub>Pt<sub>34</sub> montre que le recuit à 650°C a induit la cristallisation d'une phase FePt de structure L1<sub>0</sub>, d'une phase de type Fe<sub>3</sub>Pt de structure L1<sub>2</sub> et d'une phase de structure CC (figure 3.21). Il n'a pas été possible de calculer un paramètre d'ordre de façon fiable étant donné que l'un des pics de la phase Fe<sub>3</sub>Pt L1<sub>2</sub> est situé entre les pics (200) et (002) de la phase FePt L1<sub>0</sub>.

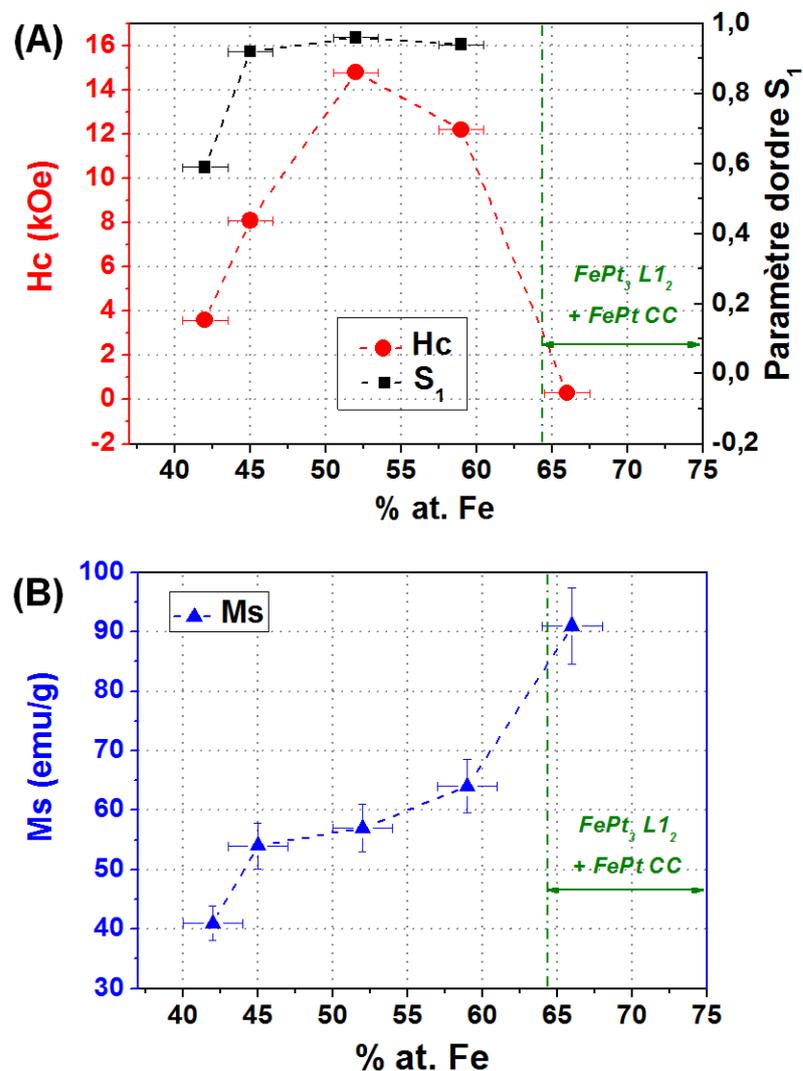


**Figure 3.21.** Diagrammes DRX après recuit à 650°C 1h sous *forming gas* de NPs de composition Fe<sub>66</sub>Pt<sub>34</sub>.

### II.4.2.2 Analyses magnétiques

Sur la figure 3.22A est reporté l'évolution du champ coercitif et du paramètre d'ordre chimique  $S_1$  en fonction de la teneur en fer mesurée par EDX.  $H_c$  augmente d'abord avec la proportion en Fe avant de diminuer. Des champs coercitifs supérieurs à 12 kOe sont obtenus pour des compositions comprises entre  $Fe_{50}Pt_{50}$  et  $Fe_{60}Pt_{40}$ , en bon accord avec la littérature [Sun 2001]. Cette variation de  $H_c$  s'explique par une variation de l'anisotropie magnétocristalline et du paramètre d'ordre chimique avec la composition [Barmak 2005].

Comme attendu, l'augmentation de la teneur en Fe, atomes porteurs de moments magnétiques importants, s'accompagne de l'augmentation de l'aimantation à saturation (figure 3.22B).



**Figure 3.22.** (A) Evolution du champ coercitif à 300K (ronds rouges) et du paramètre d'ordre chimique  $S_1$  (carrés noirs) avec la composition de NPs FePt. (B) Evolution de l'aimantation à saturation (mesurée pour  $H=50$  kOe) avec la composition de NPs FePt.

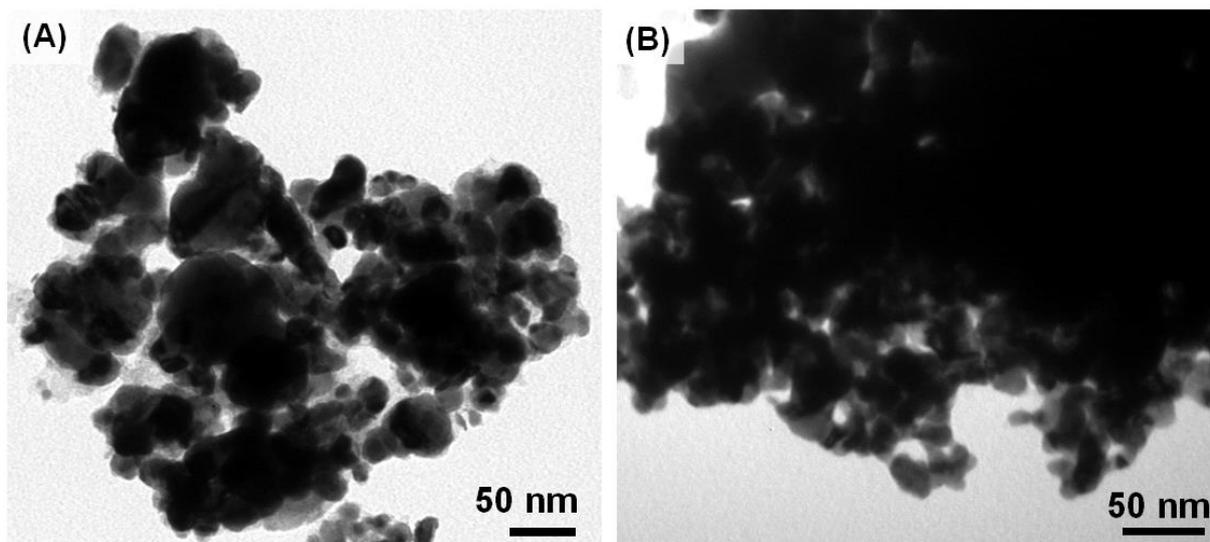
## II.5 Conclusion sur la synthèse de NPs FePt par réduction d'acétylacétonates métalliques

- La synthèse par co-réduction de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  dans un mélange d'OAm et d'AO à 300°C sous atmosphère inerte a donc permis de synthétiser des NPs FePt :
  - de diamètre moyen compris entre 5 et 7 nm et de forme isotrope. Cette taille est parmi les plus élevées de celles reportées dans la littérature lorsque  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  n'est pas utilisé [Sun 2003-b, Sato 2005, Nandwana 2005, Gibot 2005] ;
  - bien dispersées dans les solvants organiques notamment grâce à l'addition d'acide oléique ;
  - cristallisant dans une structure CFC sous forme de solution solide et de composition Fe-Pt homogène lorsque la teneur en fer est inférieure à 60 %, comme l'ont montré les analyses structurales et magnétiques après recuit à 650°C (phase  $\text{L1}_0$  unique, champ coercitif élevé). En revanche un rapport  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{Pt}(\text{acac})_2$  supérieur à 60%at. conduit à la précipitation de NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- La comparaison avec la méthode précédente révèle donc que l'absence de dihydrogène permet d'augmenter la taille moyenne des particules et d'éviter leur agglomération. On peut donc supposer que l'étape de nucléation est moins importante en l'absence d'hydrogène, ne conduisant pas à la consommation totale de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . D'autre part, il est probable que la chimie de surface des NPs des germes de platine soit modifiée. L'absence de dihydrogène dans la synthèse rend donc plus efficace une stabilisation par l'acide oléique pour finalement conduire à des particules de forme isotrope et bien dispersées ;
- La synthèse à 300°C permet de raccourcir la durée de synthèse nécessaire pour former des particules de composition homogène à 1h, au lieu des 24h à 150°C. Les particules CFC chimiquement homogènes donnent, après recuit à 650°C, une phase  $\text{L1}_0$  unique et des champs coercitifs comparables ;
- Finalement, en accord avec les résultats antérieurs de la littérature où  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [Sun 2001] et  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  [Nandwana 2005] ont été utilisés comme sources de Fe, la composition  $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$  conduit aux champs coercitifs les plus élevés après recuit.

Par manque de temps nous n'avons pas pu évaluer les potentialités de cette voie pour la synthèse de NPs ternaires FePtX (X = additif).

### III. Obtention de nanoparticules de fer-platine L1<sub>0</sub> par encapsulation dans une matrice d'oxyde de magnésium

Nous avons vu que l'obtention de NPs FePt de structure L1<sub>0</sub> nécessite un traitement thermique à haute température. Ce traitement a pour conséquence un frittage inter-particulaire qui agglomère les particules de manière irréversible comme le montrent les images TEM de NPs FePt traitées à 650°C et de NPs FePtSn traitées à 400°C (figure 3.23).



**Figure 3.23.** Images TEM de (A) NPs FePt issues de la réduction d'un mélange d'acétylacétonates et traitées à 650°C pendant 1h sous *forming gas* ; (B) NPs FePtSn issues de la réduction de FeNSi traitées à 400°C pendant 1h sous *forming gas*.

Nous avons vu au chapitre 1 que des NPs FePt de structure L1<sub>0</sub> individuelles ont pu être obtenues en dispersant au préalable les NPs FePt CFC dans une matrice inorganique (CHP1, section V.5). La transition de phase FePt CFC → FePt L1<sub>0</sub> est alors assurée durant l'étape de recuit, tout en évitant le frittage et la croissance des particules. Les NPs FePt CFC de départ doivent vérifier deux critères essentiels : celles-ci doivent à la fois être bien stabilisées et avoir une taille  $\geq 4$  nm qui correspond à la taille critique permettant la conversion vers la structure L1<sub>0</sub> pour des NPs individuelles [Rong 2006]. Parmi les deux synthèses de NPs FePt que nous avons développées, seule la synthèse par réduction d'acétylacétonates métalliques vérifie ces critères. Trois voies ont été décrites dans le chapitre 1 : la dispersion dans NaCl, un enrobage par l'oxyde de magnésium, et un enrobage par la

silice. Nous avons testé les deux premières méthodes, l'enrobage par MgO a donné les meilleurs résultats. Nous nous focaliserons donc dans cette section uniquement sur les résultats de l'encapsulation par MgO de NPs FePt synthétisées à partir de Fe(acac)<sub>3</sub> et de Pt(acac)<sub>2</sub>, en modifiant certaines conditions du procédé décrit dans la littérature [Kim 2009, Alnasser 2013].

### III.1 Protocole expérimental

La figure 3.24 présente les schémas (1) d'enrobage de NPs Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> par une couche de MgO, (2) de recuit des NPs FePt@MgO, puis (3) de leur « déprotection » par dissolution de la coquille MgO :

1) **Enrobage en phase liquide de NPs FePt par une couche MgO pour éviter le frittage lors du recuit :**

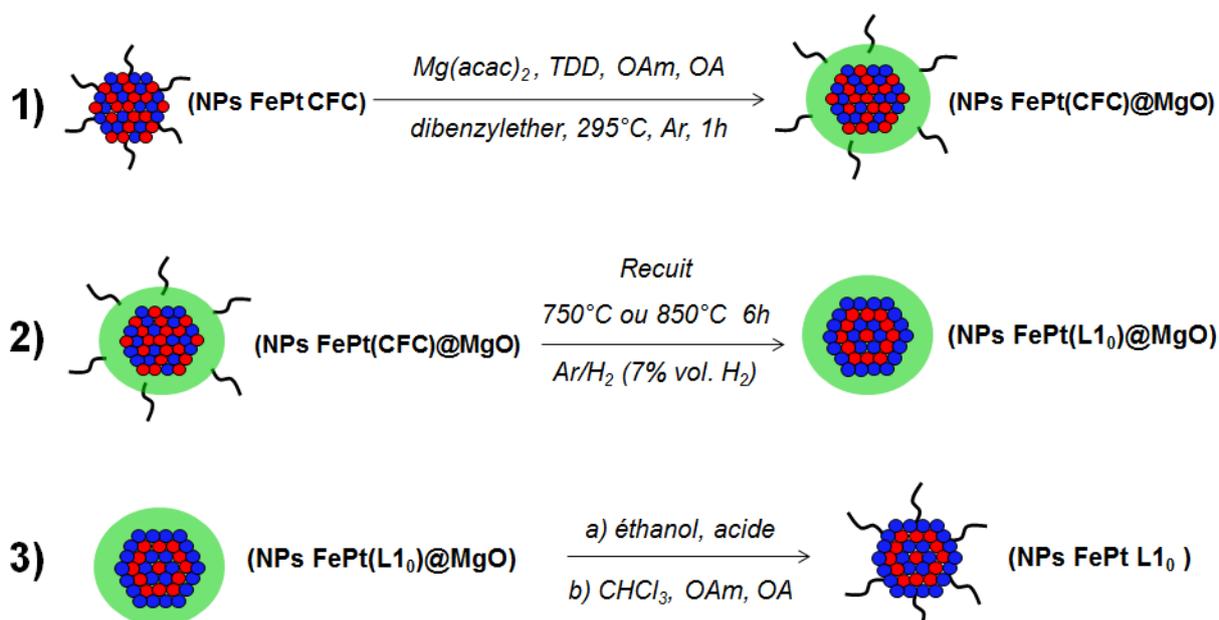
Cette première étape est directement tirée des travaux de Kim *et al.* [Kim 2009]. Le tétradécane-1,2-diol (TDD) et l'acétylacétonate de Mg<sup>II</sup> (Mg(acac)<sub>2</sub>) sous forme de poudres, puis l'oleylamine (OAm), l'acide oléique (AO) et le dibenzyléther à l'état liquide sont introduits dans un ballon tricol à fond rond de 100 mL. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 10 min sous agitation magnétique pour dissoudre les poudres, avant d'injecter une suspension de NPs Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> CFC dans du chloroforme. La concentration en Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> visée est de 22 mmol/L (soit 12 mmol/L en Fe et 10 mmol/L en Pt), tandis que celles en Mg<sup>II</sup>, TDD, OAm et AO est de 200 mmol/L. Le rapport molaire Mg/FePt est donc de 9/1 environ. Le mélange est ensuite chauffé à 120°C pendant au moins 1h sous bullage d'argon pour évaporer le chloroforme. Le système est fermé et le mélange est purgé à l'argon pour chasser le dioxygène dissout dans le mélange ainsi que l'air présent dans le ballon afin de prévenir une éventuelle oxydation des NPs FePt à haute température. Le mélange réactionnel est porté à reflux à 295°C pendant 1h sous agitation magnétique et sous flux statique d'Ar. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante. L'excès de ligands et les autres espèces organiques sont éliminés par trois purifications successives des NPs avec un mélange pentane-éthanol et centrifugation. Les NPs sont récupérées dans un solvant organique ou sous forme de poudre après évaporation du solvant pour les analyses.

2) **Recuit des NPs FePt@MgO pour convertir la structure CFC en structure L1<sub>0</sub> :**

Les NPs FePt@MgO sous forme de poudre sont recuites à 750°C ou 850°C pendant 6h sous *forming gas*.

3) **Dissolution de la coquille MgO pour récupérer les NPs FePt L<sub>10</sub> dans un solvant organique :**

- a) Les NPs FePt(L<sub>10</sub>)@MgO recuites sont dispersées dans l'éthanol avec une concentration massique de 1g/L avant d'ajouter un acide tel que l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ou l'acide chlorhydrique HCl à des concentrations de l'ordre de 1 mol/L pour dissoudre la coquille de MgO. Après un passage de 5 min aux ultra-sons, l'acide et les espèces organiques sont éliminés par au moins deux purifications successives des NPs avec de l'éthanol pur et centrifugation ;
- b) Les NPs sont enfin récupérées dans du chloroforme contenant environ 1 équivalent molaire d'OAM et d'AO par FePt pour obtenir une solution stable de NPs FePt L<sub>10</sub>. Une partie de cette suspension est prélevée ou séchée pour les analyses.



**Figure 3.24.** Représentations schématiques des étapes (1) d'encapsulation individuelle de NPs FePt CFC par MgO, (2) du recuit à haute température et (3) de la dissolution de la coquille MgO pour obtenir des NPs FePt L<sub>10</sub> individuelles.

Notons que la composition Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> a été choisie pour les NPs de départ car nous avons montré dans la section précédente que les champs coercitifs les plus élevés ont été mesurés, après l'étape de recuit, pour une teneur en Fe de l'ordre de 55%at.

Dans ce procédé multi-étapes, nous avons étudié l'influence de :

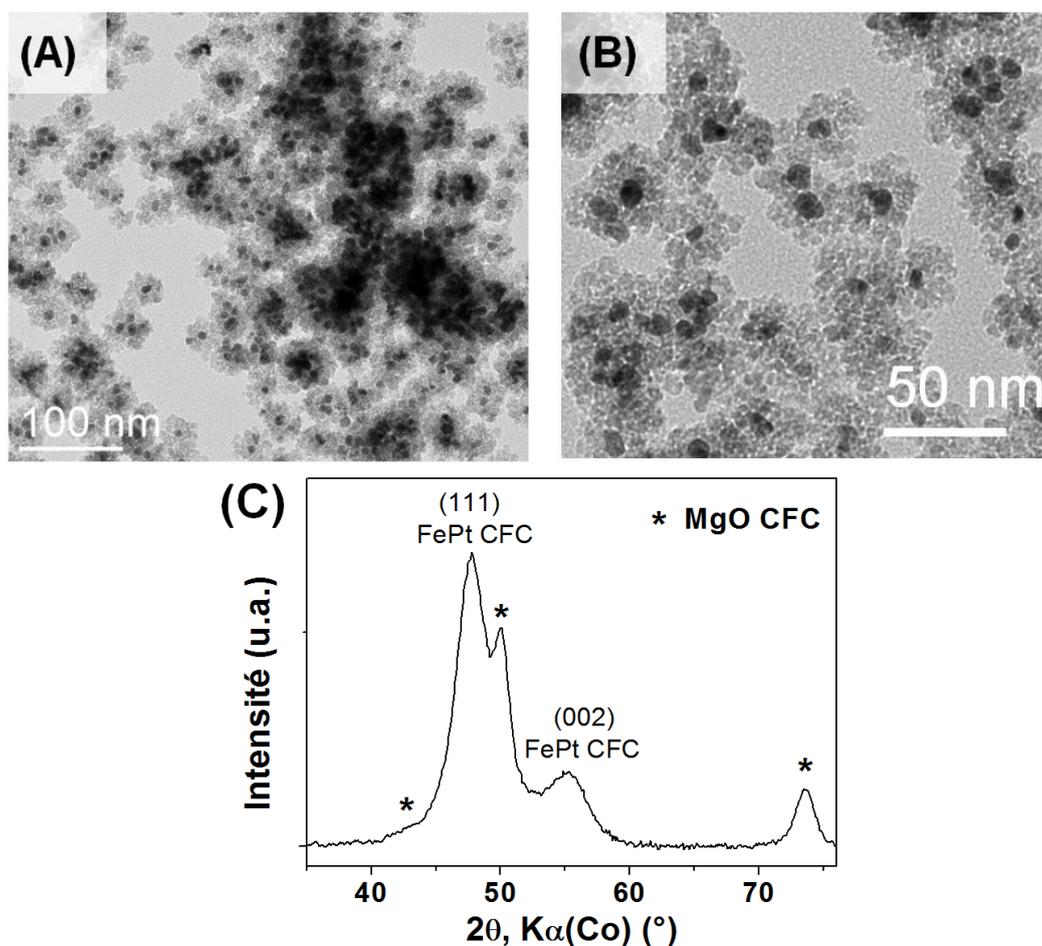
- La température de recuit lors de la seconde étape ;
- La nature et la concentration de l'acide utilisé pour l'étape de déprotection.

## III.2 Etape 1 : Enrobage de NPs FePt par une coquille MgO

Dans cette première étape, l'oxyde de  $Mg^{II}$  est condensé à haute température sur la surface des NPs FePt par hydrolyse de  $Mg(acac)_2$ . Cette hydrolyse peut avoir lieu grâce à une production d'eau *in situ* issue (i) la déshydratation du TDD à haute température ou (ii) de la condensation de l'OAm et de l'AO qui conduit à la formation d'une amide et d'eau [Wu 2006]. Ce processus d'hydrolyse est par ailleurs probablement facilité par la complexation des ions  $Mg^{2+}$  par les stabilisants et par le diol.

Les figures 3.25A et B montrent des clichés TEM après enrobage, on peut noter que les NPs FePt sont enrobées d'une coquille d'environ 10 nm d'épaisseur présentant un contraste plus clair. Les diagrammes DRX indiquent la présence de MgO cristallisé (figure 3.25C) avec une taille moyenne de cristallites de seulement 5 nm. Cette taille, calculée en utilisant la formule de Scherrer sur le pic le plus intense de la phase MgO CFC (pic (200) à  $2\theta = 50,3^\circ$ ), révèle une coquille de MgO polycristalline.

Si l'on étudie plus attentivement les images TEM, on peut noter que la grande majorité des NPs FePt sont enrobées individuellement par une coquille MgO, les ligands en grand excès par rapport au FePt permettent donc de bien stabiliser les NPs pour les encapsuler individuellement dans le MgO. Cependant on peut noter qu'il existe parfois plusieurs NPs FePt encapsulées ensemble. De plus, des agglomérats de NPs FePt sont visibles sur certaines zones (figure 3.25A). Il est probable qu'il s'agisse des mêmes agglomérats qui avaient été observés après la synthèse des NPs FePt (figure 3.17) et qui n'ont pu être redispersés malgré l'ajout des ligands lors de cette étape d'encapsulation.



**Figure 3.25.** (A), (B) Images TEM et (C) diagramme DRX de NPs FePt@MgO. Sur la figure 4.(C) les étoiles noires correspondent à la référence de MgO CFC.

Les analyses EDX révèlent que des compositions atomiques en élément métalliques autour de  $\text{Fe}_9\text{Pt}_7\text{Mg}_{84}$  sont généralement obtenues. Avec d'aussi faibles quantités en Fe et en Pt en comparaison de Mg, il est difficile d'estimer un rapport Fe/Pt fiable. Cependant, avec des rapports molaires Fe/Pt toujours supérieurs à 1, on peut affirmer que le fer reste majoritaire par rapport au platine, comme dans les NPs  $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$  de départ. Notons que le rapport molaire Mg/FePt est de l'ordre de 5/1 au lieu de 9/1 (proportion introduite en début de synthèse). Une quantité importante de  $\text{Mg}^{2+}$  est donc restée en solution et ne s'est pas condensée sous forme de MgO à la surface des NPs FePt.

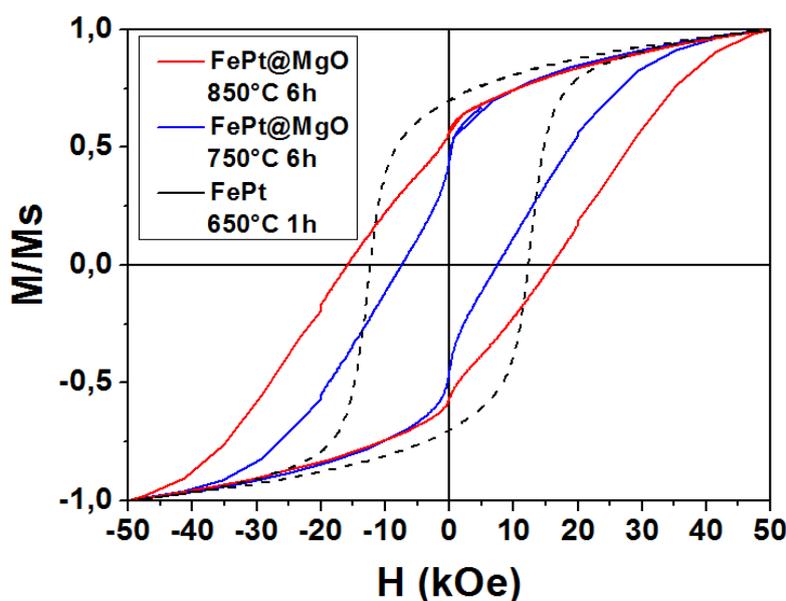
Par ailleurs, les analyses thermogravimétriques montrent que les NPs FePt@MgO sont constituées d'environ 30% massiques de ligands malgré les étapes de purifications. Cette proportion élevée de matière organique peut provenir de l'adsorption très forte des stabilisants sur MgO ou d'une condensation incomplète de MgO car une partie non négligeable des cations  $\text{Mg}^{2+}$  a pu rester coordonnée aux carboxylates à longues chaînes (AO).

### III.3 Etape 2 : Recuit à haute température des NPs FePt@MgO

Plusieurs études ont montré que la transition de phase vers la structure  $L1_0$  de FePt demande une plus grande énergie en présence d'une couche d'oxyde de magnésium ou de silice à la surface des NPs, préconisant donc d'augmenter le temps et la température du recuit [Yamamoto 2005, Kim 2009]. Kim *et al.* ont ainsi proposé un recuit des NPs FePt@MgO à 750°C pendant 6h au lieu de 650°C pendant 1h comme dans la procédure standard.

Cependant si l'on recuit nos échantillons à 750°C pendant 6h sous *forming gas*, des champs coercitifs inférieurs à 10 kOe, plutôt faibles pour le FePt  $L1_0$ , sont mesurés (figure 3.26, courbe bleue). Sur le cycle d'hystérésis, on remarque une chute de l'aimantation à faible champ qui correspond au comportement de NPs FePt super-paramagnétiques n'ayant pas transité vers la phase FePt  $L1_0$ . C'est également ce qu'ont observé Alnasser *et al.* [Alnasser 2013-a].

Des conditions de recuit plus dures encore, avec une température de 850°C pendant 6h, ont permis d'atteindre des champs coercitifs beaucoup plus élevés, avec des valeurs comprises entre 20 et 30 kOe selon les échantillons (figure 3.26, courbe rouge). On peut cependant noter que des champs coercitifs encore plus élevés auraient pu être attendus car l'aimantation à saturation n'est pas atteinte après l'application d'un champ de 50 kOe. Un accident est encore visible à faible champ sur le cycle d'hystérésis mais il est beaucoup moins marqué qu'à 750°C. Le rapport  $M_r/M_s$  est de 0,54, valeur proche de 0,5 attendue pour des nano-objets monodomaines, orientés de manière aléatoire et sans interaction [Stoner 1948]. Par comparaison, la forme du cycle de NPs FePt recuites à 650°C pendant 1h mais sans protection est plus rectangulaire, avec un rapport  $M_r/M_s$  de l'ordre de 0,7 (figure 3.26, courbe en pointillés).



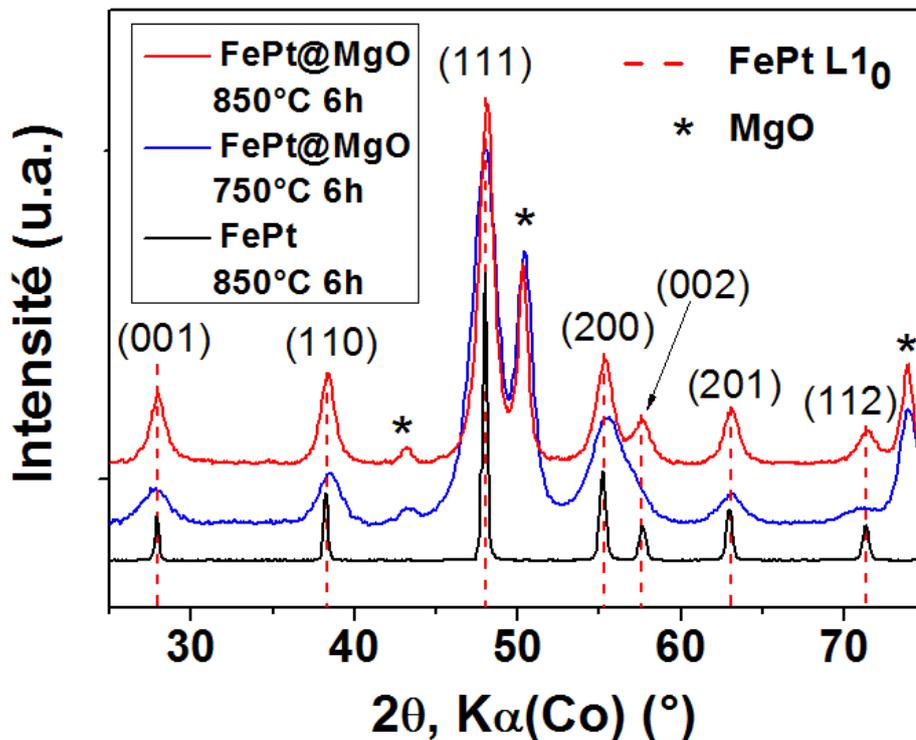
**Figure 3.26.** Cycle d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 50 kOe) de NPs FePt@MgO recuites à 750°C et 850°C pendant 6h sous *forming gas*. En noir, NPs FePt recuites sans protection à 650°C pendant 1h.

Les diagrammes DRX des NPs FePt@MgO recuites à 750°C et à 850°C sont présentés figure 3.27. De façon surprenante la conversion est très peu avancée pour le recuit à 750°C, le diagramme ressemble à celui des NPs FePt seules recuites à 400°C. La présence de particules n'ayant pas transité explique que l'accident sur le cycle d'hystérésis soit aussi prononcé.

La conversion vers la structure  $L1_0$  est en revanche très avancée pour le traitement thermique à 850°C. Les intensités relatives des pics de sur-structure sont en effet beaucoup plus intenses et les pics (200) et (002) sont davantage séparés après le recuit à 850°C. Les paramètres  $a = 3,865 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,714 \text{ \AA}$ , rapport  $c/a = 0.961$ ,  $S_1 = 1$  déterminés par l'analyse du diffractogramme sont très proches de ceux attendus pour la phase  $Fe_{50}Pt_{50} L1_0$  parfaitement ordonnée.

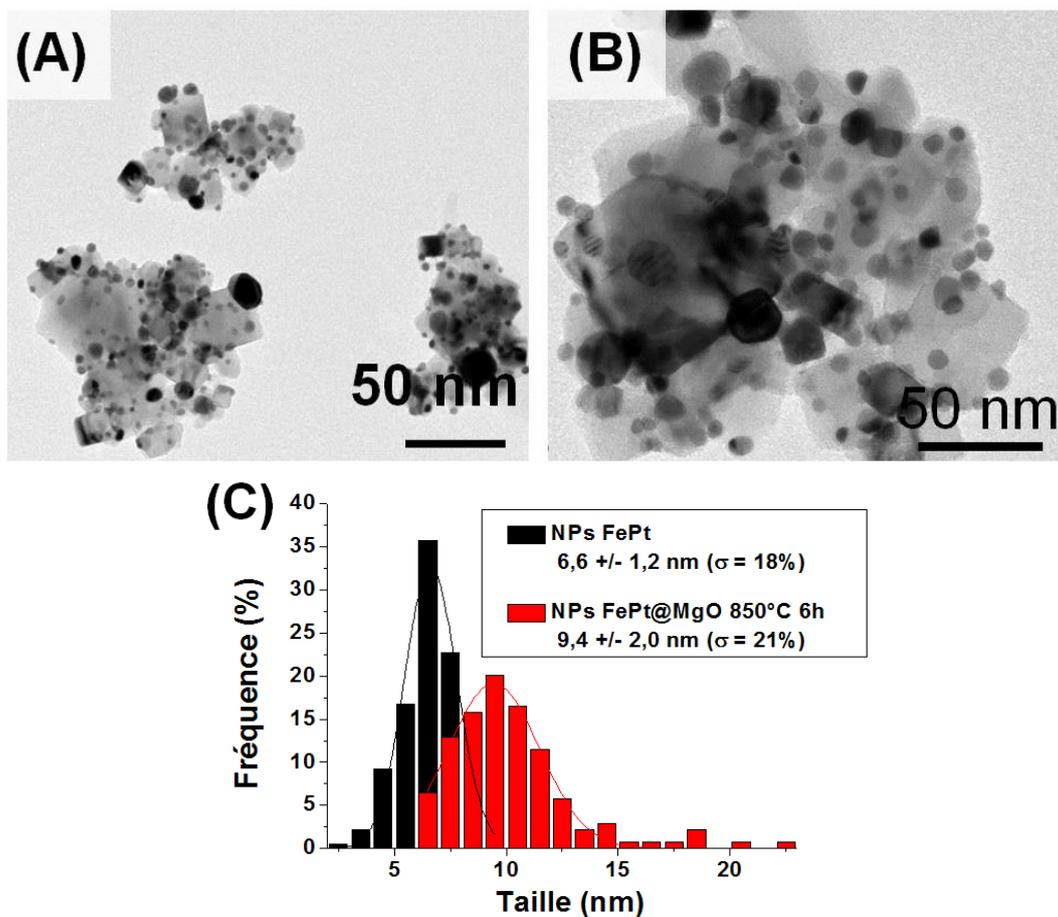
La formule de Scherrer appliquée à la largeur à mi-hauteur du pic (111) de la phase FePt  $L1_0$  révèle une taille moyenne des cristallites atteignant environ 9 nm pour les NPs FePt@MgO recuites à 850°C. Cette valeur est probablement sous-estimée, du fait de la contribution des contraintes, que nous avons négligée. Cependant l'écart avec la taille moyenne des cristallites sans protection, supérieure à 40 nm, est significatif, permettant de conclure à l'efficacité de la protection par MgO.

Par ailleurs si l'on utilise la formule de Scherrer cette fois-ci sur le pic le plus intense de la phase MgO CFC, on trouve une taille moyenne de cristallites d'environ 15 nm, contre 5 nm avant recuit. Le frittage des NPs FePt@MgO lors du traitement thermique a donc conduit à une croissance notable des grains MgO.



**Figure 3.27.** Diagramme DRX de NPs FePt@MgO recuites à 750°C (courbes bleues) et 850°C (courbes rouges) pendant 6h sous *forming gas*. En noir, NPs FePt recuites sans protection à 850°C pendant 6h. Les références du FePt L1<sub>0</sub> (pointillés rouges) et du MgO CFC (étoiles noires) sont indiquées.

Les images TEM valident le fait que l'enrobage par MgO permet de limiter le frittage, sans toutefois l'éviter totalement (figure 3.28A,B). Les cœurs FePt présentant un contraste plus sombre que la coquille MgO, leur taille moyenne a pu être déterminée, passant de 6 nm à presque 10 nm après recuit (figure 3.28C). Notons que les NPs FePt les plus grosses (>15 nm) sont probablement issues du frittage qui a eu lieu au sein des agglomérats de départ (figure 3.17).



**Figure 3.28.** (A), (B) Images TEM de NPs FePt@MgO recuites à 850°C pendant 6h sous *forming gas* et (C) distribution en taille associée (rouge). En noir, distribution en taille des NPs FePt de départ.

On peut également constater sur les images TEM que la plupart des NPs FePt ne sont plus enrobées par une coquille MgO, mais semblent être posées à la surface de polygones d'oxyde de magnésium pouvant atteindre plusieurs dizaines de nm. Si les conditions très dures du recuit (850°C, 6h) ont pu entraîner la coalescence des coquilles MgO, il est difficile d'expliquer pourquoi les NPs FePt se retrouvent à l'extérieur de ces structures. On peut tout de même imaginer qu'avant le recuit, les NPs FePt étaient enrobées d'un « gel » MgO pas totalement condensé et contenant beaucoup de matière organique. Le recuit à 850°C a éliminé cette matière organique tout en achevant la condensation de l'oxyde de magnésium. Cela s'est accompagné de la recristallisation des grains MgO, induisant ainsi des contraintes cristallographiques fortes qui ont conduit à éjecter les NPs FePt hors de la matrice. Notons que l'énergie thermique très élevée apportée lors du recuit a probablement favorisé la migration des NPs FePt à l'extérieur des grains MgO.

L'augmentation de la taille des NPs FePt L1<sub>0</sub> par rapport aux NPs de départ pourrait donc s'expliquer (i) par l'encapsulation dans l'étape 1 de plusieurs NPs à la fois, et (ii) par les conditions de recuit très dures imposées lors de l'étape 2.

### **III.4 Etape 3 : Déprotection par dissolution du MgO, optimisation du protocole**

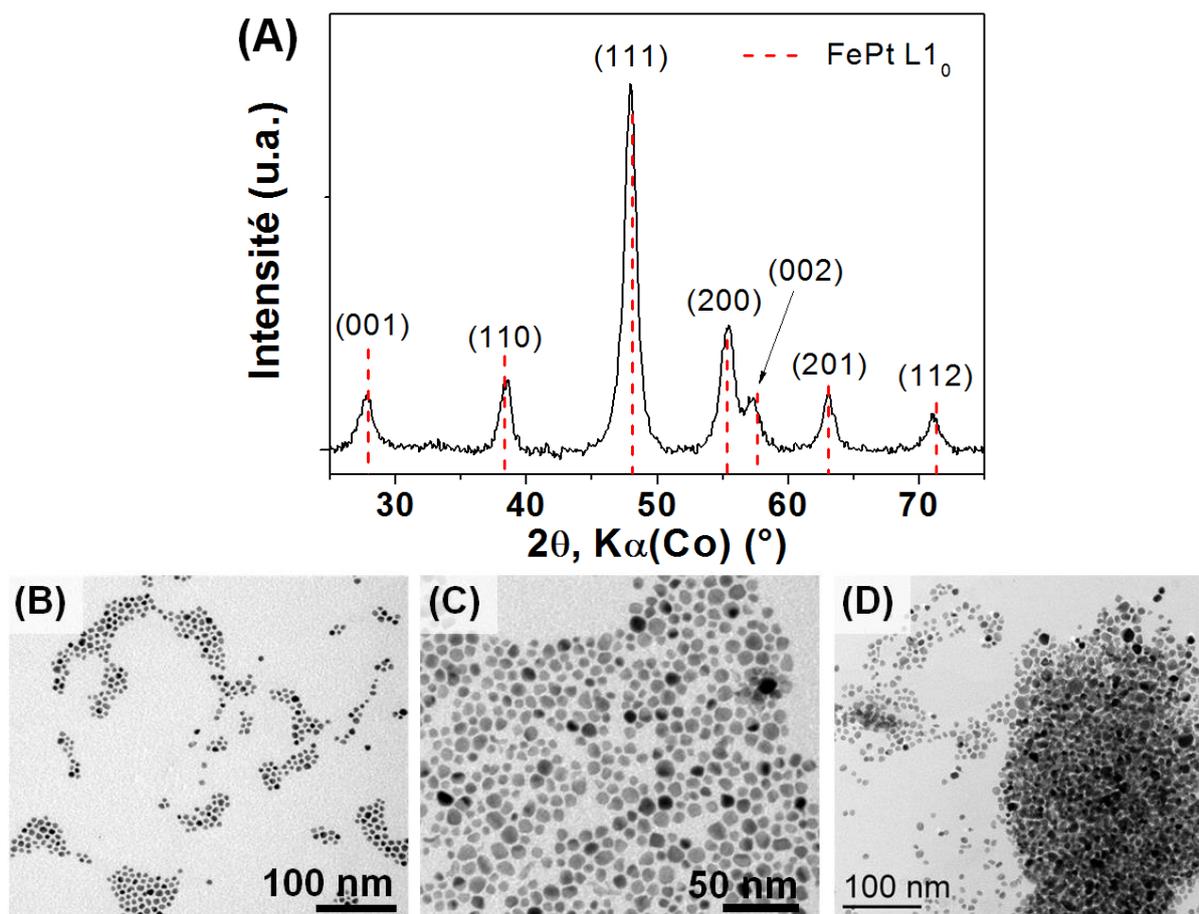
Kim *et al.* ont proposé de dissoudre la coquille MgO dans un milieu biphasique [Kim 2009]. Leur protocole consiste à disperser les NPs FePt@MgO recuites dans une solution aqueuse de HCl, puis de réaliser une extraction liquide-liquide en transférant les NPs FePt L1<sub>0</sub> vers une phase organique contenant des ligands pour les stabiliser. Cependant, d'après notre propre expérience et celle reportée par Alnasser *et al.* [Alnasser 2013-b], cette méthode de déprotection est longue et présente un rendement faible, car une microémulsion peut se former. Il est alors difficile d'en récupérer les NPs.

**Suivi du protocole de déprotection de Liu *et al.*** Une seconde méthode publiée récemment consiste simplement à disperser les NPs FePt@MgO recuites dans l'éthanol puis à ajouter de l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub> [Liu 2014]. Notons que ce protocole est très dangereux car il peut conduire à une réaction d'oxydoréduction exothermique entre l'éthanol et l'acide nitrique. Des dispositions de sécurité particulières doivent être adoptées. La concentration en HNO<sub>3</sub> est de 0,45 mol/L. Une agitation de la solution est maintenue pendant quelques minutes pour dissoudre la coquille MgO, puis les NPs sont purifiées à l'éthanol et récupérées avec un solvant organique contenant des stabilisants. En appliquant ce protocole simple sur nos NPs FePt@MgO recuites, il a en effet été possible de dissoudre visiblement la coquille MgO et de récupérer des NPs FePt très stables dans le chloroforme en présence d'OAm et d'AO. Cependant les analyses EDX ont révélé que la proportion en Mg dans les échantillons déprotégés restait aux alentours de 15% at.

**Optimisation du protocole de déprotection.** Afin d'éliminer davantage de magnésium et d'assurer la dissolution complète de MgO à la surface des NPs FePt, nous avons réalisé trois traitements successifs avec une solution alcoolique fraîche de HNO<sub>3</sub> à 0,45 mol/L. La réaction entre l'éthanol et le HNO<sub>3</sub> pouvant être violente, il était trop dangereux d'augmenter la concentration en acide, c'est pourquoi nous avons préféré multiplier les cycles de déprotection. Cependant, les analyses EDX ont à nouveau montré que la teneur molaire en Mg restait comprise entre 10 et 15%.

Afin de pouvoir augmenter la concentration en acide sans risque, nous avons remplacé HNO<sub>3</sub> par HCl, qui lui, ne réagit pas avec l'éthanol. Pour une concentration en HCl de 1,2 mol/L, les analyses EDX ont cette fois-ci montré que la proportion en Mg devenait inférieure à 5%at. La dissolution de MgO a aussi été confirmée en DRX où seule la phase FePt L1<sub>0</sub> est observée (figure 3.29A). Le paramètre d'ordre S<sub>1</sub> est autour de 0,8, valeur plus faible que celle calculée avant déprotection (S<sub>1</sub> ~ 1). Il semble donc que l'étape de déprotection ait engendré la diminution de l'ordre chimique des particules.

Cependant, l'augmentation de la concentration en acide entraîne des pertes en fer compris entre 5 et 10%. Ainsi lorsque les NPs de départ ont une composition proche de Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub>, une composition autour de Fe<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub> est obtenue après déprotection. Comme décrit dans la littérature [Alnasser 2013-c, Kim 2009], cela est dû à la complexation par les ions Cl<sup>-</sup> de l'acide du fer en surface des NPs conduisant à sa dissolution partielle. Notons que cette perte en Fe n'empêche pas d'obtenir des NPs FePt L1<sub>0</sub> bien stabilisées en solution (figure 3.29B,C), même si quelques agglomérats sont observés (figure 3.29D).



**Figure 3.29.** (A) Diagramme DRX et (B) Images TEM de NPs FePt@MgO recuites à 850°C pendant 6h sous *forming gas* et déprotégées dans HCl-éthanol à 1,2 mol/L.

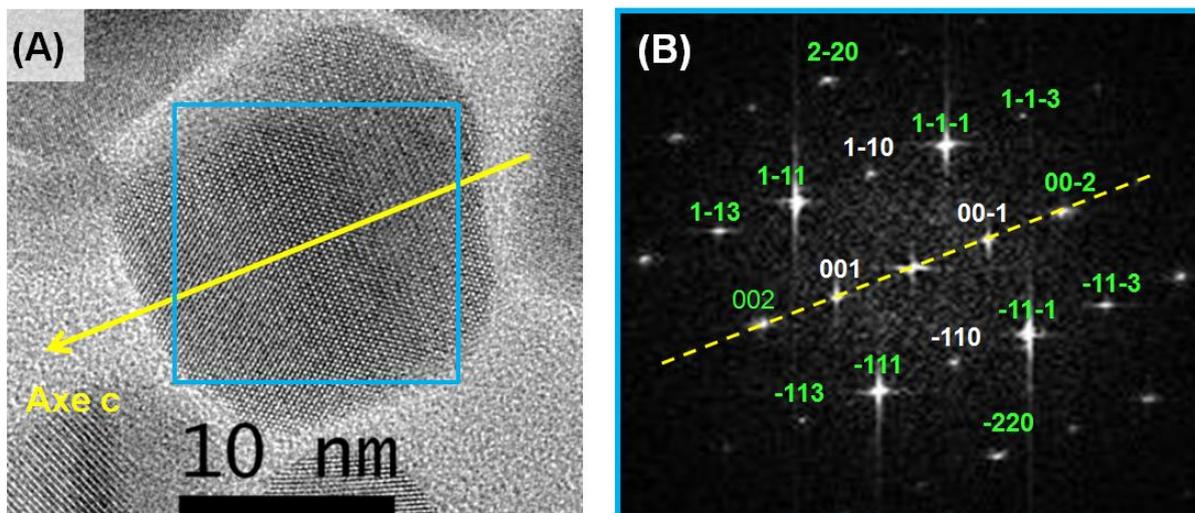
### III.5 Analyses approfondies des NPs FePt L1<sub>0</sub>

**Analyse par microscopie à haute résolution (HRTEM).** Afin de confirmer la mise en ordre structurale des NPs FePt récupérées après déprotection en présence d'acide chlorhydrique, nous avons eu recours à la HRTEM (étude réalisée par C. Marcelot). Contrairement à la DRX qui collecte des données sur l'ensemble de l'échantillon, il s'agit ici d'étudier des NPs de façon individuelle.

Les images haute résolution des particules orientées selon un axe de zone font apparaître plusieurs familles de plans réticulaires montrant une bonne cristallinité. Nous n'avons pas observé la présence d'une couche de surface différente du cœur, confirmant ainsi la dissolution efficace de la coquille MgO par le traitement au HCl (figure 3.30A).

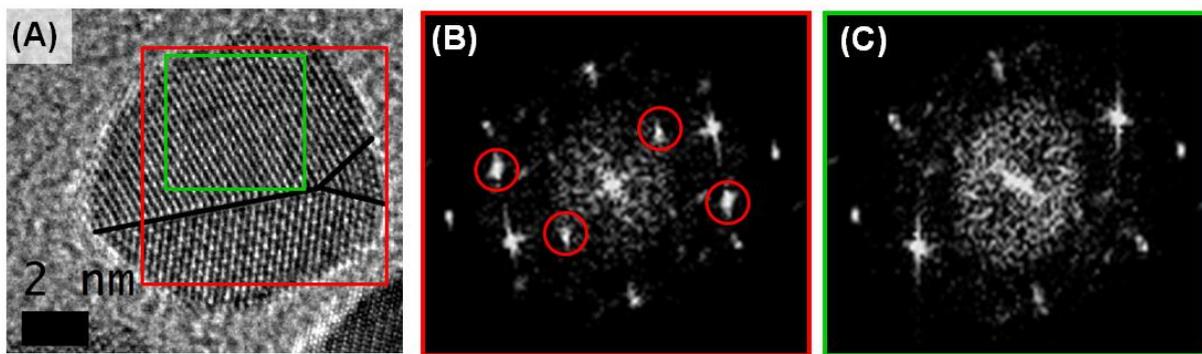
La figure de diffraction des images est calculée grâce à une transformée de Fourier (TF). La structure  $L1_0$  est mise en évidence par l'apparition sur les figures de diffraction de taches supplémentaires par rapport à la structure CFC, présentant des angles et des distances réciproques bien définies. La figure 3.30A correspond à une image haute résolution d'une particule déprotégée typique. La figure de diffraction présentée sur la figure 3.30B montre que l'axe de zone (axe cristallographique parallèle au faisceau électronique) de la particule est la direction  $[110]$ . On observe les taches de diffraction correspondant aux réflexions  $(hkl)$  de sur-structure caractéristique de la structure  $L1_0$  (notés en blanc sur la TF), confirmant que le recuit a entraîné la conversion de la phase CFC. L'apparition de ces pics de sur-structure a été observée sur d'autres NPs et suivant d'autres axes de zone.

A partir de l'indexation des directions cristallographiques sur la TF, on peut aussi déduire la direction de l'axe  $c$  de la structure  $L1_0$  qui correspond à l'axe de facile aimantation de la NP (figures 3.30A,B, droites jaunes).



**Figure 3.30.** (A) Image HRTEM d'une NP FePt  $L1_0$ . (B) TF calculée pour la zone encadrée en bleu sur la figure (A). La droite jaune correspond à la direction de l'axe  $c$  de facile aimantation. En blanc sont notés les réflexions de sur-structure de la structure  $L1_0$  et en vert les réflexions fondamentales présentes à la fois pour la structure  $L1_0$  et pour la structure CFC.

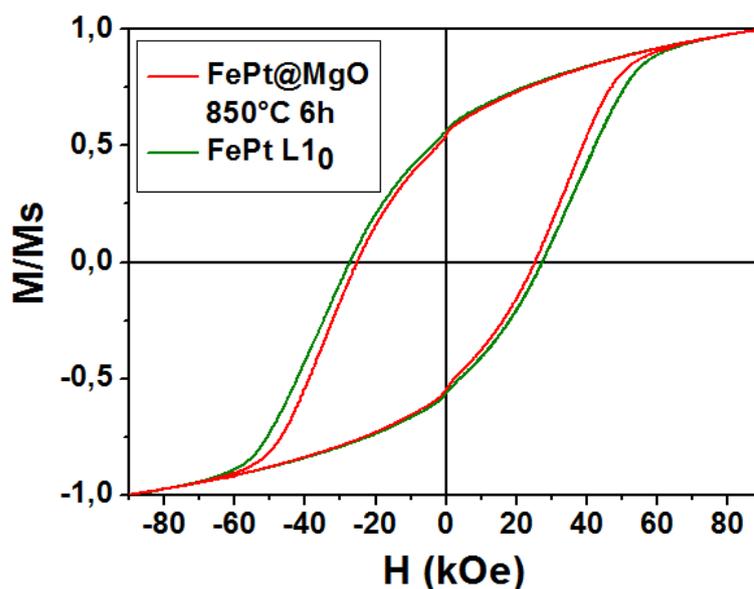
L'étude de la figure 3.30B révèle que la NP considérée est monocristalline car les taches de diffraction calculées correspondent à un seul axe de zone. Cependant une grande partie des NPs étudiées en HRTEM sont polycristallines. Un exemple est donné sur la figure 3.31A, où des segments noirs permettent de délimiter les cristallites présentant des orientations différentes. Cette polycristallinité est confirmée par les taches de diffraction supplémentaires observées sur la TF de toute la NP (figure 3.31B correspondant au cadre rouge de la figure 3.31A), en comparaison de celle d'un seul domaine cristallin (figure 3.31C correspondant au cadre vert de la figure 3.31A).



**Figure 3.31.** (A) Image HRTEM de NPs FePt  $L1_0$ , et les TF correspondantes aux zones (B) rouge et (C) vert. Les traits noirs sur la figure (A) délimitent les différentes cristallites ; les cercles rouges sur la figure (B) indiquent les taches de diffraction supplémentaires les plus lumineuses par rapport à celles présentes sur la figure (C).

**Mesures magnétiques.** Les analyses EDX ont montré que le traitement à l'acide a entraîné une perte en Fe de 5 à 10%at. par rapport à la composition des NPs FePt de départ. Malgré cet appauvrissement en Fe, la forme du cycle d'hystérésis et le champ coercitif varient très peu après déprotection (figure 3.32). Par ailleurs, nous avons mesuré une aimantation à saturation d'environ 45 emu/g, proche des valeurs mesurées précédemment. Ainsi les propriétés magnétiques ne semblent pas être altérées par le traitement à l'acide, malgré la diminution du paramètre chimique après déprotection, passant de  $S_1 \sim 1$  à  $S_1 \sim 0,8$ . Cela est probablement dû au fait que la perte en Fe est principalement localisée en surface des NPs [Alnasser 2013-c]. On peut donc envisager les NPs comme présentant un cœur magnétiquement très dur et très bien ordonné, où le rapport molaire Fe/Pt reste supérieur à 1, et une surface très riche en platine. Un gradient de composition est attendu du cœur jusqu'à l'extrême surface.

Notons qu'il subsiste toujours un léger accident sur le cycle à champ nul car certaines NPs super-paramagnétiques n'ont pas été éliminées lors du procédé de déprotection.



**Figure 3.32.** Comparaison des cycles d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 90 kOe) de NPs FePt@MgO recuites à 850°C 6h sous *forming gas* avant (courbe rouge) et après déprotection à l'acide (courbe verte).

### III.6 Suivi des rendements

Etant donné que la méthode que nous venons de suivre est un procédé multi-étapes, il s'est avéré intéressant d'en estimer le rendement total. Les rendements de chaque étape ont été déterminés grâce au recoupement (i) des mesures de masse à la fin de chaque étape, (ii) des données ATG pour connaître la proportion en ligands, et (iii) des données EDX pour estimer les compositions massiques et molaires. Nous avons estimé que le rendement total du procédé était relativement faible, avec une valeur comprise entre 30 et 40%. Ainsi lorsque 125 mg d'atomes de Fe et de Pt ont été introduits pour la synthèse de NPs FePt, on mesure une masse de 40-50 mg de NPs FePt L10 en fin de procédé. Nous avons remarqué que les plus grosses pertes de matière ont lieu lors de la dernière étape qui consiste à déprotéger les NPs FePt L10 par dissolution de la coquille MgO. Ceci s'explique probablement par des pertes de matière liées à la fois aux purifications et à la manipulation de faibles quantités de matière (environ 150 mg). Afin d'augmenter le rendement total de ce procédé multi-étapes, il conviendrait de déprotéger des lots entiers de plusieurs centaines de mg de NPs FePt@MgO recuites.

### III.7 Conclusion sur l'encapsulation de NPs FePt par une coquille MgO

Voici les principales conclusions que nous pouvons tirer sur l'encapsulation individuelle de NPs FePt de 5-7 nm en taille par une coquille MgO :

- L'enrobage par MgO a permis de limiter efficacement le frittage lors de recuits à très haute température. En conséquence, des NPs FePt L1<sub>0</sub> individuelles d'une taille moyenne de 10 nm ont été obtenues ;
- Un recuit à 850°C pendant 6h sous *forming gas* a été nécessaire pour faire transiter la plupart des NPs vers la phase FePt L1<sub>0</sub>. Des cycles d'hystérésis très ouverts, avec des champs coercitifs pouvant atteindre des valeurs proches de 30 kOe ont été mesurés. Il subsiste cependant quelques NPs super-paramagnétiques ;
- Nous avons optimisé le protocole de déprotection en fin de procédé, permettant la dissolution quasi-complète de la coquille MgO par un traitement au HCl dans l'éthanol. Même si ce traitement entraîne une perte en Fe de 5 à 10% atomique par rapport à la composition de départ, le comportement magnétique des nano-objets reste quasiment inchangé ;
- Le rendement total du procédé multi-étapes a été estimé à 30-40%. Ce faible rendement est dû aux pertes de matière en particulier lors de l'étape de déprotection.

## IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord développé une nouvelle voie de synthèse de NPs bimétalliques FePt et trimétalliques FePtX ( $X = \text{Ag, Cu, Sn, Sb}$ ) en phase liquide à partir des précurseurs FeNSi,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et  $\text{X}(\text{OAc})_y$  dans des conditions douces ( $150^\circ\text{C}$ , 3 bars  $\text{H}_2$ ). La grande homogénéité chimique des nanoparticules issues de cette synthèse permet d'obtenir des champs coercitifs très élevés après recuit. L'ajout d'additifs a permis d'abaisser la température de mise en ordre de la phase FePt  $L1_0$  de façon significative.

A ce stade de l'étude il y avait toutefois deux limitations à utiliser ces particules dans des assemblages avec comme objectif d'élaborer des *spring magnets*. La taille moyenne des NPs FePt est inférieure à 4 nm, ce qui peut empêcher la mise en ordre de la phase  $L1_0$ , et les NPs FePtX sont très agglomérées, empêchant tout mélange homogène.

Dans ce chapitre nous avons également développé une synthèse de NPs FePt par réduction des acétylacétonates  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  à  $300^\circ\text{C}$  dans un mélange d'OAm et d'AO servant à la fois de solvant, de réducteur et de stabilisant. Cette synthèse, facile à mettre en œuvre, permet de synthétiser des NPs bien stabilisées, relativement monodisperses, d'une taille supérieure à 4 nm et dont le champ coercitif après recuit peut atteindre 15 kOe.

Enfin nous avons pu maîtriser et améliorer le procédé de protection-recuit-déprotection des NPs FePt par encapsulation individuelle dans une coquille MgO. Ce procédé multi-étapes a permis d'obtenir des NPs FePt  $L1_0$  bien stabilisées dans un solvant organique et présentant des champs coercitifs très élevés ( $H_c > 20$  kOe). Ces particules semblaient donc être des candidates idéales pour jouer le rôle de brique de base dans l'élaboration de *spring magnets* dans la partie B.

## Références bibliographiques du chapitre 3

**Alnasser 2013** : *De l'élaboration de nanoparticules ferromagnétiques en alliage FePt à leur organisation médiée par auto-assemblage de copolymères à blocs*, Thèse sous la direction de G.Goglio, Bordeaux 1, 2013.  
a - p. 142 ; b - p.135 ; c – p.141.

**Barmak 2005** : K. Barmak, J. Kim, L. H. Lewis, K. R. Coffey, M. F. Toney, A. J. Kellock, and J.-U. Thiele, "On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L1<sub>0</sub> CoPt (001) and FePt (001) thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033904, 2005.

**Berry 2007** : D. C. Berry and K. Barmak, "Time-temperature-transformation diagrams for the A1 to L1<sub>0</sub> phase transformation in FePt and FeCuPt thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 1, p. 014905, 2007.

**Buschow 1983** : K. H. J. Buschow, J. H. N. van Vucht, P. G. Van Engen, D. B. De Mooij, and A. M. Van Der Kraan, "Structure, magnetic and magneto-optical properties, and 57Fe Mössbauer effect in a new variety of Heusler alloy: PtFeSb," *Phys. Status Solidi A*, vol. 75, no. 2, pp. 617–623, 1983.

**Chen 1996** : J. P. Chen, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis, E. Devlin, and A. Kostikas, "Size-dependent magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fine particles synthesized by coprecipitation," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 13, p. 9288, 1996.

**Christodoulides 2001** : J. A. Christodoulides, P. Farber, M. Dannl, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, V. Skumryev, A. Simopoulos, and D. Weller, "Magnetic, structural and microstructural properties of FePt/M (M=C, BN) granular films," *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 37, no. 4, pp. 1292–1294, 2001.

**Ciuculescu 2007** : D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R.E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, « One-Pot Synthesis of Core-Shell FeRh Nanoparticles », *Chem. Mater.*, 19, 4624-4626, 2007.

**Gibot 2005** : P. Gibot, E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, D. Fiorani, and A. M. Testa, "(Co,Fe)Pt nanoparticles by aqueous route; self-assembling, thermal and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290–291, pp. 555–558, Apr. 2005.

**Harrell 2005** : J. W. Harrell, D. E. Nikles, S. S. Kang, X. C. Sun, Z. Jia, S. Shi, J. Lawson, G. B. Thompson, C. Srivastava, and N. V. Seetala, "Effect of metal additives on L1<sub>0</sub> ordering of chemically synthesized FePt nanoparticles," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 411–416, Aug. 2005.

**Ibrahim 2012** : *Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt*, Thèse sous la direction de G. Viau, INSA Toulouse, 2012

**Kai 2004** : T. Kai, "Magnetic and electronic structures of FePtCu ternary ordered alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, p. 609, 2004.

**Kang 2003** : S. S. Kang, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, "Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt–Ag nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7178, 2003.

**Kim 2009** : J. Kim, C. Rong, J. P. Liu, and S. Sun, "Dispersible Ferromagnetic FePt Nanoparticles," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 906–909, Feb. 2009.

**Klemmer 1995** : T. J. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang and W.A. Soffa, "Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L1<sub>0</sub> ordered FePd ferromagnets," *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 33. No. 10/11, pp. 1793-1805, 1995.

**Lacroix 2009** : L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, M. Respaud, and B. Chaudret, "Iron Nanoparticle Growth in Organic Superstructures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 2, pp. 549–557, Jan. 2009.

**Lacroix 2012** : L.-M. Lacroix, C. Gatel, R. Arenal, C. Garcia, S. Lachaize, T. Blon, B. Warot-Fonrose, E. Snoeck, B. Chaudret, and G. Viau, "Tuning Complex Shapes in Platinum Nanoparticles: From Cubic Dendrites to Fivefold Stars," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 19, pp. 4690–4694, May 2012.

- Liu 2014** : F. Liu, J. Zhu, W. Yang, Y. Dong, Y. Hou, C. Zhang, H. Yin, and S. Sun, "Building Nanocomposite Magnets by Coating a Hard Magnetic Core with a Soft Magnetic Shell," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 8, pp. 2176–2180, Feb. 2014.
- Maeda 2002** : T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, and J. Akiyama, "Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 12, p. 2147, 2002.
- Margeat 2007** : O. Margeat, D. Ciuculescu, P. Lecante, M. Respaud, C. Amiens, and B. Chaudret, "NiFe Nanoparticles: A Soft Magnetic Material?," *Small*, vol. 3, no. 3, pp. 451–458, Mar. 2007.
- Nandwana 2005** : V. Nandwana, K. E. Elkins, and J. P. Liu, "Magnetic hardening in ultrafine FePt nanoparticle assembled films," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 12, pp. 2823–2826, Dec. 2005.
- Nandwana 2007** : V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano, and J. P. Liu, "Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 11, pp. 4185–4189, 2007.
- Rong 2006** : C. -B. Rong, D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Ding, Z. L. Wang, H. Zeng, and J. P. Liu, "Size-Dependent Chemical and Magnetic Ordering in L1<sub>0</sub>-FePt Nanoparticles," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 2984–2988, Nov. 2006.
- Sato 2005** : K. Sato, B. Jeyadevan, and K. Tohji, "Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 289, pp. 1–4, Mar. 2005.
- Stoner 1948** : E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- Sun 2001** : S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, and C. B. Murray, "Compositionally controlled FePt nanoparticle materials," *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 37, no. 4, pp. 1239–1243, 2001.
- Sun 2003-a** : X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, Z. R. Dai, J. Li, and Z. L. Wang, "Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of FePtCu nanoparticle films," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7337, 2003.
- Sun 2003 - b** : S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, and B. D. Terris, "Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 23, pp. 5419–5425, Jun. 2003.
- Tamada 2007** : Y. Tamada, S. Yamamoto, M. Takano, S. Nasu, and T. Ono, "Composition-dependent magnetic properties of FePt nanoparticles synthesized by the SiO<sub>2</sub>-nanoreactor method," *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 12, pp. 4503–4506, Dec. 2007.
- Tanaka 2008** : Y. Tanaka, S. Saita, and S. Maenosono, "Influence of surface ligands on saturation magnetization of FePt nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 9, p. 093117, 2008.
- Van Noort 1984** : H. M. Van Noort, D. B. De Mooij, and K. H. J. Buschow, "Crystal structure, magnetic properties, and 57Fe Mössbauer effect of PtFeSn," *Phys. Status Solidi A*, vol. 86, no. 2, pp. 655–662, 1984.
- Wu 2006** : H. Wu, Y. Yang, and Y. C. Cao, "Synthesis of Colloidal Uranium-Dioxide Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 51, pp. 16522–16523, Dec. 2006.
- Yamamoto 2005** : S. Yamamoto, Y. Morimoto, T. Ono, and M. Takano, "Magnetically superior and easy to handle L1<sub>0</sub>-FePt nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 3, p. 032503, 2005.
- Yan 2005** : Q. Yan, T. Kim, A. Purkayastha, P. G. Ganesan, M. Shima, and G. Ramanath, "Enhanced Chemical Ordering and Coercivity in FePt Alloy Nanoparticles by Sb-Doping," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 18, pp. 2233–2237, Sep. 2005.
- Yarema 2013** : M. Yarema, R. Caputo, and M. V. Kovalenko, "Precision synthesis of colloidal inorganic nanocrystals using metal and metalloids amides," *Nanoscale*, vol. 5, no. 18, p. 8398, 2013.
- Yu 2014** : Y. Yu, W. Yang, X. Sun, W. Zhu, X.-Z. Li, D. J. Sellmyer, and S. Sun, "Monodisperse MPt (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoparticles Prepared from a Facile Oleylamine Reduction of Metal Salts," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2778–2782, May 2014.

# **PARTIE B**

## **ELABORATION ET PROPRIETES DE MATERIAUX MAGNETIQUES NANO-STRUCTURÉS BIPHASIQUES**



# CHAPITRE 4

*Spring magnets :*

**Principes physiques,  
Méthodes de caractérisation magnétique,  
Etat de l'art**



# Sommaire du Chapitre 4

|  |            |
|--|------------|
| <b>I. Les <i>spring magnets</i> – Principes physiques .....</b>                  | <b>143</b> |
| I.1 Principe général .....   | 143        |
| I.2 Couplages d'échange inter-grains et inter-phases .....                       | 144        |
| I.3 Mécanisme de retournement de l'aimantation .....                             | 146        |
| I.4 Taille critique des grains des phases douce et dure .....                    | 148        |
| I.5 Cycles d'hystérésis .....  | 149        |
| <b>II. Caractérisations magnétiques du couplage d'échange inter-phases .....</b> | <b>151</b> |
| II.1 Cycles d'hystérésis en température .....                                    | 151        |
| II.2 Analyses basées sur les aimantations rémanentes.....                        | 152        |
| II.2.1 IRM et DCD.....   | 152        |
| II.2.2 $\delta m$ plots.....   | 154        |
| II.2.3 Courbes de recul : mesures de réversibilité magnétique.....               | 156        |
| II.2.3.1 Ouverture des cycles de recul.....                                      | 158        |
| II.2.3.2 Aimantations récupérables.....  | 159        |
| II.2.3.3 Mesures de susceptibilités magnétiques.....                             | 160        |
| <b>III. Elaboration de <i>spring magnets</i> – Etat de l'art .....</b>           | <b>164</b> |
| III.1 Méthodes physiques .....   | 164        |
| III.2 Méthodes chimiques .....   | 167        |
| III.3 Comparaison des méthodes physiques et des méthodes chimiques .....         | 170        |
| <b>IV. Conclusion .....</b>  | <b>171</b> |
| <b>Références bibliographiques du Chapitre 4 .....</b>                           | <b>172</b> |



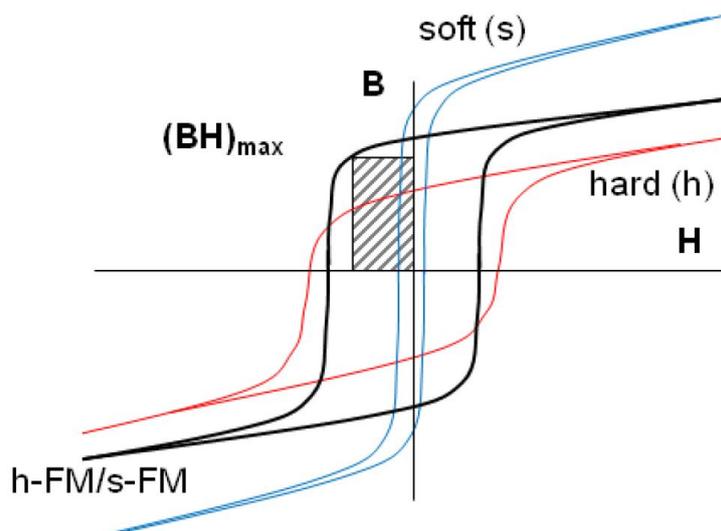
L'objectif de la seconde partie de notre travail a été de produire des matériaux biphasiques avec le comportement d'un *spring magnet* et d'en évaluer les performances magnétiques.

Dans un premier temps, ce chapitre a pour but de décrire les principes physiques régissant ce type de matériau (section I). Les deux sections suivantes sont consacrées aux méthodes de caractérisation permettant de mettre en évidence le comportement de *spring magnet*, et à l'état de l'art sur la production de ces matériaux par voies physique et chimique.

## I. Les *spring magnets* - principes physiques

### I.1. Principe général

Des recherches dans les années 1990, Kneller et Hawig [Kneller 1991] ont proposé de nouvelles voies d'élaboration d'aimants faisant intervenir un couplage d'échange entre une phase dure et une phase douce. La phase dure apporte la haute coercivité et la phase douce, la haute aimantation, assurant un produit énergétique très élevé (figure 4.1). Ces travaux théoriques ont fait suite aux travaux expérimentaux de Coehoorn *et al.* [Coehoorn 1989] qui avaient suggéré la présence d'un couplage d'échange entre une phase dure  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  et une phase douce  $\text{Fe}_3\text{B}$  dans un matériau composite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ .



**Figure 4.1.** Principe général des *spring magnets*, composites de phases dure et douce. (A) Cycles d'hystérésis d'une phase dure seule (courbe rouge), d'une phase douce seule (courbe bleue) et d'un composite dur/doux ; h = *hard*, s = *soft*, FM = *ferromagnetic* [Lewis 2013].

Peu de temps après la publication des travaux de Kneller et Hawig, d'autres modèles théoriques ont prédit des performances magnétiques extrêmement intéressantes qui ont justifié définitivement l'intérêt du concept des *spring magnets* pour l'élaboration de nouveaux aimants. Skomski *et al.* ont calculé un  $(BH)_{\max}$  gigantesque de  $1090 \text{ kJ/m}^3$  pour un composite  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  dont les grains sont alignés, avec une fraction volumique de phase douce aussi élevée que 91% [Skomski 1993]. Notons que cette valeur théorique est bien plus élevée que celles prédites sur les aimants conventionnels (d'un facteur 3 environ), alors que seulement 2% en poids de TR seraient nécessaires. De tels aimants pourraient donc surpasser les familles NdFeB et SmCo en termes de performances.

Aussi, chaque application ayant des demandes spécifiques, les propriétés magnétiques peuvent être modifiées par le choix des deux phases ainsi que de leurs proportions respectives. De façon générale, plus la fraction volumique en phase douce augmente, plus l'aimantation du matériau augmente mais la coercivité s'en trouve affaiblie. Enfin, l'utilisation d'une phase douce bon marché, telle que le fer, permettrait de réduire le coût des aimants à base de TR. Ces matériaux à couplage d'échange inter-phases peuvent donc présenter trois caractéristiques intéressantes pour élaborer de nouveaux aimants :

- (i) Des performances magnétiques et une température de Curie élevées ;
- (ii) Des propriétés magnétiques pouvant être modifiées suivant l'application visée ;
- (iii) Un faible coût.

## I.2 Couplages d'échange inter-grains et inter-phases

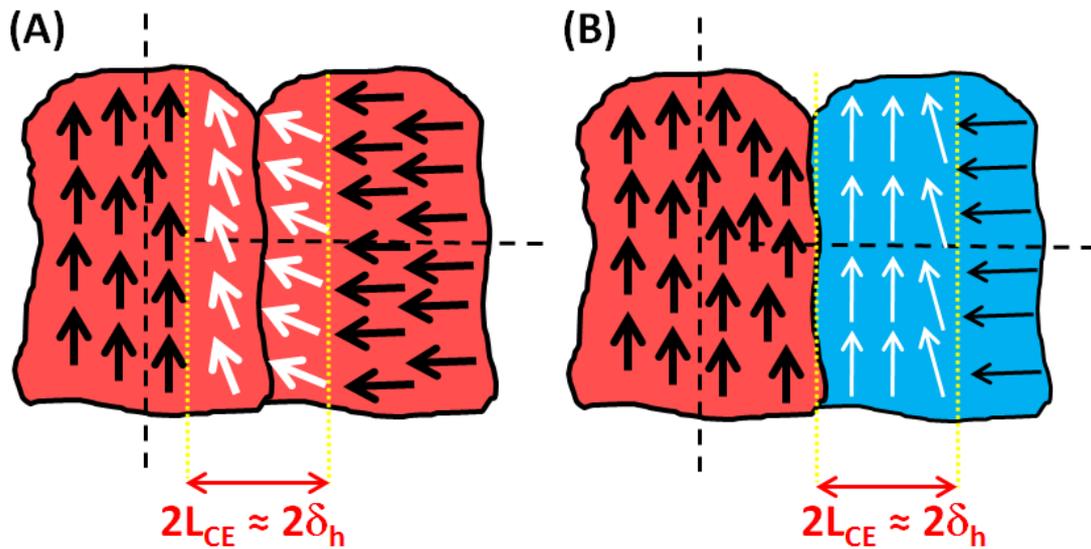
Les paragraphes suivants sont essentiellement inspirés de quatre articles de références suivantes : [Clemente 1988, Kneller 1991, Skomski 1993, Schrefl 1994].

Un couplage d'échange inter-grains (CEIG) peut exister dans les matériaux magnétiques nano-structurés, si les grains qui le constituent sont (i) en contact physique, et (ii) suffisamment petits pour être monodomaines. De même origine que le couplage d'échange entre les atomes dans un matériau ferromagnétique, le CEIG n'a d'influence que sur les moments magnétiques des atomes proches des joints de grains. En effet cette interaction, de longueur caractéristique notée  $L_{CE}$  pour « longueur de couplage d'échange », influe sur les moments magnétiques de grains voisins de part et d'autre des joints de grains.

Cette longueur est de l'ordre de grandeur de la largeur de paroi de domaine magnétique  $\delta$  du matériau. La figure 4.2A schématise une situation où les axes d'anisotropie de deux grains durs voisins pointent dans des directions différentes. La compétition entre les énergies d'échange et d'anisotropie conduit à l'alignement partiel des moments magnétiques de part et d'autre du joint de grains. Il en résulte que la direction des moments magnétiques varie progressivement d'un grain à l'autre, cette distribution peut être vue comme l'existence d'une paroi de domaine même si son origine n'est pas la diminution de l'énergie magnétostatique dans le matériau.

Un couplage d'échange inter-phases (CEIP), cas particulier du CEIG, peut être observé dans un matériau constitué de grains de phases différentes. Si les deux phases sont d'anisotropies magnétiques très différentes comme dans les *spring magnets*, alors le CEIP influera principalement les grains de phase douce sur une distance correspondant à environ deux fois la largeur de paroi de la phase dure (figure 4.2B). Les moments magnétiques qui subissent le CEIP sont dits « couplés » (moments magnétiques en blanc) tandis que ceux qui ne subissent pas le CEIP sont dits « découplés » (moments magnétiques en noir). Un CEIP est « efficace » seulement si tous les moments magnétiques du grain de phase douce sont couplés.

Ces effets de couplage, CEIG ou CEIP, dans les matériaux nano-structurés entraînent généralement des rapports  $M_r/M_s > 0,5$  sur les cycles d'hystérésis, et ce même pour des matériaux isotropes, alors qu'un rapport  $M_r/M_s$  de 0,5 est attendu dans le modèle de Stoner–Wohlfarth (SW) pour des NPs individuelles orientés aléatoirement (CHP1, section I.2). Ce rapport  $M_r/M_s$  est d'autant plus élevé que la taille des grains sera faible, le couplage d'échange inter-grains ou inter-phases influençant une proportion plus importante de moments magnétiques. De tels rapports  $M_r/M_s > 0,5$  observés dans les aimants nano-structurés constitue un avantage réel pour obtenir un  $(BH)_{\max}$  élevé par rapport aux aimants conventionnels isotropes. Cependant, puisque le CEIG tend à dévier les moments de leur axe de facile aimantation, le gain en rémanence lorsque la taille de grain diminue s'accompagne généralement d'une diminution de la coercivité [Shrefl 1994].

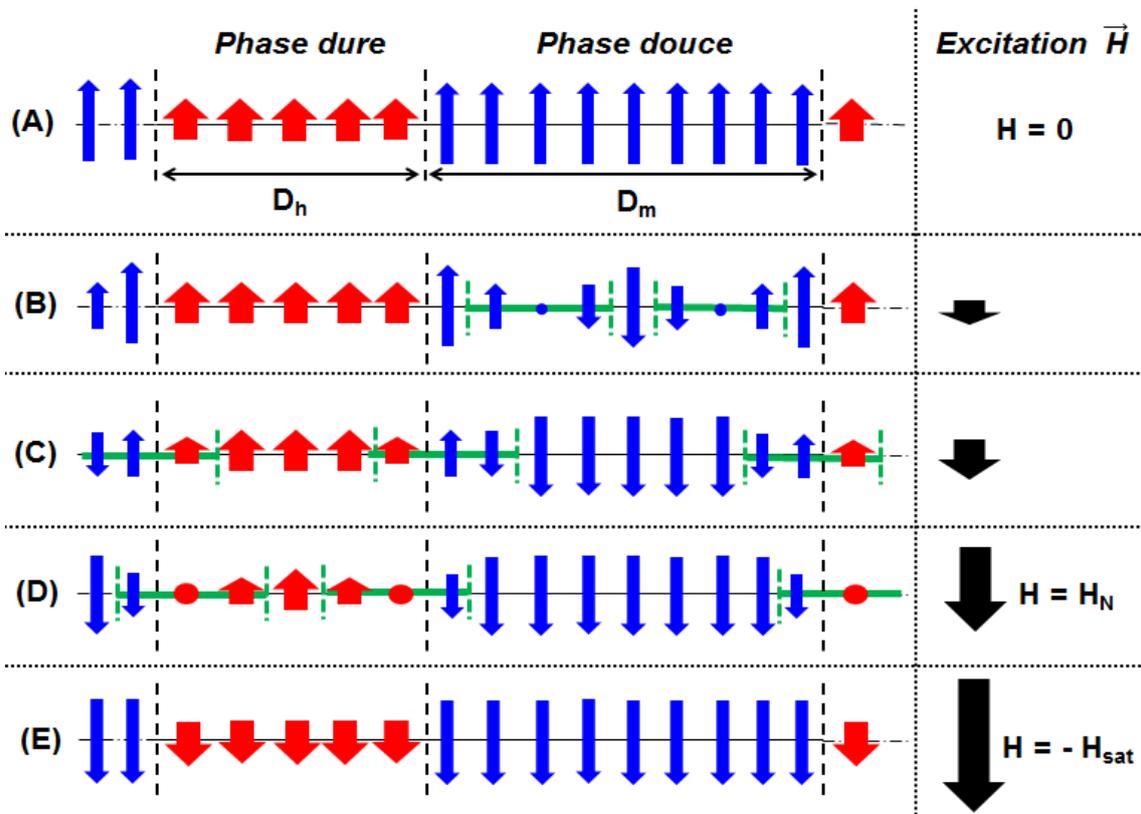


**Figure 4.2.** Représentations schématiques de grains à anisotropie uniaxiale interagissant par un couplage d'échange inter-grains (CEIG) (A) entre grains de la même phase et (B) entre grains de phases différentes (cas particulier du couplage d'échange inter-phases - CEIP). Les régions rouges et bleues correspondent respectivement à des grains de phase dure (forte anisotropie) et des grains de phase douce (faible anisotropie) ; les droites noires en pointillés correspondent aux directions de facile aimantation des grains ; les flèches schématisent la direction des moments magnétiques et leur largeur est proportionnelle à l'anisotropie magnétique ; les flèches blanches correspondent aux moments magnétiques qui subissent le CEIG ou le CEIP contrairement aux flèches noires ; le terme «  $L_{CE}$  » correspond à la longueur de couplage d'échange des grains de phase dure, qui équivaut à la largeur de paroi de domaine  $\delta_h$  de la phase la plus dure.

### I.3 Mécanisme de retournement de l'aimantation

Dans leur article pionnier, Kneller et Hawig ont proposé un modèle analytique simple à 1 dimension pour décrire le retournement de l'aimantation dans les *spring magnets* [Kneller 1991]. Considérons une phase dure représentée par l'indice  $h$  (constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_h$  élevée, aimantation à saturation  $M_{s_h}$  modérée) et une phase douce représentée par l'indice  $m$  ( $K_m \approx 0$ ,  $M_{s_m}$  élevée), toutes deux d'anisotropie uniaxiale de même orientation et interagissant *via* un CEIP positif à leur interface. Un tel système est schématisé sur la figure 4.3, les flèches rouges et bleues représentant les moments magnétiques des phases dure et douce respectivement, leurs longueurs et largeurs matérialisant l'amplitude du moment magnétique et de l'anisotropie associés. Les grains des phases dures et douces ont des tailles respectives  $D_h$  et  $D_m$ .

Considérons qu'à champ nul, les moments magnétiques des deux phases sont alignés suivant une même direction (figure 4.3A). Un champ magnétique d'intensité  $\vec{H}$  est progressivement appliqué dans le sens opposé. A champ faible, les moments magnétiques de la phase dure, qui possède une constante  $K_h$  élevée, ne sont que faiblement influencés. Seuls les moments de la phase douce commencent à se retourner, formant deux parois de domaines (figure 4.3B). Avec l'augmentation de  $\vec{H}$ , ces parois vont progressivement migrer vers les interfaces et leur densité d'énergie  $\gamma_m$  va augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne la densité d'énergie à l'équilibre  $\gamma_{h,0}$  d'une paroi de phase dure. Le renversement des moments magnétiques envahit alors la phase dure (figure 4.3C). Un retournement d'aimantation irréversible est finalement obtenu lorsqu'un champ d'intensité  $H > H_N$  a été appliqué (figure 4.3D),  $H_N$  étant défini comme le champ de nucléation de la phase dure, c'est-à-dire le champ induisant un retournement irréversible des phases douces et dures. Ce champ est inférieur au champ d'anisotropie de la phase dure seule  $H_{Ah} = 2K_h/Ms_h$  mais demeure du même ordre de grandeur. Pour un champ suffisamment fort, le système se retrouve finalement aligné en sens opposé (figure 4.3E).



**Figure 4.3.** Représentation schématique du retournement des moments magnétiques de la phase dure (flèches rouges) et de la phase douce (flèches bleues) dans un *spring magnet* à une dimension, sous l'application progressive d'un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$  (flèches noires) opposé aux moments magnétiques. Les traits verts correspondent aux parois de domaines créées lors de l'application de  $\vec{H}$ . Figure inspirée de [Kneller 1991].

## I.4 Taille critique des grains des phases douce et dure

Le retournement de l'aimantation étant initié dans la phase douce avant de se propager par déplacement de parois à l'ensemble du matériau, il est crucial de contrôler la taille des grains doux. En effet, pour (i) obtenir un CEIP efficace et (ii) conserver une anisotropie magnétique élevée, la taille des grains de la phase douce  $D_m$  ne doit pas excéder une taille critique  $D_{mc}$  donnée par l'équation [Kneller 1991] :

$$D_{mc} \approx 2\pi \sqrt{\frac{A_m}{K_h}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

où  $A_m$  est la constante d'énergie d'échange de la phase douce alors que  $K_h$  est la constante d'anisotropie magnétocristalline de la phase dure. Dans la plupart des articles postérieurs à celui de Kneller et Hawig, la taille critique  $D_{mc}$  est généralement estimée comme le double de la largeur de paroi de domaine  $\delta_h$  de la phase dure [Shrefl 1993, Skomski 2009] :

$$D_{mc} \approx 2\delta_h = 2\pi \sqrt{\frac{A_h}{K_h}} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

ce qui se justifie par le fait que  $A_m$  et  $A_h$  dans les équations 4.1 et 4.2 respectivement sont du même ordre de grandeur.  $D_{mc}$  est de l'ordre de 4 à 10 nm suivant la phase dure considérée. Dans notre étude où la phase dure correspond à une phase FePt  $L1_0$ ,  $D_{mc}$  est de l'ordre de 8 nm (Annexe 3). Notons cependant que cette taille critique a été estimée par des calculs théoriques et numériques en prenant les caractéristiques du matériau massif, alors que les matériaux réels présentent généralement des constantes  $K_h$  moins élevées [Balasubramanian 2014]. Il s'ensuit qu'en pratique,  $D_{mc}$  devrait être plus grande que celle déduite de l'équation 4.2.

Skomski *et al.* ont également montré qu'en remplaçant la phase douce par une phase semi-dure, de constante d'anisotropie  $K_{sh}$  non négligeable devant  $K_h$ , la taille critique  $D_{shc}$  des grains de phase semi-dure s'écrit [Skomski 2009] :

$$D_{shc} \approx 2\pi \sqrt{\frac{A_h}{K_h - K_{sh}}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Pour une même phase dure, les *spring magnets* dur/semi-dur peuvent donc présenter une taille limite de grains  $D_{shc} > D_{mc}$  en comparaison des *spring magnets* dur/doux.

La taille des grains de phase dure, quant à elle, n'influe pas sur l'efficacité du CEIP tant que les grains restent ferromagnétiques. Mais dans le but d'atteindre des fractions volumiques en phase douce élevées, les grains durs doivent également être de taille nanométrique.

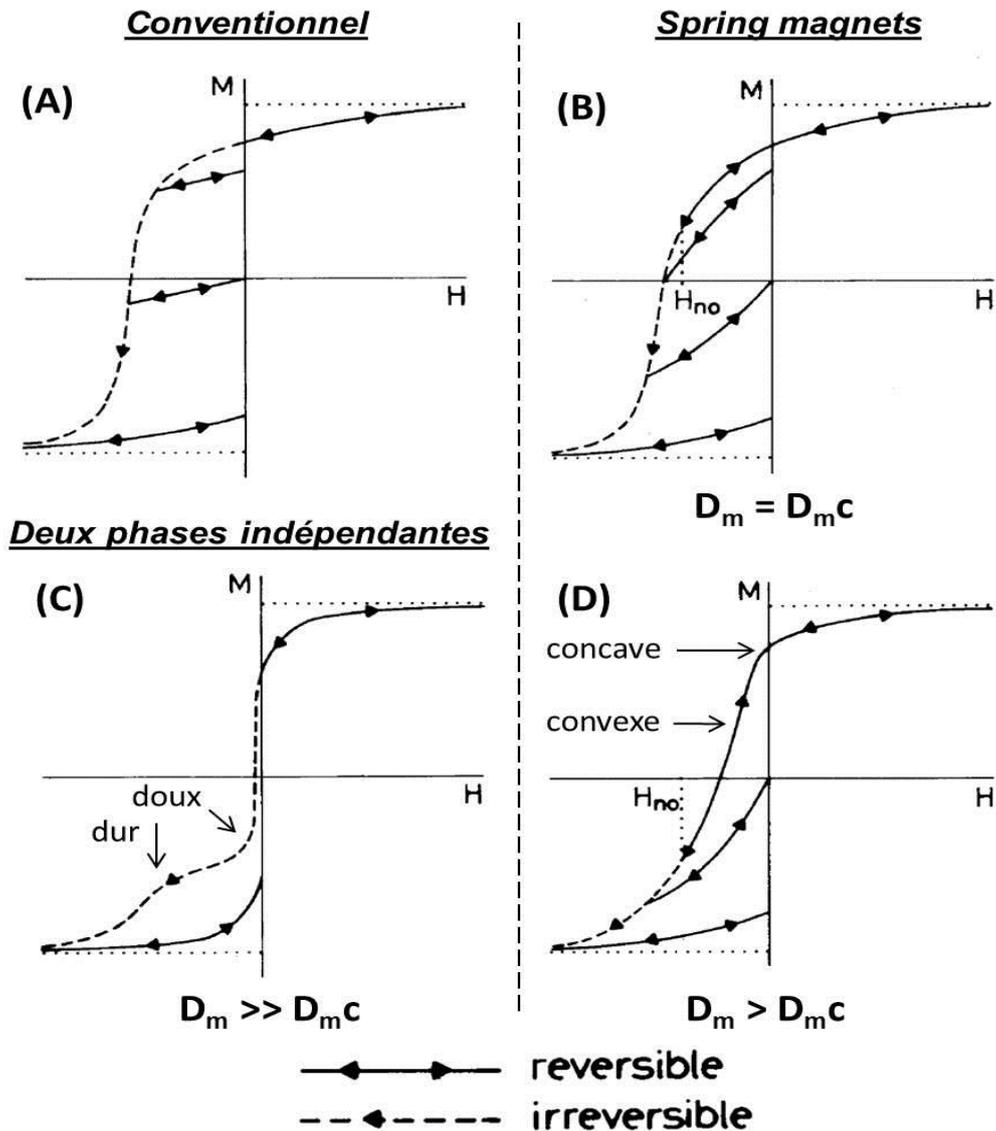
## I.5 Cycles d'hystérésis

Dans le cas d'un *spring magnet* idéal, où  $D_m = D_{mc}$ , Kneller et Hawig prévoient une courbe d'aimantation  $M=f(H)$  avec un cycle d'hystérésis très similaire à celle d'un aimant conventionnel (figure 4.4A,B). La différence essentielle réside dans la réversibilité magnétique du matériau : contrairement à un aimant conventionnel pour lequel la désaimantation est purement irréversible, un *spring magnet* présente une courbe de désaimantation réversible pour des champs appliqués inférieurs à  $H_N$ . En effet, même si les moments doux sont presque tous renversés pour  $H \approx H_N$ , le couplage d'échange avec les moments durs leur permet de revenir dans leur direction initiale lorsque le champ est coupé. Cela revient à passer de la configuration de la figure 4.3C ( $H < H_N$ ) à celle de la figure 4.3A. Cette « force de rappel » ou cet « effet-ressort » qui est à l'origine de la haute réversibilité magnétique de ces matériaux, a donné son nom aux *spring magnets*, par analogie aux mouvements élastiques des ressorts mécaniques.

En revanche, s'il n'existe pas de couplage d'échange entre les deux phases, une courbe  $M=f(H)$  en deux étapes est obtenue, chacune étant caractéristique des phases composant le matériau (figure 4.4C). Un tel système peut être obtenu si le contact physique entre les deux phases n'est pas suffisant et/ou si la taille des grains de phase douce est très supérieure à la taille critique ( $D_m \gg D_{mc}$ ), les moments situés au centre du grain doux n'étant alors plus couplés efficacement avec les moments durs. Le retournement des moments doux non couplés devient alors irréversible, supprimant ainsi tout effet-ressort. Cette situation est à éviter car le champ coercitif et le  $(BH)_{max}$  du matériau s'effondrent.

Une configuration intermédiaire où  $D_m$  reste supérieur à  $D_{mc}$  tout en conservant un couplage d'échange efficace est représentée sur la figure 4.4D. Dans ce cas, le changement de concavité de la courbe de désaimantation se trouve proche du champ coercitif contrairement au cas de la figure 4.4B où ce changement de concavité intervient après  $H_c$ . La rectangularité est visiblement plus faible que dans le cas de la figure 4.4B.

Tout l'enjeu des *spring magnets* consiste donc à se retrouver dans la situation de la figure 4.4B tout en ayant incorporé la fraction volumique de phase douce la plus élevée possible pour utiliser au maximum l'ouverture du cycle d'aimantation, et ainsi obtenir un produit énergétique maximal élevé. Cela doit passer par une répartition homogène des deux types de grains nanométriques dans le matériau.



**Figure 4.4.** Représentations schématiques des courbes  $M=f(H)$  (A) d'un aimant conventionnel, (B) d'un *spring magnet* idéal pour lequel  $D_m = D_m c$ , (C) d'un matériau avec deux phases découplées pour lequel  $D_m \gg D_m c$ , (D) d'un *spring magnet* intermédiaire aux situations (B) et (C) pour lequel  $D_m > D_m c$  tout en conservant un CEIP efficace.  $H_{no}$  désigne le champ de nucléation. Figure adaptée de [Kneller 1991].

## II. Caractérisations magnétiques du couplage d'échange inter-phases

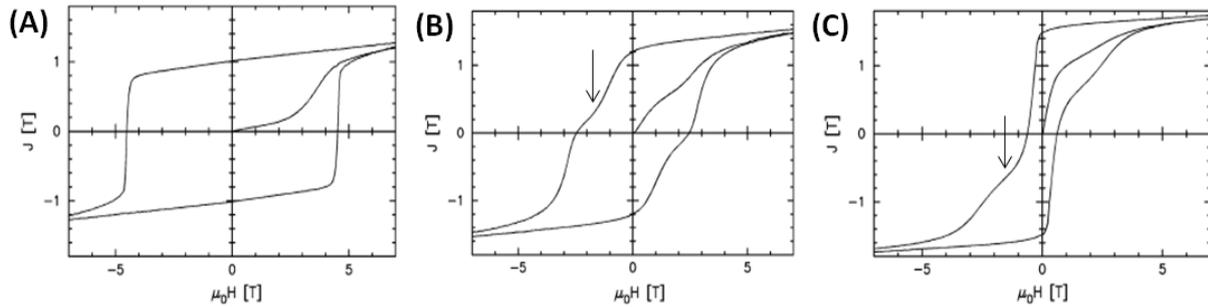
Les paragraphes suivants ont pour but de décrire les méthodes de caractérisations magnétiques reportées dans la littérature et que nous avons nous-mêmes employées au chapitre 5 pour mettre en évidence la présence d'un CEIG en général et plus particulièrement d'un CEIP, spécifique aux *spring magnets*.

### II.1 Cycles d'hystérésis en température

**Mesure à température ambiante.** Comme nous venons de le voir, un moyen très simple pour suggérer la présence d'un CEIP efficace consiste à tracer la courbe  $M=f(H)$  à température ambiante. Un matériau biphasique est totalement couplé si son cycle d'aimantation est similaire à celui d'une monophasé dure, c'est-à-dire ne présentant qu'une étape dans la courbe de désaimantation.

A la forme du cycle peut s'ajouter un rapport  $M_r/M_s > 0,5$ . En effet, une telle valeur peut être la conséquence d'un couplage d'échange (CEIP ou CEIG). Ainsi dans la partie A, les rapports  $M_r/M_s$  étaient systématiquement supérieurs à 0,5 pour les NPs FePt recuites à 650°C grâce au CEIG (CHP3, section II.4.2.2), tandis que les rapports  $M_r/M_s$  étaient proches de 0,5 pour les NBs Co non-alignés (CHP2, section III.2) et les NPs FePt  $L1_0$  individuelles qui n'interagissaient que par des interactions dipolaires (CHP3, section III.5).

**Mesures à basses températures.** Même si très peu d'articles y font référence, il est possible de mettre en évidence un CEIP avec de simples mesures de cycles d'hystérésis à basse température [Goll 1998, Liu 2000, Li 2013]. En effet, lorsque la température diminue, la constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_h$  de la phase dure tend à fortement augmenter. D'après l'équation 4.2, cela conduit à la diminution de la taille critique des grains de phase douce  $D_{mc}$  :  $D_{mc}(\text{basse température}) < D_{mc}(\text{haute température})$ . Bien qu'inchangée, la taille des grains doux peut alors devenir très supérieure à  $D_{mc}(\text{basse température})$ , conduisant au découplage d'un volume important de phase douce. Le cycle d'hystérésis présentera dans ce cas un épaulement dans le second quadrant (flèche sur la figure 4.5B) ou dans le troisième quadrant (flèche sur la figure 4.5C) suivant la proportion de phase douce découplée.



**Figure 4.5.** Cycles d'hystérésis à 50K (A) de  $\text{Pr}_{12}\text{Fe}_{82}\text{B}_6$  pur, (B) de  $\text{Pr}_8\text{Fe}_{87}\text{B}_5$  avec 30.4% de Fe, et (C) de  $\text{Pr}_6\text{Fe}_{90}\text{B}_4$  avec 46.9% de Fe (Pr = Praseodymium) [Goll 1998]. Dans les figures (B) et (C), les flèches indiquent la présence d'un « accident » dans le cycle d'hystérésis des nano-composites à basse température.

Par conséquent, un *spring magnet* présentera une seule étape dans la courbe  $M=f(H)$  à température ambiante et possiblement deux étapes à basse température.

## II.2 Analyses basées sur les aimantations rémanentes

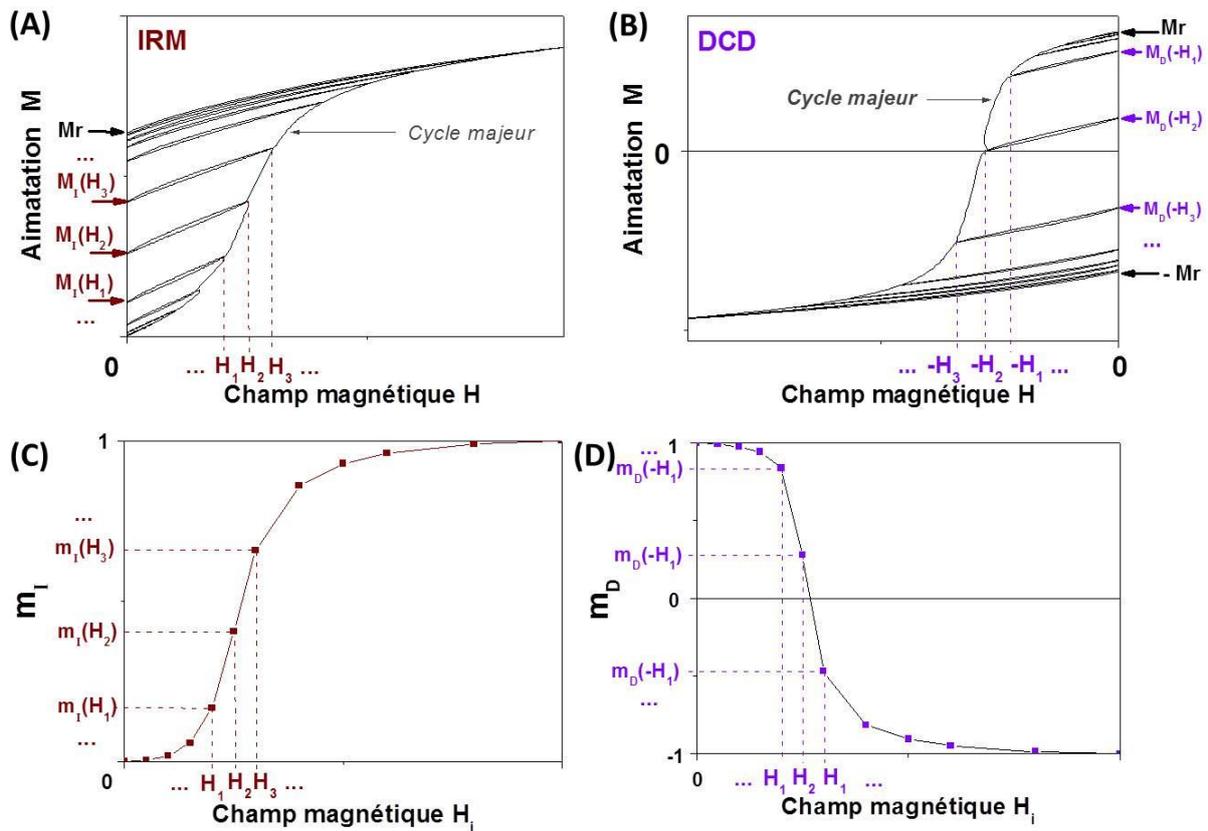
### II.2.1 IRM et DCD

Différentes aimantations rémanentes peuvent être mesurées sur les courbes d'aimantation  $M=f(H)$ . Deux sont particulièrement utiles pour caractériser les interactions au sein d'un matériau ferromagnétique :

(i) l'aimantation rémanente isotherme (IRM pour Isothermal Remanent Magnetization), mesurée dans le premier quadrant d'un cycle d'hystérésis (figure 4.6A). Après avoir appliqué puis relâché un champ magnétique d'intensité  $H_i$ , on mesure l'aimantation rémanente associée  $M_I(H_i)$ . Cette procédure est répétée avec des  $H_i$  croissants jusqu'à la saturation  $M_s$ , conduisant à l'aimantation rémanente à saturation associée  $M_r$  ;

(ii) l'aimantation rémanente mesurée à partir de la courbe de désaimantation par mesure continue (DCD pour *DC Demagnetization*) dans les deuxième et troisième quadrants d'un cycle d'hystérésis (figure 4.6B). Ici l'aimantation débute à la valeur  $M=M_r$  suite au processus d'aimantation du matériau lors de l'IRM. Des champs  $-H_i$ , de sens opposé par rapport à l'IRM, sont appliqués pour désaimanter progressivement le matériau jusqu'à saturation à  $-M_s$ . Les aimantations rémanentes intermédiaires sont notées  $M_D(-H_i)$ .

Pour simplifier la rédaction, les tracés des figures 4.6A et 4.6B seront respectivement appelés « mesures IRM » et « mesures DCD ». La « courbe IRM » correspond à la variation de l'aimantation rémanente réduite  $m_I(H_i) = M_I(H_i)/M_r$  en fonction de  $H_i$ , avec des valeurs comprises entre 0 et 1 (figure 4.6C). La « courbe DCD » correspond à la variation de l'aimantation rémanente réduite  $m_D(-H_i) = M_D(-H_i)/M_r$  en fonction de la valeur absolue de  $-H_i$ , avec des valeurs comprises entre 1 et -1 (figure 4.6D). Les deux courbes  $m_I(H_i)=f(H_i)$  et  $m_D(-H_i)=f(H_i)$  sont donc immédiatement comparables.



**Figure 4.6.** Principes des mesures (A) IRM dans le premier quadrant et (B) DCD dans les second et troisième quadrants d'un cycle d'hystérésis. (C) Courbe IRM et (D) Courbe DCD avec les aimantations rémanentes réduites  $m_I(H_i) = M_I(H_i)/M_r$  et  $m_D(-H_i)=M_D(-H_i)/M_r$ , respectivement, tracées en fonction de  $H_i$ .

## II.2.2 $\delta m$ plots

Très utilisés dans la littérature, les  $\delta m$  plots permettent de caractériser les interactions magnétiques pour déterminer qui, du couplage d'échange ou des interactions dipolaires, prédomine dans le matériau. Pour cela on compare les aimantations rémanentes du matériau obtenues à partir des mesures IRM et DCD avec celles attendues dans le cadre du modèle idéal de Stoner-Wohlfarth (SW) [Stoner 1948].

Pour des NPs de type SW, Kelly *et al.* ont proposé l'équation suivante pour rendre compte de la présence d'interactions magnétiques [Kelly 1989] :

$$\delta m(H_i) = m_D(-H_i) - [1 - 2m_I(H_i)] = (m_D(-H_i) - 1) + 2m_I(H_i) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

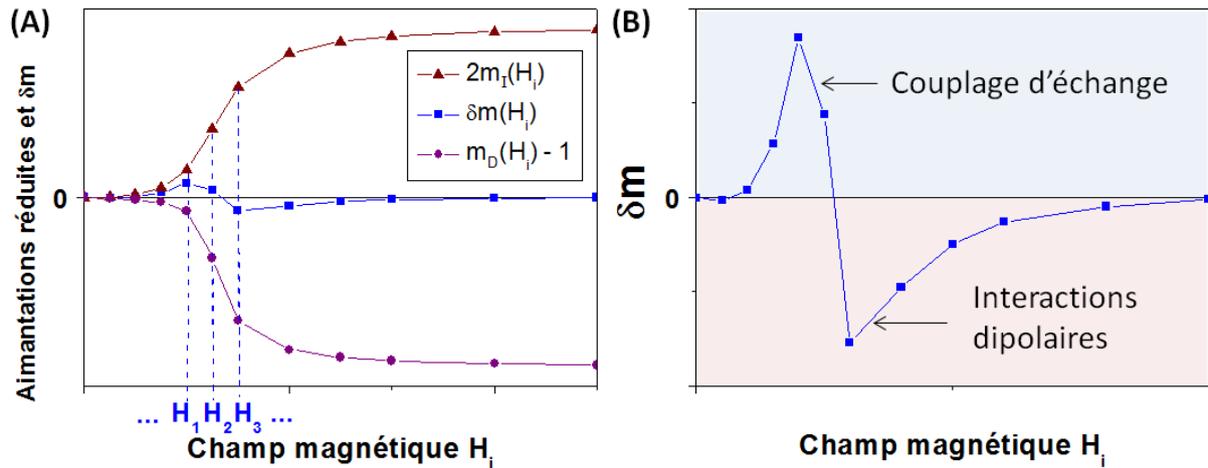
où le facteur 2 permet de normaliser les mesures IRM qui sont effectuées sur un seul quadrant du cycle d'hystérésis contrairement aux mesures DCD, effectuées sur deux quadrants. La soustraction de 1 à  $m_D$  s'explique par le fait que les valeurs de  $m_D$  débutent à 1 alors que celles de  $m_I$  débutent à 0.

$\delta m$  est donc une comparaison entre les processus d'aimantation et de désaimantation. L'interprétation physique de  $\delta m$  donnée par Kelly *et al.* est la suivante :

- $\delta m > 0 \rightarrow$  le matériau a plus de facilité à s'aimanter qu'à se désaimanter ;
- $\delta m < 0 \rightarrow$  le matériau a plus de facilité à se désaimanter qu'à s'aimanter ;
- $\delta m = 0 \rightarrow$  les interactions magnétisantes et démagnétisantes se neutralisent.

On peut tracer le  $\delta m$  plot en représentant les valeurs de  $\delta m(H_i)$  en fonction de  $H_i$ . La construction du  $\delta m$  plot typique d'un matériau à CEIG à partir des courbes  $2m_I(H_i)=f(H_i)$  et  $(m_D(H_i) - 1)=f(H_i)$  est montrée sur la figure 4.7A. Le  $\delta m$  plot seul est tracé sur la figure 4.7B.

Il est généralement admis que des  $\delta m(H_i)$  positifs à champ faible (autour de la valeur du champ coercitif) mettent en évidence la présence d'un CEIG, alors que des  $\delta m$  négatifs sur toute la plage de champs sont le signe de la prédominance des interactions dipolaires au sein du matériau [Kelly 1989, Panagiotopoulos 1996, Zeng 2002-a].



**Figure 4.7.** (A) Tracé du  $\delta m$  plot et des courbes  $2m_I(H_i)$  et  $(m_D(H_i)-1)=f(H_i)$  déduites des mesures IRM et DCD d'un matériau à CEIG. (B) Tracé du  $\delta m$  plot seul ; les zones colorées représentent la prédominance du couplage d'échange (bleu) ou des interactions dipolaires (rose).

Notons qu'il existe des limites strictes à l'utilisation des  $\delta m$  plots. En effet toutes les interprétations précédentes ne sont valides que si le matériau étudié vérifie un certain nombre de critères :

- Le modèle de SW doit pouvoir être appliqué sur les grains du matériau si on les isole les uns des autres. Autrement dit les grains doivent impérativement être monodomaines, d'anisotropie uniaxiale et avoir une rotation cohérente des moments magnétiques [Geshev J 1999, Harres 2013] ;
- Le matériau doit être dans un état totalement désaimanté avant les mesures, puis totalement saturé à la fin des mesures IRM [Wang 2003]. De plus Thamm *et al.* ont montré que l'histoire magnétique de l'échantillon (poudre brute non aimantée ou ayant subi une désaimantation AC) a une grande influence sur les valeurs de  $m_I(H_i)$  et donc de  $\delta m(H_i)$  [Thamm 1998]. Il convient donc de comparer des échantillons totalement désaimantés ayant la même histoire magnétique.

### II.2.3 Courbes de recul : mesures de réversibilité magnétique

Les paragraphes suivants sont essentiellement inspirés des articles suivants : [Feutrill 1996, Cammarano 1996, Emura 2000, Harland 2004, Rong 2007, Zheng 2008].

L'étude des courbes de recul permet de rendre compte de la réversibilité magnétique d'un matériau, c'est-à-dire de la facilité avec laquelle les moments magnétiques reviennent dans leur position initiale après l'application et le relâchement d'un champ magnétique. Dans des grains monodomaines, le processus de variation réversible de l'aimantation est généralement associé à la rotation des moments magnétiques, c'est-à-dire lorsque la direction des moments forme avec l'axe de facile aimantation un angle  $\theta$  faible ( $< 90^\circ$  pour une anisotropie uniaxiale). Le processus de variation irréversible de l'aimantation est quant à lui associé au retournement des moments, c'est-à-dire lorsque la direction des moments forme avec l'axe facile un angle  $\theta$  plus important ( $> 90^\circ$  pour une anisotropie uniaxiale). Notons que le cas des *spring magnets* est particulier car le CEIP permet de rendre réversible le retournement des moments de la phase douce grâce à la « force de rappel » exercée par les moments durs.

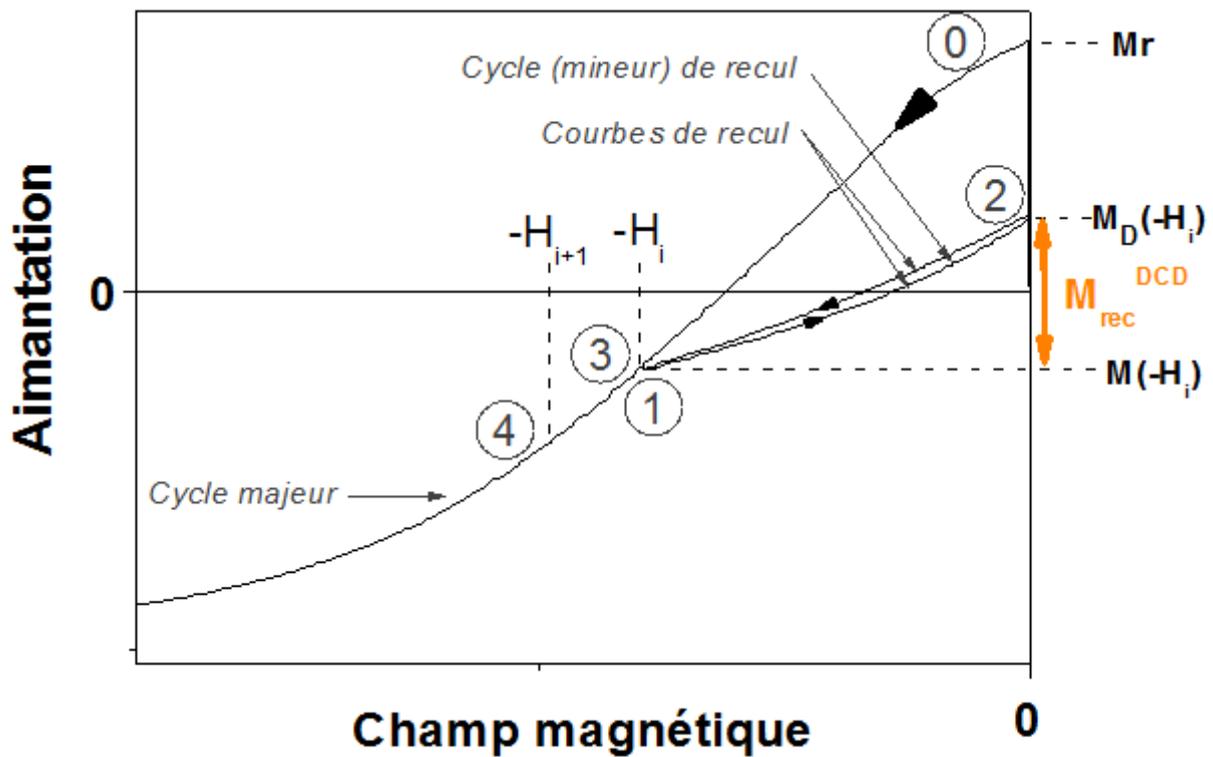
Les courbes de recul d'un matériau sont généralement obtenues avec les mesures DCD après avoir saturé l'échantillon. Mais contrairement aux  *$\delta m$  plots* pour lesquels on ne mesure que les aimantations rémanentes intermédiaires, on s'intéresse ici aux comportements magnétiques entre la courbe de désaimantation et le champ nul.

Sur la figure 4.8 est schématisée la procédure que nous avons suivie pour mesurer les courbes de recul à partir d'un champ  $-H_i$  :

- L'échantillon est préalablement saturé dans les champs positifs avant d'appliquer un champ opposé pour mesurer la courbe de désaimantation. C'est le point (0) sur la figure 4.8 ;
- On augmente progressivement le champ jusqu'à atteindre  $-H_i$ , correspondant au point (1) ;
- Un délai de 20 secondes est respecté afin de rendre négligeables les effets de viscosité magnétique, correspondant à la variation spontanée de l'aimantation due aux effets thermiques ;
- Le champ est progressivement ramené à 0, l'aimantation suit alors une courbe partant de  $M(-H_i)$  pour arriver à  $M_D(-H_i)$  sur l'axe des ordonnées, au point (2) ;

- Le champ est de nouveau appliqué, jusqu'à  $-H_{i+1}$ . L'aimantation passe par le point (3) puis atteint le point (4) ;
- La séquence est ensuite répétée à partir du point (4).

Les deux courbes qui décrivent la variation de l'aimantation entre  $-H_i$  et  $H=0$  (points (1)→(2) puis (2)→(3) sur la figure 4.8) sont appelées courbes de recul (*recoil curves*). Les courbes de recul sont étudiées pour différents champs, comme représentées sur la figure 4.6B.



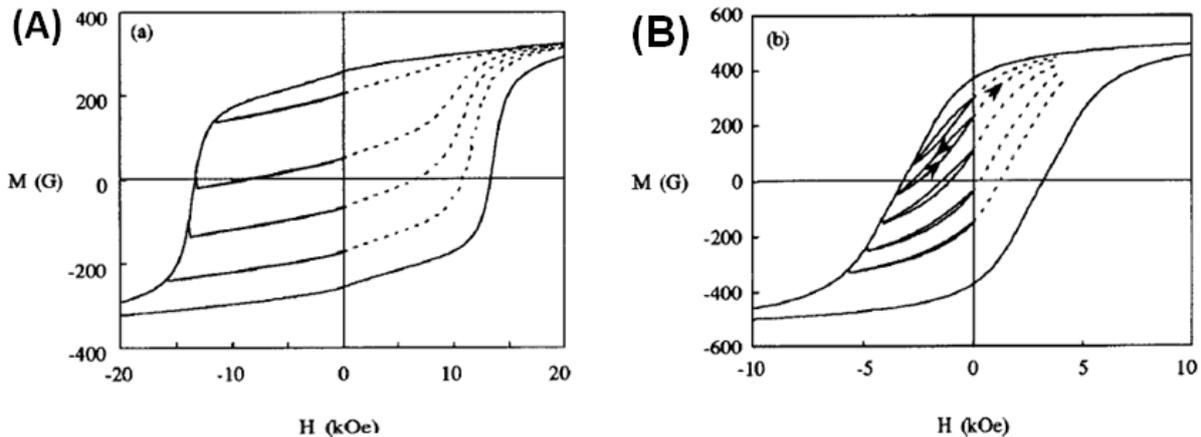
**Figure 4.8.** Représentation schématique de la courbe de désaimantation, d'un cycle de recul délimité par les deux courbes de recul et de la mesure de l'aimantation récupérable  $M_{rec}$  à partir des mesures DCD.

### II.2.3.1 Ouverture des cycles de recul

Si les courbes de recul entre  $-H_i$  et  $H=0$ , (points (1)→(2) et (2)→(3) sur la figure 4.8) ne se superposent pas totalement, elles délimitent un cycle mineur appelé cycle de recul (*recoil loop*) à l'intérieur du cycle d'hystérésis majeur. La variation de l'aimantation le long des courbes de recul n'est alors pas strictement réversible, même si celles-ci s'initient et se terminent aux mêmes points. En effet une contribution irréversible est présente [Cammarano 1996].

Tandis que les cycles de recul des aimants conventionnels à base de terres rares sont fermés (figure 4.9A), ceux des matériaux nano-structurés sont généralement ouverts, qu'il s'agisse de monophasés ou de composites biphasés (figure 4.9B). Bien que le mécanisme physique qui régit ces cycles de recul n'est pas encore totalement compris dans les matériaux nano-structurés, un certain nombre de travaux ont reporté que l'ouverture de ces cycles mineurs dans les *spring magnets* augmente avec la proportion en phase douce.

Comme l'ouverture des cycles de recul dépend de la vitesse de balayage en champ, nous avons fixé le balayage en champ à 100 Oe/s pour toutes les mesures expérimentales du chapitre 5, de façon à pouvoir comparer les courbes de recul des différents matériaux étudiés.



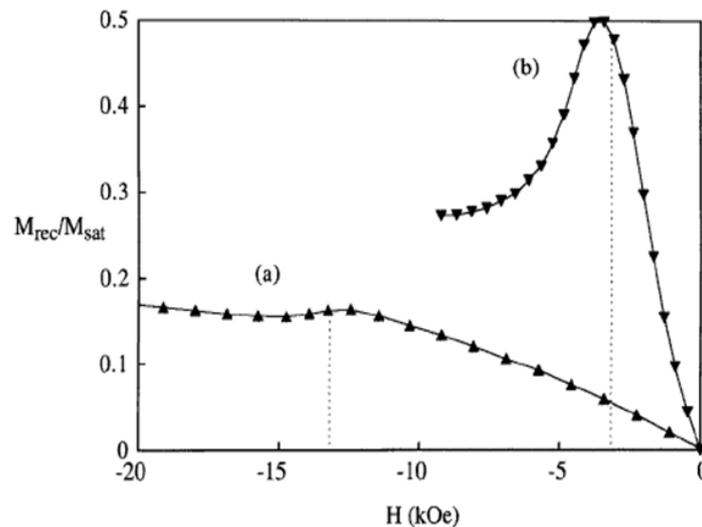
**Figure 4.9.** Cycles d'hystérésis et cycles de recul des mesures DCD (courbes pleines) (A) pour une monophasé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2$  et (B) pour un nanocomposite  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2/\text{Fe}$  (40% vol. Fe) [Feutrill 1996].

### II.2.3.2 Aimantations récupérables

Il est possible de mettre en évidence un CEIP en étudiant la variation de l'« aimantation récupérable », notée  $M_{\text{rec}}$ , en fonction du champ.  $M_{\text{rec}}$  correspond à la différence de valeurs entre  $M(-H_i)$  et  $M_D(-H_i)$  aux extrémités des courbes de recul (points (1) et (2) respectivement sur la figure 4.8). Il s'agit de l'aimantation « rétablie » le long des courbes de recul lorsque le champ magnétique passe de  $-H_i$  à 0.

Lorsque l'on trace les différentes valeurs de  $M_{\text{rec}}$  en fonction de  $-H_i$  pour une monophasé dure, une augmentation continue est observée (figure 4.10, courbe (a) issue des cycles figure 4.9A). Cette augmentation est due à la rotation réversible des moments car il existe une certaine distribution des axes d'anisotropie. L'amplitude de  $M_{\text{rec}}$  est toutefois modérée et présente un léger maximum à proximité du champ coercitif.

En revanche pour les *spring magnets* (figure 4.10, courbe (b) issue des cycles de la figure 4.9B), l'aimantation récupérable présente un maximum prononcé pour un champ proche du champ coercitif. Cela est dû au caractère réversible du retournement des moments magnétiques de la phase douce grâce à l'effet ressort. Par conséquent, un recouvrement très élevé de l'aimantation peut être mesuré.



**Figure 4.10.** Aimantation récupérable réduite  $M_{\text{rec}}/M_s$  en fonction du champ appliqué pour (a) une monophasé  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2$  et pour (b) un nanocomposite  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{Ga}_3\text{C}_2/\text{Fe}$  (40% vol. Fe). Les lignes verticales en pointillés correspondent aux positions des champs coercitifs respectifs des matériaux sur l'axe des abscisses [Feutrill 1996].

Dans notre étude, nous avons comparé les aimantations récupérables des différents matériaux en les normalisant par les aimantations rémanentes respectives après saturation :

$$m_{\text{rec}}(-H_i) = \frac{M_{\text{rec}}(-H_i)}{M_r} = \frac{M_D(-H_i) - M(-H_i)}{M_r} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

De cette façon, les variations de l'aimantation récupérable ont pu être directement comparées entre des matériaux qui présentaient différentes valeurs de  $M_r$ .

*NB* : Il a été montré que l'aimantation récupérable pouvait aussi être mesurée à partir des mesures IRM [Bueno-Baques 2004, Dospial 2012]. Nous avons également pu le vérifier sur nos échantillons. Mais contrairement aux mesures IRM, la procédure DCD a l'avantage pratique de permettre de nouvelles mesures sur un échantillon qui avait déjà été saturé. De plus, les valeurs des aimantations ne dépendent pas de la façon dont l'échantillon a été préparé [Thamm 1998]. Dans la suite de notre étude, nous avons donc privilégié les mesures de  $m_{\text{rec}}$  uniquement déduites des mesures DCD.

### **II.2.3.3 Mesures de susceptibilités magnétiques**

La mesure des pentes des courbes de recul est un autre moyen de mettre en évidence la présence d'un CEIP. En effet, grâce à l'effet ressort, celles-ci sont beaucoup plus fortes pour les *spring magnets* que pour les aimants conventionnels (figure 4.9). Ces pentes étant homogènes à une aimantation divisée par un champ, elles peuvent être associées à des susceptibilités magnétiques  $\chi(H) = dM/dH$ .

**Susceptibilité récupérable  $\chi_{\text{rec}}$ .** La susceptibilité récupérable est déterminée comme la pente moyenne des courbes de recul (figure 4.11, droite bleue) et elle est simplement obtenue à partir de  $M_{\text{rec}}$  par :

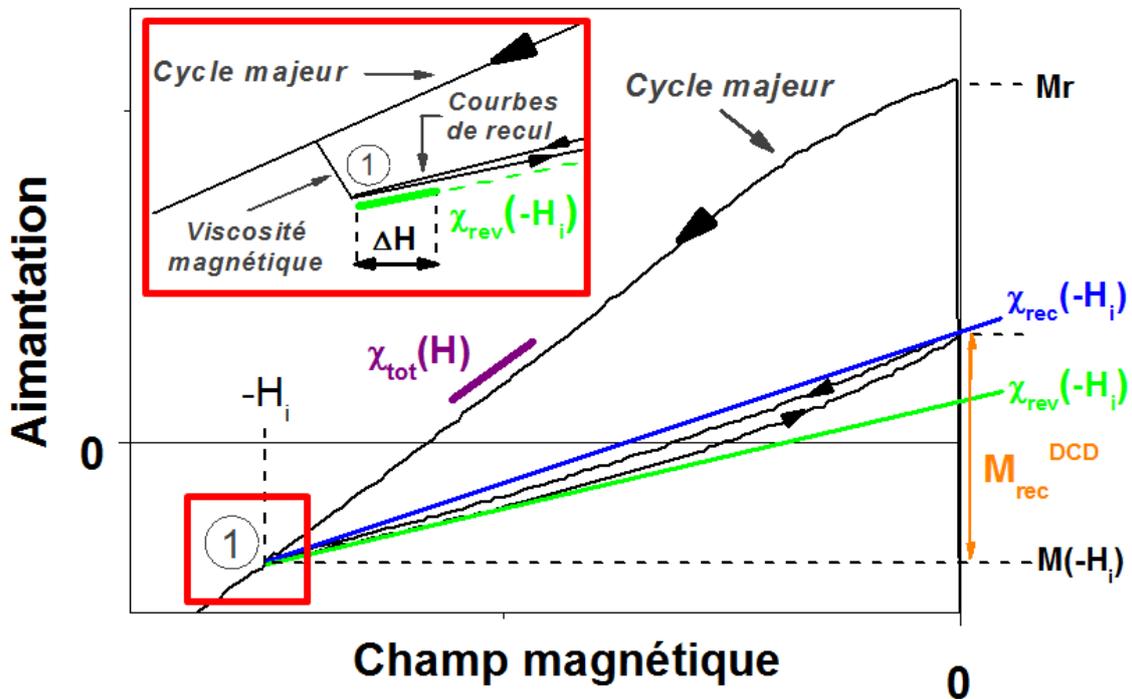
$$\chi_{\text{rec}}(-H_i) = \frac{M_{\text{rec}}}{H_i}$$

**Susceptibilité réversible  $\chi_{rev}$ .** Dans la littérature, chaque pente de courbe de recul au point (1) de la figure 4.11 est associée à une susceptibilité dite « réversible » notée  $\chi_{rev}$ . Cette susceptibilité se mesure par la variation d'aimantation sur une faible portion à la base des courbes de recul (figure 4.11, encart) :

$$\chi_{rev}(-H_i) = \frac{\Delta M(-H_i)}{\Delta H}$$

où  $\Delta H$  doit être assez faible pour que la variation de l'aimantation  $\Delta M(-H_i)$  reste linéaire et que le cycle de recul ne soit pas encore ouvert. De cette manière, la variation d'aimantation mesurée est principalement liée aux processus réversibles de la rotation des moments magnétiques.

Les susceptibilités réversibles et récupérables différeront si les courbes de recul ne sont pas rectilignes, ce qui est généralement le cas pour les *spring magnets* (figure 4.9). Expérimentalement, nous avons mesuré les valeurs de  $\chi_{rev}$  après les 20s de pause permettant de s'affranchir de la viscosité magnétique (figure 4.11 encart) à partir des dix premiers points de mesure, correspondant à un intervalle de champ  $\Delta H = 1000$  Oe.



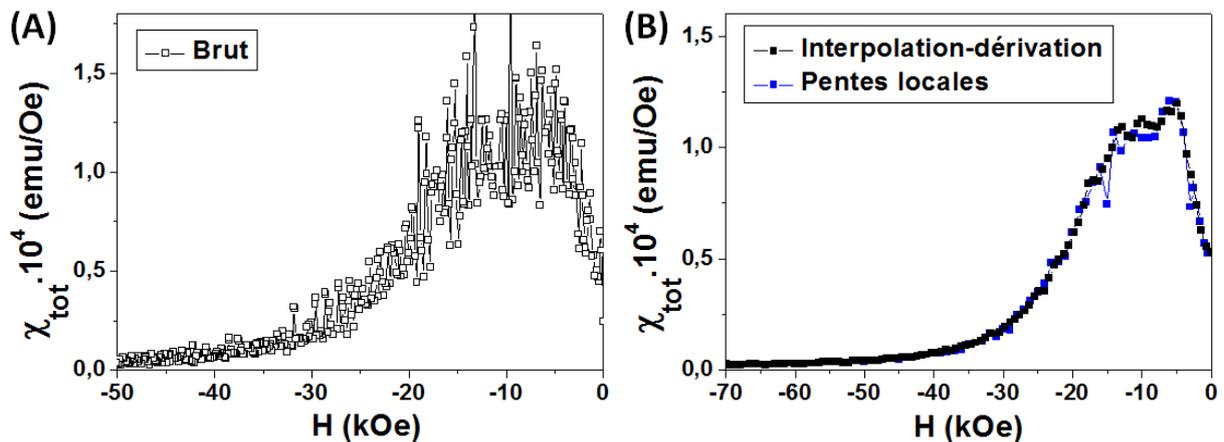
**Figure 4.11.** Représentation schématique de la susceptibilité réversible  $\chi_{rev}(-H_i) = \Delta M(-H_i) / \Delta H$  (pente de la droite verte au point  $-H_i$ ) ; de la susceptibilité totale  $\chi_{tot}(H) = dM(H)/dH$  sur la courbe de désaimantation (pente du segment violet) ; de la susceptibilité  $\chi_{rec}(-H_i) = M_{rec}^{DCD} / (-H_i)$  (pente de la droite bleue). Encart : zoom correspondant au cadre rouge.

**Susceptibilité totale  $\chi_{tot}$ .** Il est ensuite possible d'apprécier la réversibilité magnétique du matériau en estimant la contribution de la susceptibilité réversible  $\chi_{rev}$  à la susceptibilité totale  $\chi_{tot}$ , calculée par la pente de la courbe dans les second et troisième quadrants du cycle majeur (figure 4.11, segment violet) :

$$\chi_{tot}(-H_i) = \left. \frac{dM(H)}{dH} \right|_{H=-H_i}$$

Si la contribution de  $\chi_{rev}$  à  $\chi_{tot}$  est relativement élevée pour les *spring magnets* du fait de l'effet ressort ( $\chi_{rev}/\chi_{tot} \approx 30-40\%$ ), elle est négligeable pour les aimants conventionnels ( $\chi_{rev}/\chi_{tot} < 5\%$ ) [Feutrill 1996, Cornejo 1998].

Compte-tenu du signal légèrement bruité sur les courbes  $M=f(H)$ , la courbe brute  $\chi_{tot}=f(H)$  obtenue par simple dérivation se révèle être très bruitée (figure 4.12A). Afin de réduire ce bruit, nous avons procédé à un lissage par interpolation linéaire de la courbe de désaimantation que nous avons ensuite dérivé (figure 4.12B, courbe noire). Afin de s'assurer que ce procédé reflète correctement les variations de la susceptibilité totale en fonction du champ, nous avons aussi calculé des pentes locales en certains points de la courbe  $M=f(H)$ , pris arbitrairement aux champs  $-H_i$  (figure 4.12B, courbe bleue). Les deux courbes  $\chi_{tot}=f(H)$  ainsi obtenues sont quasiment identiques, validant ainsi le procédé d'interpolation-dérivation, beaucoup plus rapide à mettre en œuvre.



**Figure 4.12.** Susceptibilités totales  $\chi_{tot}$  en fonction du champ calculées à partir, (A) de la dérivée de la courbe brute de désaimantation, (B) d'un procédé d'interpolation-dérivée de la courbe de désaimantation (courbe noire) et des pentes locales en certains points de la courbe de désaimantation (courbe bleue).

**Susceptibilité irréversible  $\chi_{\text{irrev}}$ .** On pourrait penser que la susceptibilité irréversible  $\chi_{\text{irrev}}$  peut être déduite directement des variations de  $\chi_{\text{rev}}$  et de  $\chi_{\text{tot}}$  en fonction du champ par la relation simple :

$$\chi_{\text{irrev}} = \chi_{\text{tot}} - \chi_{\text{rev}}$$

Cependant, les travaux de Cammarano *et al.* [Cammarano 1996] ont montré que  $\chi_{\text{rev}}$  et  $\chi_{\text{irrev}}$  sont reliées de façon phénoménologique par la relation [Feutrill 1996] :

$$\chi_{\text{irrev}} = \frac{\chi_{\text{tot}} - \chi_{\text{rev}}}{1 + \eta}$$

où  $\eta$  est un coefficient dépendant du champ qui reflète l'influence mutuelle des processus irréversible et réversible de la variation de l'aimantation. Suivant les valeurs de  $\eta$ ,  $\chi_{\text{irrev}}$  et  $\chi_{\text{rev}}$  seront sous-estimées ou surestimées. Si le coefficient  $\eta$  peut être déterminé par différentes méthodes [Feutrill 1996, Cornejo 1998, Crew 1999], les résultats obtenus ne concordent pas forcément [Emura 2000, Crew 1996] et sont même parfois remis en question [Cornejo 1998, Crew 1996].

**Conclusion sur les mesures de susceptibilités.** Nous nous contenterons donc dans cette étude de mesurer les susceptibilités récupérables, totales et réversibles tout en retenant que les valeurs de  $\chi_{\text{rev}}$  ne sont pas corrigées par le coefficient  $\eta$ . Il sera donc préférable de discuter des valeurs relatives de  $\chi_{\text{rev}}$  entre les matériaux. De plus, les susceptibilités ont été divisées par  $M_r$  pour qu'elles ne dépendent pas de la quantité de matière analysée afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux :

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi_{\text{rec}}(-H_i) = \frac{1}{M_r} \frac{M_{\text{rec}}}{H_i} \quad (\text{Eq. 4.6}) \\ \chi_{\text{rev}}(-H_i) = \frac{1}{M_r} \frac{\Delta M(-H_i)}{\Delta H} \quad (\text{Eq. 4.7}) \\ \chi_{\text{tot}}(-H_i) = \frac{1}{M_r} \cdot \left. \frac{dM(H)}{dH} \right|_{H=-H_i} \quad (\text{Eq. 4.8}) \end{array} \right.$$

Ces grandeurs « réduites » ne correspondent plus à des susceptibilités puisqu'elles s'expriment en  $\text{Oe}^{-1}$ . Cependant, pour alléger la rédaction, nous conserverons le terme de « susceptibilité » en gardant à l'esprit qu'il s'agit d'un abus de langage. De plus, les aimantations normalisées par  $M_r$  seront appelées « aimantations » dans la suite du manuscrit, au lieu d'« aimantation réduite ». Enfin, les champs  $H_i$  dans les deuxième et troisième

quadrants des cycles d'hystérésis seront implicitement négatifs : nous les noterons «  $H_i$  » au lieu de «  $-H_i$  ».

Par ailleurs dans la suite, les courbes  $M=f(H)$  ont été enregistrées pour des champs magnétiques entre  $\pm 50$  kOe pour la voie A et  $\pm 70$  kOe pour la voie B. Bien que les échantillons ne soient pas toujours totalement saturés pour ces champs, nous utiliserons les termes « aimantation à saturation » ( $M_s$ ) et « aimantation rémanente » ( $M_r$ ) par abus de langage, pour désigner respectivement la valeur de l'aimantation au maximum du champ appliqué et la valeur de l'aimantation après relâchement du champ.

### III. Elaboration de *spring magnets* – Etat de l'art

Les performances impressionnantes qui ont été prédites par les travaux théoriques ainsi que la grande variété de *spring magnets* qu'il est possible de produire, expliquent probablement les nombreuses études expérimentales qui ont été reportées sur ce sujet depuis une vingtaine d'années. Dans les prochains paragraphes, nous nous intéressons aux méthodes pour produire des *spring magnets*. Nous distinguons les méthodes de fabrication par voie physique et celles par voie chimique.

#### III.1 Méthodes physiques

Le tableau 4.1 compare les configurations et les  $(BH)_{\max}$  de quelques *spring magnets* obtenus par voie physique, qui reste à ce jour la plus utilisée pour l'élaboration de tels matériaux. Ce tableau montre que les systèmes dur/doux sont variés et que différentes configurations (grains frittés, grains biphasiques isolés, couches minces) peuvent être obtenues.

| Phase dure/Phase douce  | Méthode de synthèse | Informations sur la configuration  | $BH_{(max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> ) | Référence            |
|---|---------------------|--|-----------------------------------|----------------------|
| SmCo <sub>5</sub> /FeCo   | <i>sputtering</i>   | SmCo <sub>5</sub> (25nm)/FeCo(8nm)/SmCo <sub>5</sub> (25nm)  | 243                               | Saravanan 2013       |
| SmCo <sub>5</sub> /FeCo   | Laser pulsé         | SmCo <sub>5</sub> (25nm)/FeCo(13nm)/SmCo <sub>5</sub> (25nm)   | 310                               | Sawatzki 2011        |
| Sm <sub>7</sub> Fe <sub>93</sub> /Fe  | Broyage mécanique   | Grains de Sm <sub>7</sub> Fe <sub>93</sub> (9 nm) et de Fe cc (5 m) avec 30% poids Fe  | 206                               | Ding 1993            |
| Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B/Fe   | Trempe sur roue     | Grains frittés Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B(25 nm) et Fe(15 nm) avec 16 %vol. Fe   | 180                               | Goll 1998            |
| Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> /Fe <sub>65</sub> Co <sub>35</sub> | Trempe sur roue     | Grains frittés Nd <sub>16</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub> et Fe <sub>65</sub> Co <sub>35</sub> de 50-100 nm avec 40% poids Fe <sub>65</sub> Co <sub>35</sub> | 140                               | Nguyen 2013          |
| Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B/Fe <sub>3</sub> B                                | Trempe sur roue     | 85% vol. Fe <sub>3</sub> B   | 95                                | Coheorn 1989         |
| FePt L1 <sub>0</sub> /Fe <sub>3</sub> Pt CFC  | <i>sputtering</i>   | Grains biphasiques isolés de 10 nm avec 4%vol. FePt CFC  | 405                               | Liu 2011             |
| FePt L1 <sub>0</sub> /Fe <sub>3</sub> Pt L1 <sub>2</sub>                            | <i>sputtering</i>   | Grains biphasiques isolés de 6 nm avec 38%vol. Fe <sub>3</sub> Pt L1 <sub>2</sub>  | 198                               | Rui 2008             |
| HfCo <sub>7</sub> /FeCo   | <i>sputtering</i>   | Grains HfCo <sub>7</sub> (12,7 nm) dans une matrice de FeCo avec 7% vol. FeCo  | 160                               | Balasubramanian 2014 |

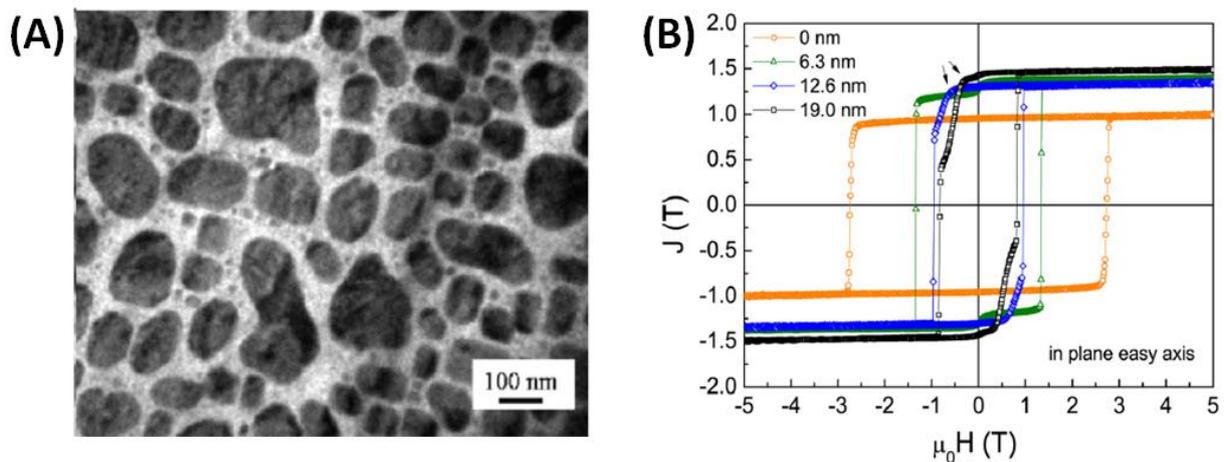
**Tableau 4.1.**  $(BH)_{max}$  et configurations de *spring magnets* obtenus par différentes méthodes de la voie physique.

En suivant ces méthodes physiques, la phase dure est généralement composée de TR (Nd, Sm, Pr) tandis que pour la phase douce, il s'agit de fer, d'alliages ou de composés contenant du fer (FeCo, Fe<sub>3</sub>B, Fe<sub>3</sub>Pt). La pulvérisation cathodique et le *sputtering* permettent également d'utiliser la phase FePt L1<sub>0</sub> comme phase dure. C'est d'ailleurs avec celle-ci que Liu *et al.* ont reporté le  $(BH)_{max}$  le plus élevé reporté dans la littérature ( $\approx 405$  kJ/m<sup>3</sup>). Il s'agit de grains biphasiques isolés à l'intérieur desquels les phases dure et douce sont couplées (figure 4.13A). Cependant, le volume de phase douce n'étant que de 7%vol., on peut penser que la valeur très élevée de  $(BH)_{max}$  est essentiellement due à la présence de la phase dure très anisotrope et magnétiquement alignée sur le substrat.

Par ailleurs, les *spring magnets* en multi-couches minces ont été beaucoup étudiés, car il s'agit de systèmes modèles pour l'étude du couplage d'échange de façon expérimentale et théorique [Fullerton 1999]. Sur une tri-couche SmCo<sub>5</sub>/Fe/SmCo<sub>5</sub> obtenue par laser pulsé, Sawatzki *et al.* ont montré que l'épaisseur de la couche de fer ne doit pas excéder une dizaine

de nm pour conserver un retournement de l'aimantation en une seule étape (figure 4.13B) [Sawatzki 2011], en accord avec les travaux théoriques précédemment cités. Au-delà de cette taille limite, un « accident » caractéristique sur les courbes de désaimantation est observé (figure 4.13B, flèches).

Il est remarquable qu'un  $(BH)_{\max}$  de  $160 \text{ kJ/m}^3$  ait été mesuré sur un *spring magnet* ne contenant ni TR, ni platine [Balasubramanian 2014]. Il s'agit de NPs  $\text{HfCo}_7$  dures alignées sous champ magnétique et enrobées dans une matrice de FeCo douce. Cependant la fraction volumique optimale en FeCo n'est que de 7% car le champ coercitif chute drastiquement au-delà de cette valeur.



**Figure 4.13.** (A) Image TEM d'une couche à 2 dimensions de grains biphasiques isolés FePt/Fe<sub>3</sub>Pt déposés sur un substrat MgO par *sputtering* [Liu 2011]. (B) Cycles d'hystérésis mesurés dans le plan d'une tri-couche SmCo<sub>5</sub>(25nm)/Fe(x nm)/SmCo<sub>5</sub>(25nm) obtenue par déposition par laser pulsé sous ultra-vide, où x = 0 ; 6,3 ; 12,6 ; 19,0 [Sawatzki 2011] ; les flèches indiquent la présence d'un « accident » sur le cycle d'hystérésis.

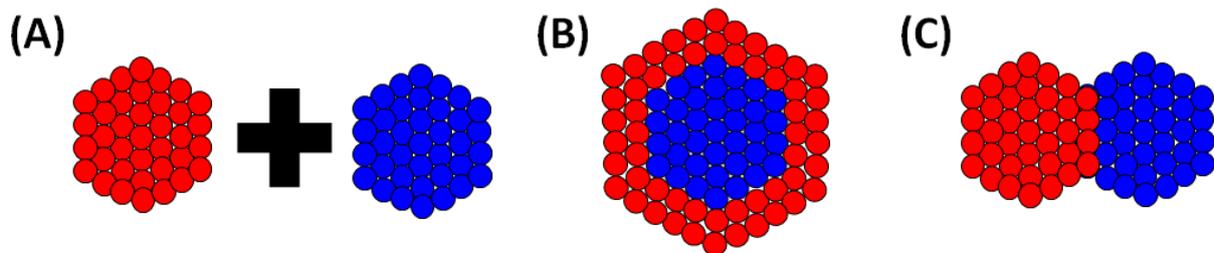
Enfin, les méthodes physiques traditionnelles pour la fabrication des aimants NdFeB et SmCo ont été adaptées en ajoutant un excès d'élément doux tel que le fer pour obtenir des *spring magnets*. La trempe sur roue (*melt spinning*) a par exemple été étudiée [Coheoorn 1989, Goll 1998, Nguyen 2013]. Bien qu'elle permette une production en masse et d'avoir un bon contrôle sur la composition globale du système, cette méthode mène à des matériaux inhomogènes avec des tailles de grains et des distributions en taille larges [Liu 2014-a]. Le broyage mécanique de poudres (*mechanical alloying*) permet également d'obtenir des *spring magnets* [Ding 1993, Feutrill 1996, McCormick 1998], mais ici aussi des distributions en tailles larges sont observées, ce à quoi s'ajoutent d'éventuelles contaminations liées au

procédé de fabrication car des boules métalliques sont utilisées pour le broyage [Liu 2014-a]. Ainsi, des  $(BH)_{\max}$  souvent inférieurs à ceux obtenus par *sputtering* ou par laser pulsé sont généralement reportés.

## III.2 Méthodes chimiques

A ce jour, peu d'études existent sur l'élaboration de *spring magnets* par voie chimique, bien que cette voie présente l'avantage de pouvoir produire des NPs de tailles de seulement quelques nm et de formes bien contrôlées. Il existe deux techniques pour obtenir un *spring magnet* par voie chimique :

- (i) L'assemblage de NPs dures et de NPs douces préformées, jouant le rôle de briques élémentaires (figure 4.14A). Un traitement thermique est nécessaire pour favoriser le contact entre les deux types de NPs par frittage et obtenir le couplage d'échange inter-phases ;
- (ii) La synthèse de NPs de type cœur-coquille (figure 4.14B) ou hétérodimère (figure 4.14C) par la croissance d'un matériau doux (resp. dur) sur des NPs dures (resp. douces) préformées. Les NPs sont dites « hybrides » car constituées de deux phases.



**Figure 4.14.** Représentations schématiques d'un matériau composite à base (A) de deux types de NPs (dures et douces), (B) de NPs de type cœur-coquille et (C) de NPs de type hétérodimère.

La synthèse chimique n'est pas adaptée à l'obtention de NPs à base de TR présentant des fortes coercivités [Poudyal 2013]. En effet la synthèse de ces composés à partir de poudres métalliques en solution semble pratiquement impossible compte tenu du potentiel électrochimique hautement négatif des ions de TR. A cela s'ajoute une sensibilité à l'oxydation accrue du fait que les NPs présentent un rapport surface/volume très important.

En revanche, les méthodes chimiques donnent accès à des NPs d'alliages 3d-5d cristallisant dans la phase  $L1_0$  et présentant une coercivité très élevée (cf. chapitres 1 et 3).

Le tableau 4.2 résume les  $(BH)_{\max}$  de *spring magnets* obtenus suivant les deux techniques de fabrication de la voie chimique. Sont aussi reportés les systèmes de départ (par assemblage, cœur-coquille ou hétérodimère) qui ont subi pour la plupart un traitement thermique pour obtenir le composite final.

| Phase dure/Phase douce          | Système de départ   | $BH_{(\max)}$ (kJ/m <sup>3</sup> ) | Référence     |
|---------------------------------|---|------------------------------------|---------------|
| FePt $L1_0$ /Fe <sub>3</sub> Pt | Assemblage : FePt CFC + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>    | 160                                | Zeng 2002-b   |
| FePt $L1_0$ /Fe <sub>3</sub> Pt | Assemblage : FePt CFC + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>    | 135                                | Rong 2007     |
| FePt $L1_0$ /Fe <sub>3</sub> Pt | Cœur-coquille : FePt CFC@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 143                                | Nandwana 2009 |
| FePt $L1_0$ /Co                 | Cœur-coquille : FePt( $L1_0$ )@Co                         | non reporté                        | Liu 2014-b    |
| FePt $L1_0$ /Ni                 | Cœur-coquille : FePt( $L1_0$ )@Ni                         | non reporté                        | Liu 2014-b    |
| FePt $L1_0$ /Fe <sub>2</sub> C  | Cœur-coquille : FePt( $L1_0$ )@Fe <sub>2</sub> C          | non reporté                        | Liu 2014-b    |
| FePt( $L1_0$ )/FeCo             | Hétérodimère : FePt(CFC)-CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 123                                | Chaubey 2008  |
| FePd $L1_0$ /Fe                 | Cœur-coquille : FePd@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>       | non reporté                        | Yu 2013       |
| FePd $L1_0$ /Fe                 | Hétérodimère : Pd-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 79                                 | Sakuma 2011   |

**Tableau 4.2.** *Spring magnets* obtenus par voie chimique, à partir d'assemblages de NPs ou de NPs hybrides (types cœur-coquille et hétérodimère), ainsi que leurs  $(BH)_{\max}$  associés.

**Assemblages binaires.** Pour l'assemblage de NPs dures et douces, le couplage d'échange ne peut être obtenu que si les NPs dures et douces sont réparties de façon homogène dans l'espace et sont en contact direct [Zeng 2002-b, Cheon 2006]. Le rapport volumique dur/doux est contrôlé par les quantités de NPs initialement mélangées. A notre connaissance, seule une poignée d'articles se réfèrent à l'utilisation de ces assemblages binaires pour obtenir des *spring magnets* [Zeng 2002-b, Rong 2007, Chen 2013].

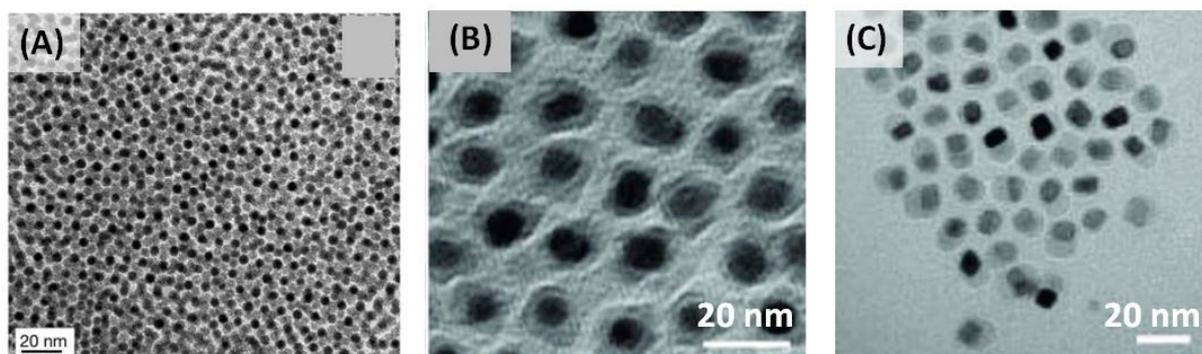
En 2002, Zeng *et al.* ont été les premiers à utiliser l'assemblage de NPs pour élaborer un *spring magnet* [Zeng 2002-b]. Des NPs FePt et des NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite) sont mélangées

dans un solvant pour obtenir une assemblée binaire de NPs (figure 4.15A). Un recuit à 650°C sous atmosphère réductrice permet d'obtenir un composite FePt L1<sub>0</sub>/Fe<sub>3</sub>Pt. La présence d'un couplage d'échange efficace est vérifiée jusqu'à des teneurs volumiques en phase douce de 27% environ [Rong 2007]. Le (BH)<sub>max</sub> le plus élevé (160 kJ.m<sup>-3</sup>) a été mesuré pour une fraction volumique de phase douce de 17%. Ce produit énergétique maximal reste le plus élevé parmi les *spring magnets* élaborés par voie chimique.

**Nanoparticules hybrides.** Les NPs hybrides sont souvent obtenues en deux étapes en solution liquide : d'abord la synthèse de NPs dures (resp. douces), puis l'addition de précurseurs moléculaires du matériau doux (resp. dur). Ici le rapport volumique dur/doux est contrôlé par la taille des NPs de départ et par la quantité du second matériau introduit lors de la deuxième étape. Pour les NPs de type cœur-coquille on adoptera la notation « cœur@coquille » ; pour les NPs hétérodimères on adoptera la notation « matériau dur - matériau doux ».

De façon intéressante, Nandwana *et al.* ont réalisé une étude comparative des propriétés magnétiques de NPs cœur-coquille FePt(CFC)@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (figure 4.15B) et de NPs hétérodimères FePt(CFC)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (figure 4.15C) recuites à 650°C sous atmosphère réductrice [Nandwana 2009]. Un composite FePt (L1<sub>0</sub>)/Fe<sub>3</sub>Pt est obtenu dans les deux cas. Les auteurs ont montré que seules les NPs cœur-coquilles recuites présentent des cycles d'hystérésis sans accident, c'est-à-dire un couplage d'échange efficace. Les hétérodimères possèdent donc des propriétés magnétiques moins bonnes dans cette étude.

Un certain nombre d'articles ont reporté l'utilisation de FePd L1<sub>0</sub> comme phase dure. Par exemple, Liu *et al.* ont récemment obtenu un nanocomposite FePd(L1<sub>0</sub>)/Fe(CC) après un traitement thermique à 500°C sous atmosphère réductrice de NPs Pd@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [Yu 2013]. Les auteurs ont comparé ce composite avec un matériau similaire obtenu en broyant des NPs Pd et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, comme dans les méthodes physiques traditionnelles. La méthode chimique a permis d'obtenir une taille de grains doux plus faible et donc un couplage d'échange plus efficace.



**Figure 4.15.** Images TEM (A) d'un assemblage binaire de NPs FePt (4 nm) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4 nm) [Zeng 2002-b], (B) de NPs de type cœur-coquille FePt(7 nm)@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(3 nm) [Nandwana 2009] et (C) de NPs de type hétérodimère FePt(8 nm)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(5 nm) [Nandwana 2009].

### III. 3 Comparaison des méthodes physiques et des méthodes chimiques

Si l'on compare la voie physique et la voie chimique en termes de performances des *spring magnets*, les  $(BH)_{\max}$  obtenus avec la voie chimique sont généralement plus faibles. Ceci pourrait être expliqué en partie par les études intensives qui ont été réalisées avec les méthodes physiques depuis les années 1990, alors que la méthode chimique n'est suivie que depuis les années 2000 et ne rassemble qu'une vingtaine d'articles à ce jour. Malgré cela, de nombreux articles théoriques et revues suggèrent d'utiliser la voie *bottom-up* et en particulier la voie chimique pour l'élaboration de *spring magnets* [Liu 2009, Balasubramanian 2012, Poudyal 2013, Jiang 2014]. En effet, bien que les couches minces soient des systèmes modèles pour l'étude du couplage d'échange et qu'elles montrent souvent des  $(BH)_{\max}$  très élevés, une production en masse de multicouches alternées de quelques nm s'avère difficilement concevable avec les techniques utilisées [Jiang 2014]. Les autres méthodes physiques telles que la trempe sur roue ou le broyage mécanique seraient adaptées à une production industrielle, mais ne permettent pas de contrôler finement la taille et la forme des grains ainsi que l'homogénéité des matériaux composites [Liu 2009]. Au contraire, la voie chimique présente l'avantage de pouvoir à la fois contrôler finement la taille, la forme et la composition de NPs, tout en permettant de varier les configurations de *spring magnets* (assemblages, cœur-coquille, hétérodimères).

On peut tout de même constater que malgré l'énorme potentiel des *spring magnets*, les valeurs expérimentales des produits énergétiques maximum sont systématiquement inférieures à celles calculées par les modèles théoriques. Cela est dû aux nombreux défauts structuraux,

présents dans les matériaux réels et qui ont tendance à fortement affaiblir la coercivité, mais aussi à la difficulté d'avoir un matériau où la phase dure et la phase douce sont réparties de façon homogène [Skomski 2013, Balasubramanian 2014]. Ainsi, des proportions en phase douce supérieures à 30% vol. affectent généralement de manière significative la coercivité et donc le  $(BH)_{\max}$  des matériaux.

## IV. Conclusion

Les *spring magnets*, matériaux biphasiques constitués par des grains de phase dure et des grains de phase douce de tailles nanométriques, sont de bons candidats pour remplacer les aimants à base de terres rares. Leur intérêt réside dans le couplage entre les deux phases, permettant d'atteindre des aimantations à saturation élevées tout en conservant une forte anisotropie magnétique.

Les voies chimiques pour produire ce type de matériaux, en mettant en œuvre l'assemblage de NPs ou la synthèse de particules hybrides, sont potentiellement intéressantes mais restent assez peu développées. Dans ces approches *bottom-up*, on peut en effet espérer contrôler de manière indépendante la fraction volumique et le diamètre des grains de chacune des phases.

## Références bibliographiques du chapitre 4

- Balasubramanian 2012** : B. Balasubramanian, D. J. Sellmyer, G. C. Hadjipanayis, and R. Skomski, "Prospects for nanoparticle-based permanent magnets," *Scr. Mater.*, vol. 67, no. 6, pp. 542–547, Sep. 2012.
- Balasubramanian 2014** : B. Balasubramanian, P. Mukherjee, R. Skomski, P. Manchanda, B. Das, and D. J. Sellmyer, "Magnetic nanostructuring and overcoming Brown's paradox to realize extraordinary high-temperature energy products," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6265, Sep. 2014.
- Bueno-Báques 2004** : D. Bueno-Báques, E. Padrón Hernandez, J. Matutes-Aquino, S. . Rezende, and D. Cornejo, "Study of magnetization reversal in hybrid magnets," *J. Alloys Compd.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 158–161, Apr. 2004.
- Cammarano 1996** : R. Cammarano, P. G. McCormick, and R. Street, "The interrelation of reversible and irreversible magnetization," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, p. 2327, 1996.
- Chaubey 2008** : G. S. Chaubey, V. Nandwana, N. Poudyal, C. Rong, and J. P. Liu, "Synthesis and Characterization of Bimagnetic Bricklike Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 475–478, Jan. 2008.
- Chen 2013** : J. Chen, X. Ye, S. J. Oh, J. M. Kikkawa, C. R. Kagan, and C. B. Murray, "Bistable Magnetoresistance Switching in Exchange-Coupled  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Binary Nanocrystal Superlattices by Self-Assembly and Thermal Annealing," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1478–1486, Feb. 2013.
- Cheon 2006** : J. Cheon, J.-I. Park, J. Choi, Y. Jun, S. Kim, M. G. Kim, Y.-M. Kim, and Y. J. Kim, "Magnetic superlattices and their nanoscale phase transition effects," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 9, pp. 3023–3027, 2006.
- Clemente 1988** : G. B. Clemente, J. E. Keem, and J. P. Bradley, "The microstructural and compositional influence upon HIREM behavior in  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, p. 5299, 1988.
- Coehoorn 1989** : R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard, "Meltspun permanent magnet materials containing  $\text{Fe}_3\text{B}$  as the main phase", *JMMM*, vol. 80, pp.101-104, 1989
- Cornejo 1998** : D. R. Cornejo, V. Villas-Boas, and F. P. Missell, "Reversible processes and magnetic viscosity of nanocrystalline permanent magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, p. 6637, 1998.
- Crew 1996** : D.C. Crew, S.H. Farrant, P.G. McCormick, R. Street, "Measurement of magnetic viscosity in a Stoner-Wohlfarth material", *JMMM*, vol. 163, pp.299-312, 1996.
- Crew 1999** : D. C. Crew, P. G. McCormick, and R. Street, "An investigation of reversible magnetization in  $\text{NdFeB}$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 6, p. 3278, 1999.
- Ding 1993** : J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street, "Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic  $\text{Sm}_7\text{Fe}_{93}$ -nitride," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 124, no. 1, pp. 1–4, 1993.
- Dospial 2012** : M. Dospial, D. Plusa, and B. Ślusarek, "Study of the magnetic interaction in nanocrystalline  $\text{Pr-Fe-Co-Nb-B}$  permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 5, pp. 843–848, Mar. 2012.
- Emura 2000** : M. Emura, D. R. Cornejo, and F. P. Missell, "Reversible and irreversible magnetization in hybrid magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 1387, 2000.
- Feutrill 1996** : E. H. Feutrill, P. G. McCormick, and R. Street, "Magnetization behaviour in exchange-coupled- $\text{Fe}$ ," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, p. 2320, 1996.
- Fullerton 1999** : E. E. Fullerton, J. S. Jiang, and S. D. Bader, "Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1, pp. 392–404, 1999.

- Geshev 1999** : J. Geshev, M. Mikhov, and J. E. Schmidt, “Remanent magnetization plots of fine particles with competing cubic and uniaxial anisotropies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 10, p. 7321, 1999.
- Goll 1998** : D. Goll, M. Seeger, and H. Kronmüller, “Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 49–60, 1998.
- Harland 2004** : C. L. Harland, L. H. Lewis, Z. Chen, and B.-M. Ma, “Exchange coupling and recoil loop area in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanocrystalline alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 271, no. 1, pp. 53–62, Apr. 2004.
- Harres 2013** : A. Harres, R. Cicheler, L. G. Pereira, J. E. Schmidt, and J. Geshev, “Remanence plots technique extended to exchange bias systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 4, p. 043902, 2013.
- Jiang 2014** : J. S. Jiang and S. D. Bader, “Rational design of the exchange-spring permanent magnet,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 6, p. 064214, Feb. 2014.
- Kelly 1989** : P.E. Kelly, K. O’Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell, “Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films”, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 25, no. 5, 1989.
- Kneller 1991** : E. F. Kneller and R. Hawig, “The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets,” *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 27, no. 4, pp. 3588–3560, 1991.
- Lewis 2013** : L. H. Lewis and F. Jiménez-Villacorta, “Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, no. S1, pp. 2–20, Jan. 2013.
- Li 2013** : Z. B. Li, B. G. Shen, and J. R. Sun, “Origin of recoil hysteresis in nanocomposite Pr<sub>8</sub>Fe<sub>87</sub>B<sub>5</sub> magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 013902, 2013.
- Liu 2000** : J. P. Liu, R. Skomski, Y. Liu, and D. J. Sellmyer, “Temperature dependence of magnetic hysteresis of RCo<sub>x</sub>:Co nanocomposites (R=Pr and Sm),” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 9, p. 6740, 2000.
- Liu 2009** : J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. J. Sellmyer, Eds., *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- Liu 2011** : Y. Liu, T. A. George, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, “Aligned and exchange-coupled FePt-based films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 17, p. 172504, 2011.
- Liu 2014-a** : F. Liu, Y. Hou, and S. Gao, “Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 43, no. 23, pp. 8098–8113, Aug. 2014.
- Liu 2014-b** : F. Liu, J. Zhu, W. Yang, Y. Dong, Y. Hou, C. Zhang, H. Yin, and S. Sun, “Building Nanocomposite Magnets by Coating a Hard Magnetic Core with a Soft Magnetic Shell,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 8, pp. 2176–2180, Feb. 2014.
- McCormick 1998** : P. G. McCormick, W. F. Miao, P. A. I. Smith, J. Ding, and R. Street, “Mechanically alloyed nanocomposite magnets (invited),” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, p. 6256, 1998.
- Nandwana 2009** : V. Nandwana, G. S. Chaubey, K. Yano, C. Rong, and J. P. Liu, “Bimagnetic nanoparticles with enhanced exchange coupling and energy products,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 1, p. 014303, 2009.
- Nguyen 2013** : X. T. Nguyen, H. K. Vu, H. M. Do, V. K. Nguyen, and V. V. Nguyen, “The Effect of External Magnetic Field on Microstructure and Magnetic Properties of Melt-Spun Nd-Fe-B/Fe-Co Nanocomposite Ribbons,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2013, pp. 1–5, 2013.
- Panagiotopoulos 1996** : I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis, “Exchange spring behavior in nanocomposite hard magnetic materials”, *JMMM*, vol. 152, pp. 353-358, 1996.
- Poudyal 2013** : N. Poudyal and J. Ping Liu, “Advances in nanostructured permanent magnets research,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4, p. 043001, Jan. 2013.

- Rong 2007** : C. Rong, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Li, J. P. Liu, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Formation of Fe<sub>3</sub>Pt phase in FePt-based nanocomposite magnets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 712–716, Feb. 2007.
- Rui 2008** : X. Rui, J. E. Shield, Z. Sun, R. Skomski, Y. Xu, D. J. Sellmyer, M. J. Kramer, and Y. Q. Wu, "Intra-cluster exchange-coupled high-performance permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 21, pp. 2576–2583, Nov. 2008.
- Sakuma 2011** : N. Sakuma, T. Ohshima, T. Shoji, Y. Suzuki, R. Sato, A. Wachi, A. Kato, Y. Kawai, A. Manabe, and T. Teranishi, "Exchange Coupling Interaction in L<sub>10</sub>-FePd/ $\alpha$ -Fe Nanocomposite Magnets with Large Maximum Energy Products," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2806–2814, Apr. 2011.
- Saravanan 2013** : P. Saravanan, J.-H. Hsu, G. L. N. Reddy, S. Kumar, and S. V. Kamat, "Annealing induced compositional changes in SmCo<sub>5</sub>/Fe/SmCo<sub>5</sub> exchange spring trilayers and its impact on magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 574, pp. 191–195, Oct. 2013.
- Sawatzki 2011** : S. Sawatzki, R. Heller, C. Mickel, M. Seifert, L. Schultz, and V. Neu, "Largely enhanced energy density in epitaxial SmCo<sub>5</sub>/Fe/SmCo<sub>5</sub> exchange spring trilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 123922, 2011.
- Schrefl 1993** : T. Schrefl, H.F. Schmidts, J. Fidler and H. Kronmüller, "The role of exchange and dipolar coupling at grain boundaries in hard magnetic materials", *JMMM*, vol.124, pp. 251-261, 1993.
- Schrefl 1994** : T. Schrefl, J. Fidler, and H. Kronmüller, "Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 9, p. 6100, 1994.
- Skomski 1993** : R. Skomski and J. M. D. Coey, "Giant energy product in nanostructured two-phase magnets," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 21, p. 15812, 1993.
- Skomski 2009** : R. Skomski, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, "Graded permanent magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07A733, 2009.
- Skomski 2013** : R. Skomski, P. Manchanda, P. K. Kumar, B. Balamurugan, A. Kashyap, and D. J. Sellmyer, "Predicting the Future of Permanent-Magnet Materials," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, no. 7, pp. 3215–3220, Jul. 2013.
- Stoner 1948** : E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- Thamm 1998** : S. Thamm and J. Hesse, "The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 184, no. 2, pp. 245–255, 1998.
- Wang 2003** : S. Wang, S. Kang, D. Nikles, J. Harrell, and X. Wu, "Magnetic properties of self-organized L<sub>10</sub>FePtAg nanoparticle arrays," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 49–56, Oct. 2003.
- Yu 2013** : Y. Yu,† K. Sun, Y. Tian,§X.-Z. Li, M.J. Kramer, D. J. Sellmyer, J. E. Shield, S. Sun,"One-Pot Synthesis of Urchin-like FePd–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Their Conversion into Exchange-Coupled L<sub>10</sub>–FePd–Fe Nanocomposite Magnets", *Nano Lett.*, vol.13 (10), pp 4975–4979, 2013.
- Zeng 2002-a** : H. Zeng, S. Sun, T. S. Vedantam, J. P. Liu, Z.-R. Dai, and Z.-L. Wang, "Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 14, p. 2583, 2002.
- Zeng 2002-b** : H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang & S. Sun, "Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly", *Nature Lett.*, vol.420, pp. 395-398, 2002.
- Zheng 2008** : B. Zheng, H.-W. Zhang, S. Zhao, J. Chen, and G. Wu, "The physical origin of open recoil loops in nanocrystalline permanent magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, p. 182503, 2008.

# CHAPITRE 5

Élaboration de *spring magnets* par  
une approche bottom-up



# Sommaire du Chapitre 5

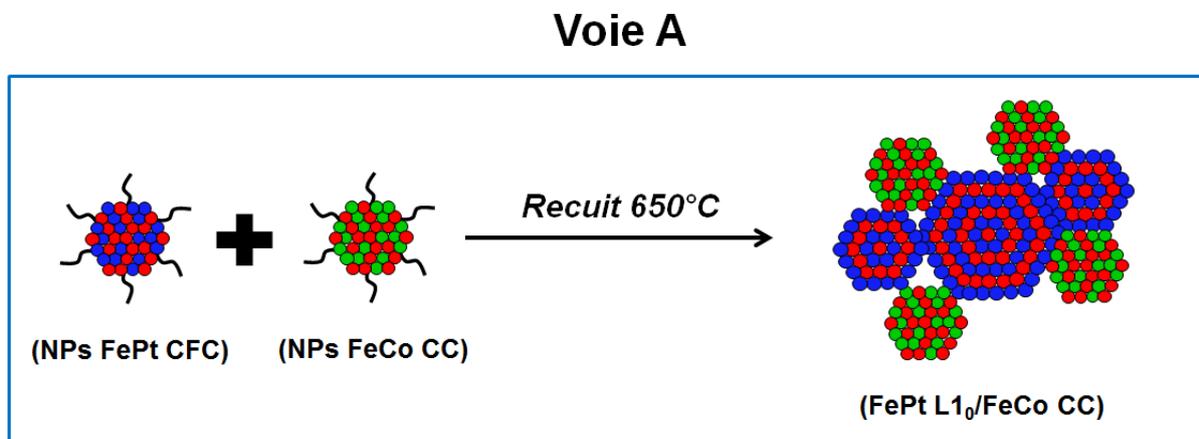
|   |            |
|---|------------|
| <b>I. Protocole de préparation des matériaux .....</b>                                    | <b>181</b> |
| <b>II. Voie A : Mélange de nanoparticules FePt CFC et de nanoparticules FeCo CC .....</b> | <b>183</b> |
| <b>II.1 Propriétés des nanoparticules individuelles utilisées pour les mélanges.....</b>  | <b>183</b> |
| II.1.1 Nanoparticules FePt CFC.....   | 183        |
| II.1.2 Nanoparticules FeCo CC.....  | 184        |
| II.1.3 Ajustement de la composition des mélanges.....                                     | 185        |
| <b>II.2 Caractérisations préliminaires des mélanges.....</b>                              | <b>186</b> |
| II.2.1 Analyses avant recuit .....  | 186        |
| II.2.2 Analyses après recuit .....  | 190        |
| <i>II.2.2.1 Analyses par microscopie .....</i>  | <i>190</i> |
| <i>II.2.2.2 Analyses structurales .....</i>   | <i>192</i> |
| <i>II.2.2.3 Conclusion des analyses préliminaires après recuit .....</i>                  | <i>196</i> |
| <b>II.3 Caractérisations magnétiques après recuit .....</b>                               | <b>197</b> |
| II.3.1 Etude des cycles d'hystérésis à température ambiante .....                         | 197        |
| II.3.2 Etude des cycles d'hystérésis à basse température (5K) .....                       | 201        |
| II.3.3 Etude des « $\delta m$ plots » .....   | 202        |
| II.3.4 Etude des courbes de recul .....   | 203        |
| <i>II.3.4.1 Analyse des cycles de recul .....</i>   | <i>203</i> |
| <i>II.3.4.2 Aimantations récupérables .....</i>   | <i>205</i> |
| <i>II.3.2.3 Mesures de susceptibilité réversible .....</i>                                | <i>207</i> |
| <b>II.4 Bilan sur la voie A : NPs FePt CFC + NPs FeCo CC .....</b>                        | <b>208</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>III. Voie B : Mélange de nanoparticules FePt L1<sub>0</sub> et de nanobâtonnets Co HCP .....</b>             | <b>210</b> |
| III.1 Propriétés des NPs individuelles utilisées pour les mélanges .....  | 210        |
| III.1.1 Nanoparticules FePt L1 <sub>0</sub> .....   | 210        |
| III.1.2 Nanobâtonnets Co HCP .....  | 211        |
| III.1.3 Ajustement de la composition des mélanges .....   | 211        |
| III.2 Caractérisations préliminaires des mélanges .....   | 212        |
| III.2.1 Analyses avant recuit .....   | 212        |
| III.2.2 Analyses après recuit .....   | 215        |
| <i>III.2.2.1 Analyses par microscopie</i> .....   | 215        |
| <i>III.2.2.2 Analyses structurales</i> .....  | 218        |
| <i>III.2.2.3 Conclusions des analyses préliminaires après recuit</i> .....                                      | 220        |
| III.3 Caractérisations magnétiques .....  | 221        |
| III.3.1 Etude des cycles d'hystérésis à température ambiante .....  | 222        |
| III.3.2 Etude des courbes de recul .....  | 225        |
| III.3.2.1 Analyse des cycles de recul .....   | 225        |
| III.3.2.2 Aimantations récupérables .....   | 227        |
| III.3.2.3 Mesures de susceptibilité réversible .....  | 228        |
| III.3.3 Etude des cycles d'hystérésis à basse température (5K) .....  | 230        |
| III.4 Bilan sur le système NPs FePt L1 <sub>0</sub> + NBs Co HCP .....  | 233        |
| <b>IV. Estimation du produit énergétique maximum des composites<br/>    préparés par les voies A et B .....</b> | <b>236</b> |
| IV.1 Estimation du (BH) <sub>max</sub> pour le système FeCo+FePt (voie A) .....                                 | 236        |
| IV.2 Estimation du (BH) <sub>max</sub> pour le système Co+FePt (voie B) .....                                   | 239        |
| <b>V. Conclusion .....</b>  | <b>241</b> |
| <b>Références bibliographiques du Chapitre 5 .....</b>  | <b>242</b> |

L'objet de ce chapitre est de décrire l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux biphasiques obtenus par une approche *bottom-up*. Nous disposons de plusieurs types de particules pouvant être assemblées. Deux voies ont été privilégiées.

« **Voie A** » : Réalisation de *spring magnets* par assemblage de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC. Un recuit à 650°C sous *forming gas* est nécessaire pour induire la mise en ordre de la phase FePt L1<sub>0</sub> et favoriser le contact entre les grains (figure 5.1).

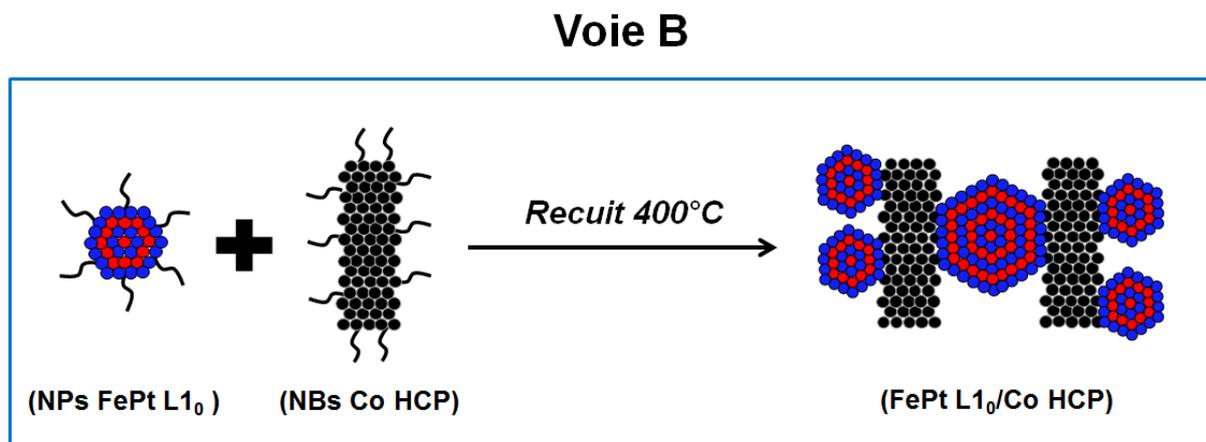
Dans le chapitre 3, nous avons développé une synthèse de NPs de FePt CFC par réduction d'acétylacétonates métalliques (CHP3, section II). Ces NPs, d'une taille de 5-7 nm, sont bien stabilisées et présentent des forts champs coercitifs (>10 kOe) après un recuit à 650°C. Par ailleurs, grâce au travail de thèse de C. Garnero au LPCNO nous avons pu disposer de NPs FeCo CC d'une taille inférieure à 8 nm et présentant des aimantations proches du matériau massif. Les alliages FeCo étant les matériaux qui présentent l'aimantation à saturation parmi les plus élevées, il s'agit de briques douces de choix pour élaborer des *spring magnets*.



**Figure 5.1.** Représentation schématique de la voie A : assemblage de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC puis recuit à 650°C sous *forming gas*.

« **Voie B** » : Augmentation de la coercivité des nano-bâtonnets de cobalt par assemblage de NPs FePt L<sub>10</sub> et de NBs Co HCP. Un recuit à 400°C sous *forming gas* est nécessaire pour favoriser le contact entre les grains tout en conservant la phase Co HCP (figure 5.2).

Dans le chapitre 2, nous avons vu qu'il était possible de synthétiser par le procédé polyol des NBs Cobalt de structure HCP, présentant un faible diamètre (< 15 nm) et un champ coercitif compris entre 4 et 7 kOe. Ces valeurs restent trop faibles pour élaborer des aimants performants. Dans le but d'augmenter le champ coercitif il nous a semblé intéressant de développer l'élaboration de matériaux à base de mélanges avec des NPs FePt L<sub>10</sub>. Etant donné que la phase Co HCP transite vers la phase Co CFC (magnétiquement douce) au-delà de 450°C [Ibrahim 2013], on ne pouvait envisager la mise en ordre de la phase FePt L<sub>10</sub> en leur présence. Un protocole d'élaboration différent de la voie A a donc été mis en place basé sur l'utilisation de NPs FePt L<sub>10</sub> de 10 nm. Ces particules, présentant un champ coercitif très élevé (>20 kOe), sont obtenues par le procédé multi-étapes décrit au chapitre 3 (section III).



**Figure 5.2.** Représentation schématique de la voie B : assemblage de NPs FePt L<sub>10</sub> et de NBs Co HCP puis recuit à 400°C sous *forming gas*.

Dans les deux voies proposées, l'enjeu sera d'obtenir un matériau constitué de deux phases couplées magnétiquement. Une fois présentée la stratégie d'assemblage des particules dans la section I, nous détaillons dans les sections II et III les résultats obtenus en suivant les voies A et B respectivement.

# I. Protocole de préparation des matériaux

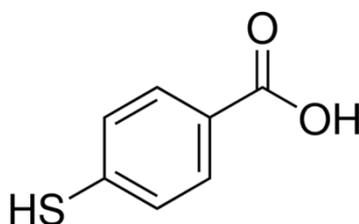
Pour obtenir un CEIP efficace entre les différentes phases (FePt L1<sub>0</sub> et FeCo CC pour la voie A, FePt L1<sub>0</sub> et NBs Co pour la voie B), la méthode doit conduire :

(i) à une répartition homogène des deux types de grains pour maximiser la surface de contact entre les phases ;

(ii) à un contact à l'échelle atomique entre les deux types de grains.

Afin de répondre à ce cahier des charges, notre stratégie a été d'élaborer des assemblages binaires homogènes puis de réaliser un recuit pour favoriser le contact entre les deux types de particules.

Dans cette stratégie, l'inconvénient que peuvent présenter les NPs synthétisées par voie chimique pour les *spring magnets* est la quantité importante de matière organique qui leur est associée. En effet, les NPs FePt et FeCo sont enrobées d'un mélange d'amine et d'acide carboxylique, ligands contenant tous deux 18 atomes de carbone et dont la longueur est supérieure à 2 nm, tandis que les NBs Co ont des ions laurate en surface à 12 atomes C. Ces molécules organiques peuvent former une couche épaisse de carbone lors des étapes de recuit, empêchant le contact entre les grains [Rong 2008-a, Ciuculescu 2009]. Pour s'affranchir de ce problème, nous avons fait le choix d'échanger ces ligands par des molécules bi-fonctionnelles plus courtes pour réduire la quantité de matière organique tout en favorisant l'assemblage binaire. Notre choix s'est tourné vers les acides mercapto-carboxyliques, en particulier l'acide 4-mercaptobenzoïque (AMB) (figure 5.3).



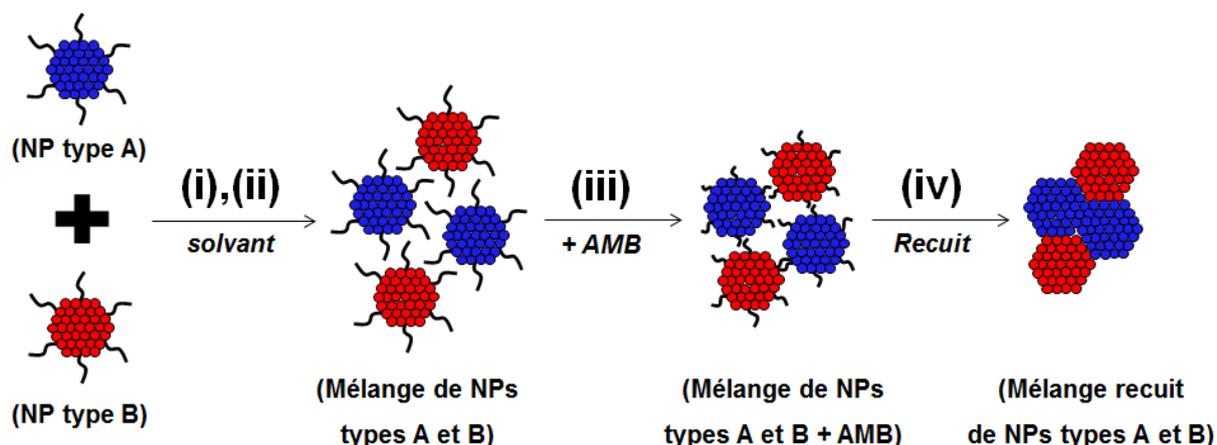
**Figure 5.3.** Formule topologique de l'acide 4-mercaptobenzoïque (AMB).

Les acides mercapto-carboxyliques, avec une fonction acide carboxylique R-COOH et une fonction thiol R-SH sur la même molécule, sont connus pour se lier fortement à la surface des NPs FePt en remplaçant les molécules à longues chaînes (OAm et AO) qui servent de stabilisants [Bagaria 2006]. Il s'agit d'un échange de ligands grâce à la fonction thiol qui a une très bonne affinité pour les atomes Pt tandis que la fonction carboxylique peut se lier aux atomes Fe. De la même manière, on peut imaginer que la fonction R-COOH de l'AMB peut se lier aux NPs FeCo et aux NBs Co qui sont à l'origine stabilisés par des acides carboxyliques.

Bagaria *et al.* ont aussi reporté qu'il est possible de modifier la distance inter-NPs en variant la longueur de la chaîne carbonée de l'acide mercapto-carboxylique [Bagaria 2006]. Les travaux actuels de S. Tricard au LPCNO montrent que le cas spécifique de l'AMB permet d'obtenir des distances inter-NPs très faibles, inférieures au nanomètre.

Le protocole que nous avons suivi est schématisé sur la figure 5.4. Il se divise en cinq étapes :

- (i) Les NPs de chaque type sont séparément dispersées dans un solvant tel que le THF (tétrahydrofurane) car il permet d'obtenir des suspensions très stables de tous les types de nano-objets que nous avons utilisés ;
- (ii) Les deux solutions colloïdales sont mélangées. Le mélange est éventuellement introduit dans un bain à ultra-sons pour bien séparer les NPs entre elles et éviter la précipitation d'agglomérats contenant un seul type de nano-objets ;
- (iii) Une solution d'AMB dans le THF est ajoutée au mélange afin de réaliser l'échange de ligands. L'excès de ligands est éliminé par trois purifications successives, consistant en une redispersion dans du THF suivie d'une centrifugation ;
- (iv) Après avoir totalement évaporé le solvant pour obtenir une poudre, le mélange est recuit sous *forming gas* pour éliminer les ligands restants et favoriser à nouveau le contact entre NPs ;
- (v) Des analyses chimiques, morphologiques et structurales sont réalisées avant de caractériser les propriétés magnétiques du matériau obtenu.



**Figure 5.4.** Schéma du protocole de préparation des mélanges à partir d’assemblages binaires : (i) Dispersion des NPs de types A et B séparément dans le THF, (ii) Mélange des deux types de NPs, (iii) Ajout de l’acide 4-mercaptobenzoïque (AMB), (iv) Recuit à haute température et sous atmosphère réductrice (*forming gas*).

## II. Voie A : Mélange de nanoparticules FePt CFC et de nanoparticules FeCo CC

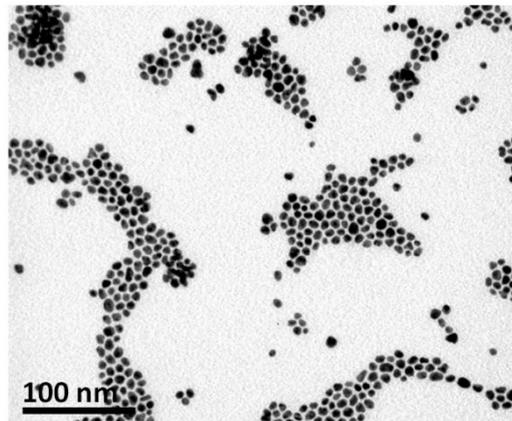
Dans cette première voie, nous avons réalisé plusieurs séries d’assemblages binaires  $(\text{FeCo})_x\text{-(FePt)}_{1-x}$  à partir de NPs de FePt CFC et de NPs FeCo CC introduites dans des proportions différentes. Nous revenons d’abord sur les propriétés des particules individuelles avant de décrire les assemblages et de détailler les propriétés chimiques, structurales et magnétiques des matériaux avant et après recuit à 650°C.

### II.1 Propriétés des nanoparticules individuelles utilisées pour les mélanges

#### II.1.1 Nanoparticules FePt CFC

Les NPs FePt CFC utilisées dans les mélanges sont celles qui ont été synthétisées à partir de la réduction d’acétylacétonates métalliques que nous avons présentée dans le chapitre 3 (section II.4.1).

Un recuit à haute température pouvant entraîner l'inter-diffusion des phases dans les *spring magnets* [Zeng 2002, Rong 2007, Rong 2008-b, Sawatzki 2011, Saravanan 2013], nous avons choisi des particules avec une composition initiale légèrement appauvrie en fer ( $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$ ). Les NPs de FePt utilisées ont typiquement une taille comprise entre 5 et 7 nm (figure 5.5).

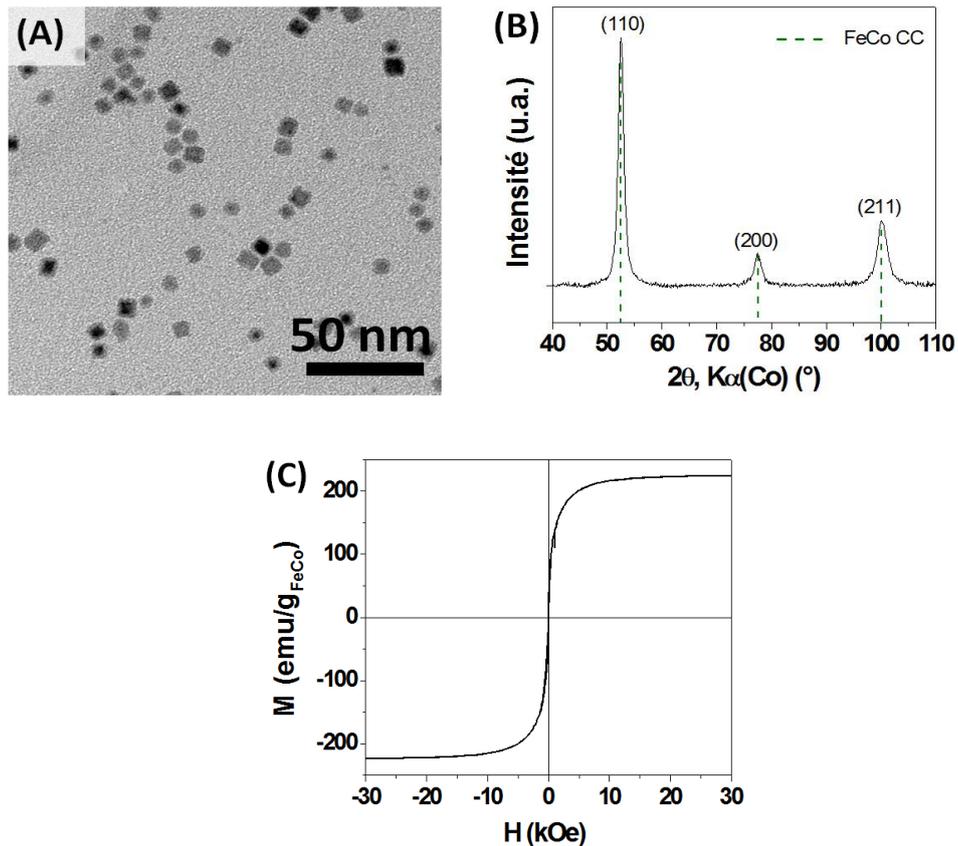


**Figure 5.5.** NPs  $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$  CFC de  $6,2 \pm 0,9$  nm synthétisées par réduction d'acétylacétonates métalliques à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h avec un rapport molaire AO/OAm = 1/5, et utilisées pour réaliser les mélanges avec des NPs FeCo CC.

### II.1.2 Nanoparticules FeCo CC

Les NPs FeCo CC ont été synthétisées par C. Garnero au LPCNO dans le cadre de sa thèse, en adaptant la synthèse organométallique de NPs de Fe avec le FeNSi (CHP1, section III.2).

Pour notre étude, nous avons sélectionné des NPs FeCo de 5-7 nm. En effet leur taille est inférieure à la taille critique (environ 8 nm d'après l'équation 4.2 du CHP4, section I.4) pour obtenir un CEIP efficace. L'image TEM présentée sur la figure 5.6A montre des NPs FeCo typiquement utilisées pour réaliser les mélanges avec les NPs FePt. D'après les diagrammes DRX, les nano-objets cristallisent dans la phase CC (figure 5.6B). Ces particules sont monocristallines comme le montrent la taille moyenne des cristallites, qui est égale à la taille des NPs mesurée en TEM, et les analyses locales par HRTEM. La composition atomique est  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ . Les mesures indiquent des aimantations à saturation autour de 220 emu/g de métal, très proches de celles attendues pour le FeCo massif (230 emu/g) (figure 5.6C). Le comportement des NPs est super-paramagnétique à température ambiante.



**Figure 5.6.** (A) Image TEM, (B) diagramme DRX et (C) courbe  $M=f(H)$  (300K,  $M_s$  mesuré à 30 kOe) de NPs  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  CC typiques utilisées pour les mélanges avec les NPs FePt CFC.

### II.1.3 Ajustement de la composition des mélanges

Afin d'étudier l'influence de la proportion des NPs FeCo sur les propriétés des mélanges, nous avons visé différentes compositions  $(\text{FeCo})_x(\text{FePt})_{1-x}$ ,  $x$  variant entre 6% et 34%at. Il a pour cela été nécessaire de connaître la teneur en métal des NPs de départ.

Pour maîtriser la composition finale des mélanges, la teneur métallique des deux suspensions de départ a été estimée séparément à partir de mesures d'aimantations à saturation. Les mesures de  $M_s$  par VSM permettent d'estimer la teneur en métal en comparant l'aimantation à saturation de l'échantillon à celle des matériaux massifs correspondants. La méthode est moins précise que les analyses thermogravimétriques mais nécessite des temps de mesure beaucoup plus courts.

## II.2 Caractérisations préliminaires des mélanges

### II.2.1 Analyses avant recuit

**Analyses chimiques.** Le tableau 5.1 résume les compositions attendues et celles mesurées par EDX pour quelques mélanges. La composition globale  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_{100-(x+y)}$  rend compte des différentes proportions de chaque élément dans les échantillons. On remarque qu'il y a globalement une bonne correspondance entre les teneurs visées et celles mesurées. Notons tout de même que les échantillons A3, B3 et C2 ont des compositions significativement plus riches en FeCo que celles qui étaient visées. Cela peut être dû aux erreurs et incertitudes inhérentes aux mesures par EDX et par magnétométrie VSM.

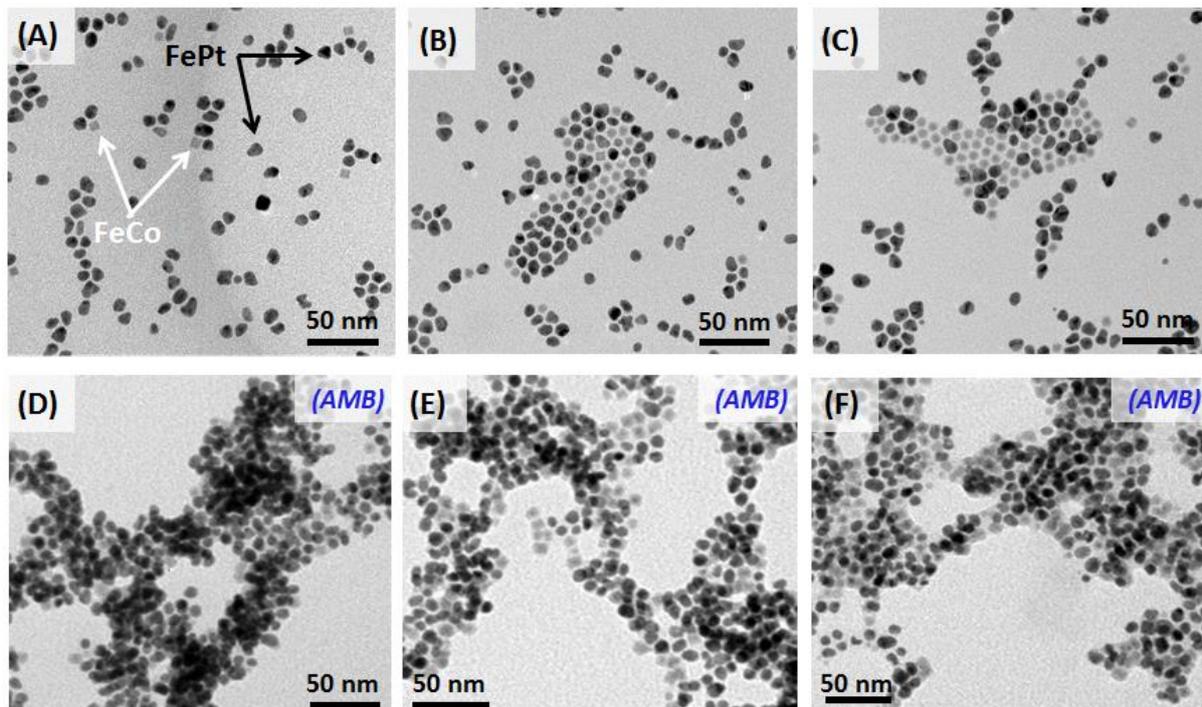
| Echantillon | %FeCo visé | Mesures par EDX - MEB |  |
|-------------|------------|-----------------------|--|
|             | %at. FeCo  | %at. FeCo             | Composition (%at.)                           |
| A1          | 7          | 8                     | $\text{Fe}_{47}\text{Co}_4\text{Pt}_{49}$    |
| A2          | 7          | 8                     | $\text{Fe}_{47}\text{Co}_4\text{Pt}_{49}$    |
| A3 (E12)    | 7          | 12                    | $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$    |
| B1          | 14         | 18                    | $\text{Fe}_{44}\text{Co}_9\text{Pt}_{47}$    |
| B2          | 14         | 10                    | $\text{Fe}_{48}\text{Co}_5\text{Pt}_{47}$    |
| B3 (E24)    | 14         | 24                    | $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ |
| C1          | 23         | 28                    | $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{14}\text{Pt}_{43}$ |
| C2 (E34)    | 23         | 34                    | $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ |

**Tableau 5.1.** Comparaison entre les teneurs en FeCo attendues (%at.) et celles mesurées par EDX - MEB (%at.) pour différents mélanges de NPs FePt et de NPs FeCo. Les compositions reportées dans ce tableau sont les moyennes des compositions estimées à partir de différentes zones analysées en MEB.

Dans la suite de cette section, les analyses seront plus particulièrement focalisées sur les échantillons A3, B3 et C2 car ils présentent des proportions en FeCo très différentes et ont été obtenus à partir des mêmes NPs FePt et NPs FeCo de départ, permettant ainsi une comparaison directe. Ces matériaux seront renommés E12, E24 et E34 respectivement, en relation avec la proportion de FeCo introduite.

**Analyses par microscopie.** La figure 5.7 présente les images TEM des mélanges de NPs FePt et de NPs FeCo correspondant aux échantillons E12, E24 et E34 du tableau 5.1. Les différentes figures correspondent aux mélanges avant (figures 5.7A-C) et après l'ajout d'AMB (figures 5.7D-F). Sur ces images, on peut distinguer les NPs FePt par leur contraste sombre et leur forme ovoïde, tandis que les NPs FeCo ont un contraste plus clair et une forme bien définie (figures 5.7A). Comme attendu, plus la proportion introduite de NPs FeCo est grande, plus la proportion de nano-objets de contraste clair est élevée.

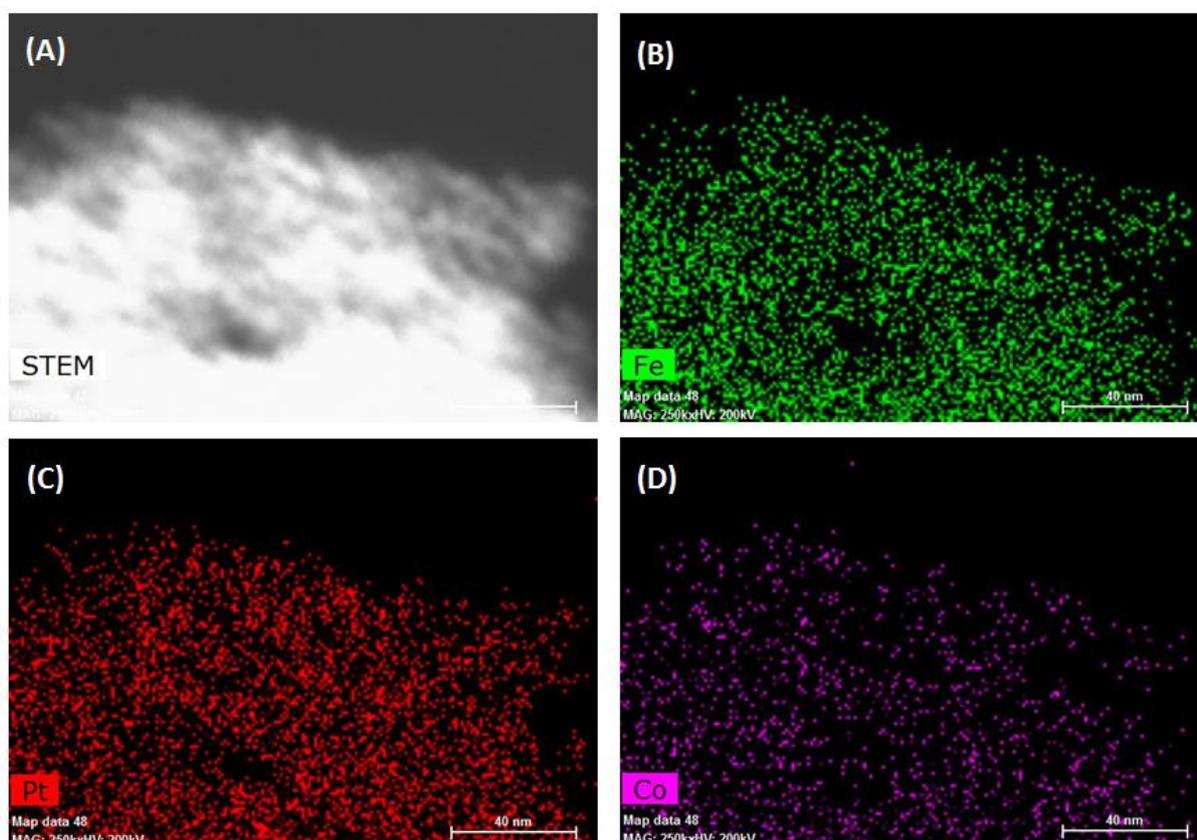
Lorsque les deux types de NPs sont simplement mélangés dans le THF, les particules sont bien dispersées sur les grilles de microscopie (figures 5.7A-C). Le plus souvent, la répartition des NPs FePt et FeCo est homogène. Notons cependant que pour les teneurs en FeCo les plus élevées, on observe parfois des NPs FeCo en contact les unes avec les autres (figures 5.7B,C). Lorsque l'AMB est ajouté dans le mélange, les particules ont clairement tendance à se regrouper et les distances inter-NPs sont beaucoup plus faibles, passant de 2 nm en moyenne à moins d'1 nm (figures 5.7D-F). Ces images confirment que l'échange des ligands de surface par ajout d'AMB permet d'assembler les deux types de nano-objets tout en favorisant un contact intime entre eux.



**Figure 5.7.** Images TEM des mélanges (A), (D) E12, (B), (E) E24 et (C), (F) E34. Les figures (A), (B) et (C) correspondent aux mélanges réalisés dans le THF, tandis que les figures (D), (E) et (F) correspondent aux mélanges après l'ajout de 1 équivalent molaire d'AMB par FePt.

Afin de vérifier l'homogénéité de la répartition des éléments chimiques après l'ajout d'AMB, des analyses locales par EDX ont été réalisées par C. Marcelot en microscopie en transmission sur l'échantillon E34 contenant la plus forte proportion de FeCo. La figure 5.8A montre une image par microscopie électronique en transmission à balayage en champ sombre annulaire (STEM-HAADF) d'un agglomérat de NPs FePt et de NPs FeCo. Les cartographies des éléments chimiques révèlent que les éléments Fe (figure 5.8B), Pt (figure 5.8C) et Co (figure 5.8D) sont répartis de façon homogène dans les agglomérats.

La composition chimique du mélange étudiée a été estimée par EDX – STEM à partir de ces cartographies chimiques sur différentes zones locales, mais également sur des régions beaucoup plus larges qui comprennent plusieurs agglomérats. Le tableau 5.2 montre que les deux estimations de compositions sont très proches l'une de l'autre, vérifiant ainsi que l'échantillon est très homogène. Les valeurs des compositions sont également en bon accord avec celles qui avaient été mesurées par EDX – MEB.

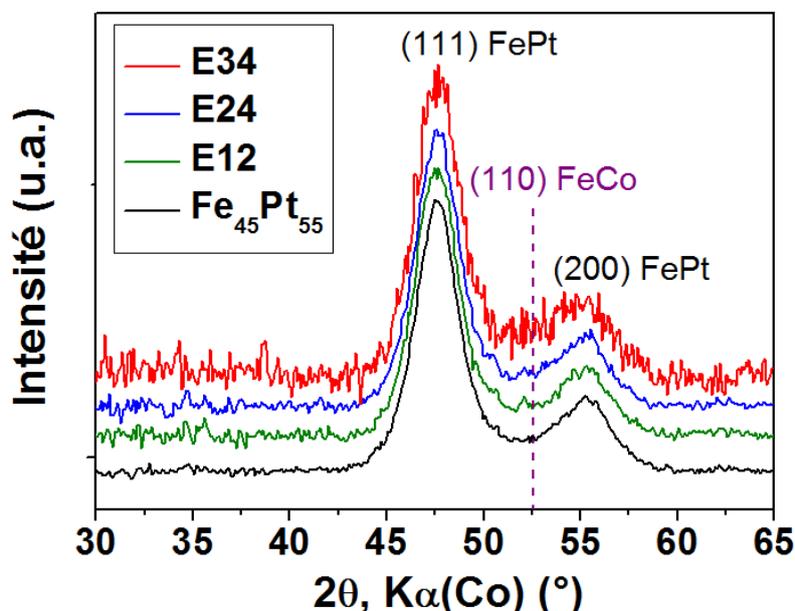


**Figure 5.8.** (A) Image STEM-HAADF du mélange E34 après l'ajout d'AMB. Cartographies chimiques (B) de Fe, (C) de Pt et (D) de Co sur la zone correspondant à la figure (A).

| Echantillon | Composition mesurée par EDX - STEM                 |  | Composition mesurée par EDX - MEB                  |
|-------------|--|--|--|
|             | Analyse globale (% at.)                            | Analyse locale (% at.)                             | Analyse globale (% at.)                            |
| E34         | Fe <sub>45</sub> Co <sub>17</sub> Pt <sub>38</sub> | Fe <sub>48</sub> Co <sub>16</sub> Pt <sub>36</sub> | Fe <sub>50</sub> Co <sub>17</sub> Pt <sub>33</sub> |

**Tableau 5.2.** Comparaison des compositions chimiques du mélange E34 estimées à partir des analyses par EDX-STEM (analyses globales sur plusieurs agglomérats en simultané ou analyses locales sur un seul agglomérat) et EDX-MEB (analyses globales seulement). Les compositions reportées dans ce tableau sont les moyennes des compositions estimées à partir de différentes zones.

**Analyses structurales.** Les diagrammes DRX montrent un signal intense de la phase FePt CFC (figure 5.9). En revanche le pic principal (110) de la phase FeCo CC n'est pas clairement détecté, même pour les plus fortes teneurs en FeCo. Les échantillons étant analysés sous air, les NPs FeCo se sont probablement oxydées en partie, atténuant drastiquement la diffraction par le fer-cobalt métallique. De plus, il est probable que les pics de FePt masquent ceux de FeCo, le facteur de diffusion atomique moyen de FePt étant bien plus élevé que celui de FeCo. Ce facteur est en effet proportionnel au numéro atomique en première approximation [Chaubey 2008, Wang 2013].



**Figure 5.9.** Diagrammes DRX des NPs Fe<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub> seules et des mélanges E12 (Fe<sub>49</sub>Co<sub>6</sub>Pt<sub>45</sub>), E24 (Fe<sub>48</sub>Co<sub>12</sub>Pt<sub>40</sub>) et E34 (Fe<sub>50</sub>Co<sub>17</sub>Pt<sub>33</sub>). Les pointillés correspondent à la référence du pic (110) de FeCo CC.

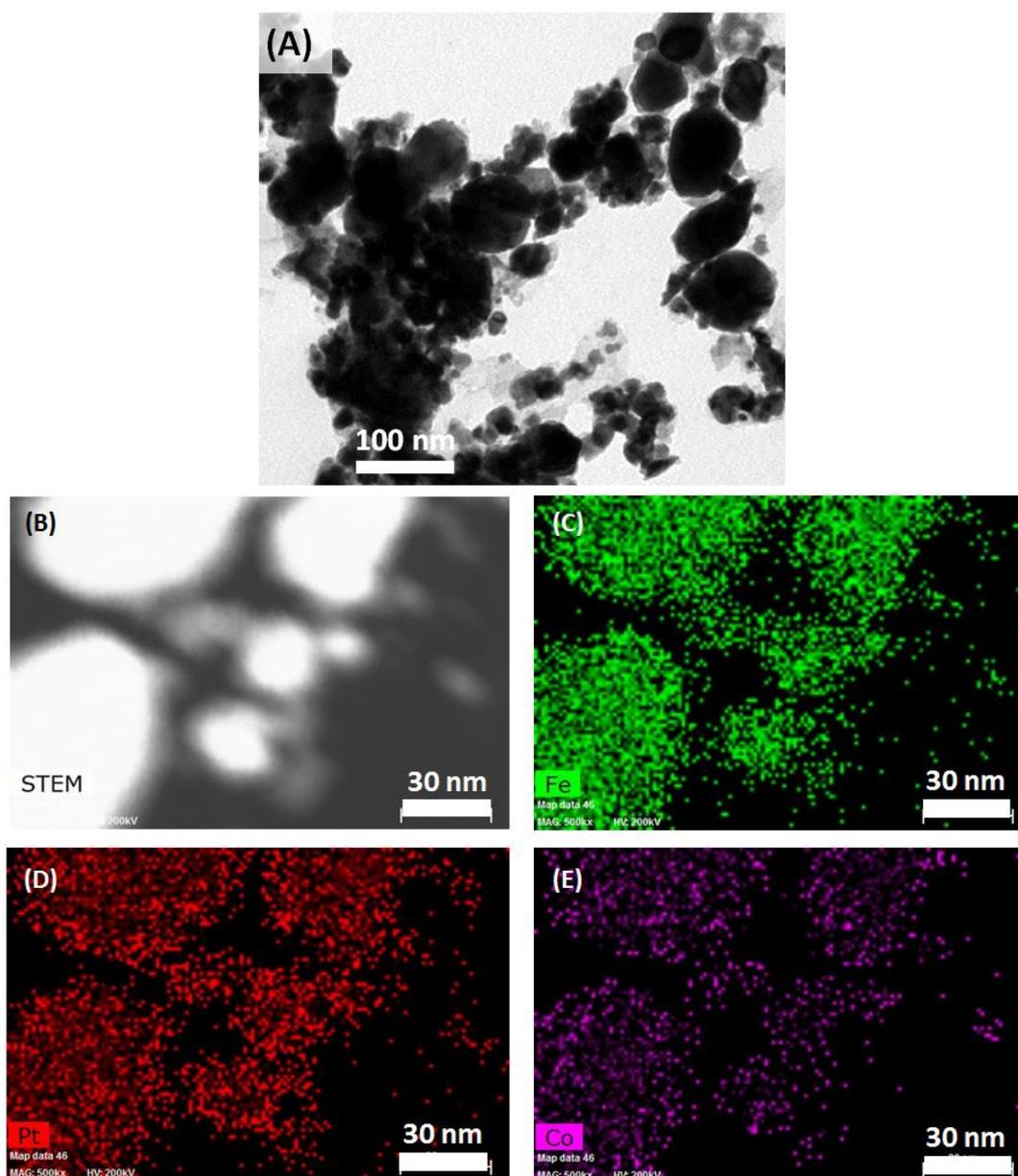
## **II.2.2 Analyses après recuit**

### ***II.2.2.1 Analyses par microscopie***

Après le recuit à 650°C sous *forming gas*, les NPs ont coalescé en grains de plusieurs centaines de nm (figure 5.10A), comme pour les NPs FePt seules (CHP3, section III).

Là encore, les analyses EDX locales révèlent que les éléments Fe, Co et Pt sont répartis de façon homogène au sein des grains (figures 5.10B-E). La résolution de la sonde EDX n'étant pas assez élevée, il n'est cependant pas possible de vérifier s'il s'agit de grains monophasiques FeCoPt ou de grains biphasiques FePt/FeCo. Des analyses par HRTEM n'ont pas pu être effectuées compte-tenu de la taille des objets et de leur polycristallinité.

Par ailleurs, les compositions estimées à partir des analyses EDX – STEM et EDX – MEB sont à nouveau très proches l'une de l'autre (tableau 5.3) et sont semblables aux valeurs mesurées avant recuit, confirmant ainsi l'homogénéité de l'échantillon après recuit.



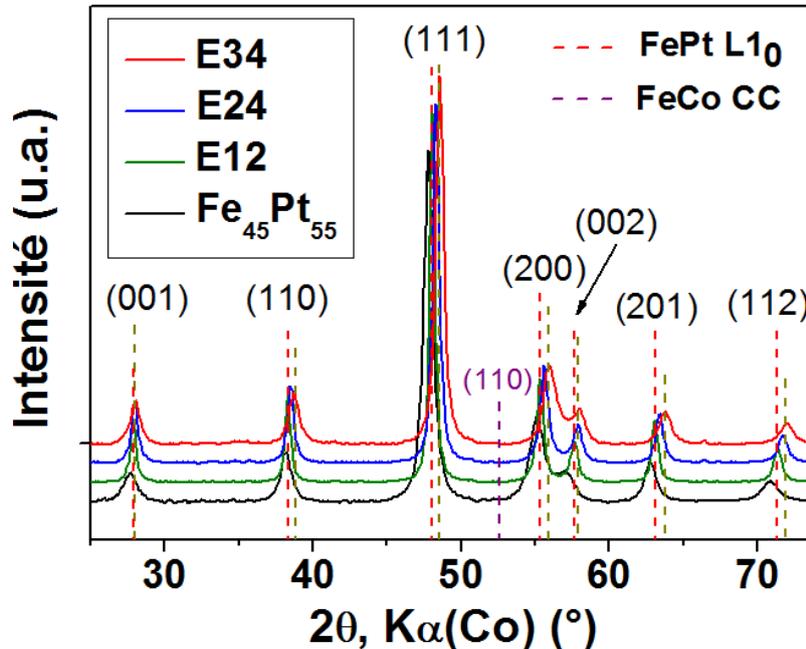
**Figure 5.10.** (A) Image TEM et (B) image STEM-HAADF du mélange E34 recuit 1h à 650°C sous *forming gas*. Cartographies chimiques (C) de Fe, (D) de Pt et (E) de Co sur la zone correspondante de la figure (B).

| Echantillon<br>Recuit<br>à 650°C | Composition mesurée par EDX – STEM                 |  | Composition mesurée par EDX – MEB                  |
|----------------------------------|--|--|--|
|                                  | Analyse globale (%<br>at.)                         | Analyse locale (%<br>at.)                          | Analyse globale (% at.)                            |
| E34                              | Fe <sub>49</sub> Co <sub>16</sub> Pt <sub>35</sub> | Fe <sub>49</sub> Co <sub>15</sub> Pt <sub>37</sub> | Fe <sub>50</sub> Co <sub>17</sub> Pt <sub>33</sub> |

**Tableau 5.3.** Comparaison des compositions chimiques du mélange E34 recuit à 650°C pendant 1h sous *forming gas*, estimées à partir des analyses EDX dans un TEM (analyses globales sur plusieurs agglomérats en simultané ou analyses locales sur un seul agglomérat) et dans un MEB (analyses globales seulement). Les compositions reportées dans ce tableau sont les moyennes des compositions estimées à partir de zones différentes.

### II.2.2.2 Analyses structurales

Les diagrammes DRX des trois échantillons E12, E24 et E34 montrent que le recuit entraîne la conversion de la phase FePt CFC dans la phase ordonnée de structure L1<sub>0</sub> (figure 5.11). La phase FeCo CC n'est observée dans aucun des cas.



**Figure 5.11.** (A) Diagrammes DRX des NPs Fe<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub> et des mélanges E12 (Fe<sub>49</sub>Co<sub>6</sub>Pt<sub>45</sub>), E24 (Fe<sub>48</sub>Co<sub>12</sub>Pt<sub>40</sub>) et E34 (Fe<sub>50</sub>Co<sub>17</sub>Pt<sub>33</sub>) recuits 1h à 650°C sous *forming gas*. Les pointillés rouges correspondent à la référence de FePt L1<sub>0</sub> et les violets à la référence de FeCo CC.

Les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ , le rapport  $c/a$ , le facteur d'ordre  $S_1$  et les largeurs à mi-hauteur des pics (001) et (002) des trois échantillons sont rassemblées dans le tableau 5.4. Lorsque la proportion de FeCo introduite dans le mélange augmente, nous observons :

- (i) Un décalage des pics de diffraction vers les grands angles qui correspond à une diminution conjointe des paramètres  $a$  et  $c$  de la phase L1<sub>0</sub> (figure 5.12A). Cette variation s'interprète par une incorporation progressive d'atomes de fer et de cobalt dans la phase L1<sub>0</sub> qui a pour effet de diminuer les deux paramètres (contrairement à une variation du facteur d'ordre qui fait varier  $a$  et  $c$  dans des sens différents, cf. Annexe 5) ;

- (ii) Le rapport  $c/a$  qui augmente légèrement mais reste très proche des valeurs mesurées sur les NPs FePt traitées seules à 650°C et le facteur d'ordre  $S_1$  qui diminue légèrement (tableau 5.4). Cette observation peut s'interpréter par une création progressive de désordre dans la structure  $L1_0$ , mais il est important de souligner que les valeurs de  $S_1$  restent élevées dans les trois cas.

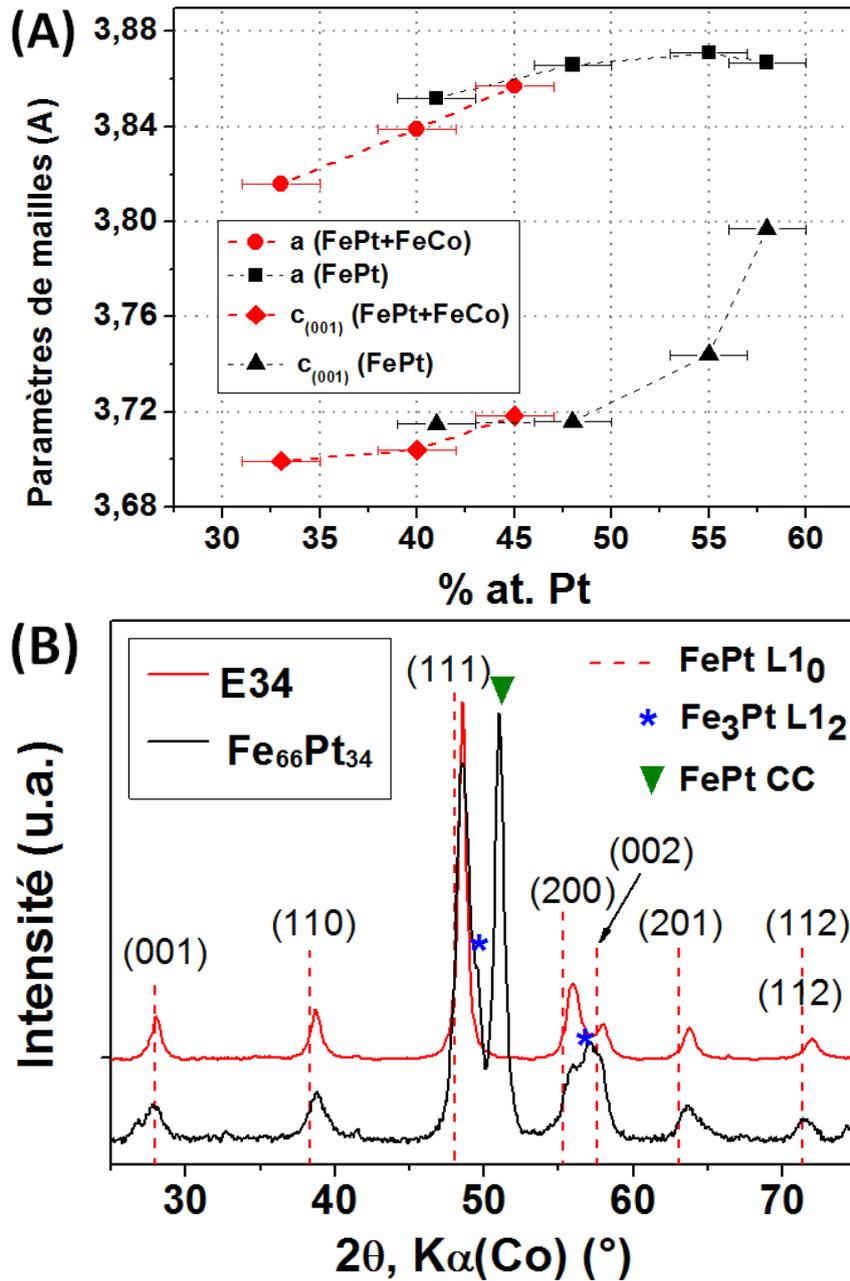
La diffraction des rayons X met donc en évidence avec la diminution de  $a$  et  $c$  une inter-diffusion des grains FePt et FeCo parallèlement à la conversion de la phase CFC des NPs  $Fe_{45}Pt_{55}$  initiales. Cette inter-diffusion enrichit la phase FePt  $L1_0$  en fer et en cobalt, elle est d'autant plus marquée que la quantité de FeCo introduite dans le mélange est grande. La variation de  $a$  et  $c$  avec la teneur en Pt s'inscrit dans le prolongement des valeurs des paramètres des NPs FePt seules recuites dans les mêmes conditions (figure 5.12A). En première analyse on pourrait conclure que cette inter-diffusion a été totale pour donner une phase  $(Fe_yCo_{1-y})_xPt_{1-x}$  de structure  $L1_0$  puisque c'est la seule phase observée sur les diffractogrammes.

| Echantillon                | E12                  | E24                     | E34                     |
|----------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Composition                | $Fe_{49}Co_6Pt_{45}$ | $Fe_{48}Co_{12}Pt_{40}$ | $Fe_{50}Co_{17}Pt_{33}$ |
| $a$ (Å)                    | 3,857                | 3,839                   | 3,816                   |
| $c_{(001)}$ (Å)            | 3,718                | 3,704                   | 3,699                   |
| $c_{(002)}$ (Å)            | 3,715                | 3,701                   | 3,700                   |
| $c/a$                      | 0,963                | 0,964                   | 0,970                   |
| $S_1$                      | 0,91                 | 0,92                    | 0,874                   |
| FWHM $2\theta_{(001)}$ (°) | 0,44                 | 0,53                    | 0,76                    |
| FWHM $2\theta_{(002)}$ (°) | 0,57                 | 0,70                    | 1,2                     |

**Tableau 5.4.** Paramètre  $a$ , paramètre  $c$  calculé à partir des pics (001) et (002), rapport  $c/a$ , facteur d'ordre  $S_1$  et largeur à mi-hauteur des pics (001) et (002) de la phase quadratique  $L1_0$  des échantillons NPs FePt+FeCo en différentes proportions traitées 1h à 650°C sous *forming gas*.

Néanmoins, l'analyse du diagramme de phases de l'alliage Fe-Pt montre que la composition  $\text{Fe}_{66}\text{Pt}_{34}$  se trouve à la limite entre les domaines FePt  $L1_0$  et  $\text{Fe}_3\text{Pt } L1_2$  (CHP1, section V.1). Si le recuit de l'échantillon E34 avait amené à une diffusion totale, nous pensons qu'une phase  $(\text{FeCo})_3\text{Pt}$  de structure  $L1_2$  aurait aussi été détectée. A titre de comparaison, les NPs  $\text{Fe}_{66}\text{Pt}_{34}$  préparées au chapitre 3, avec la même teneur en Pt que l'échantillon E34, cristallisent suivant un mélange de trois phases (FePt  $L1_0$ ,  $\text{Fe}_3\text{Pt } L1_2$  et FePt CC) après un recuit dans les mêmes conditions (figure 5.12B). De plus, une monophasé de composition  $(\text{FeCo})_{66}\text{Pt}_{34}$  ne peut combiner un paramètre d'ordre aussi élevé ( $S_1 = 0,9$ ) avec une si faible teneur en Pt [Barmak 2005]. Pour l'échantillon E34, la phase  $L1_0$  observée en DRX n'a donc pas incorporé la totalité du fer-cobalt introduit. Une autre phase, riche en fer et cobalt, devrait donc être présente même si cette dernière est masquée en DRX.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites grâce à la formule de Scherrer appliquée à l'élargissement des pics (111) de la phase FePt  $L1_0$  conduit à des valeurs différentes suivant l'échantillon. En effet cette taille est estimée à 30 nm pour E12, 24 nm pour E24 et 18 nm pour E34. Ces valeurs sont probablement sous-estimées car le désordre peut aussi contribuer à l'élargissement des pics. Néanmoins, la différence importante avec les tailles des particules observées en TEM après recuit (figure 5.10A), atteignant plusieurs centaines de nm, nous permettent de conclure que les particules sont polycristallines et sont donc constituées de « grains » pouvant interagir *via* un couplage d'échange.



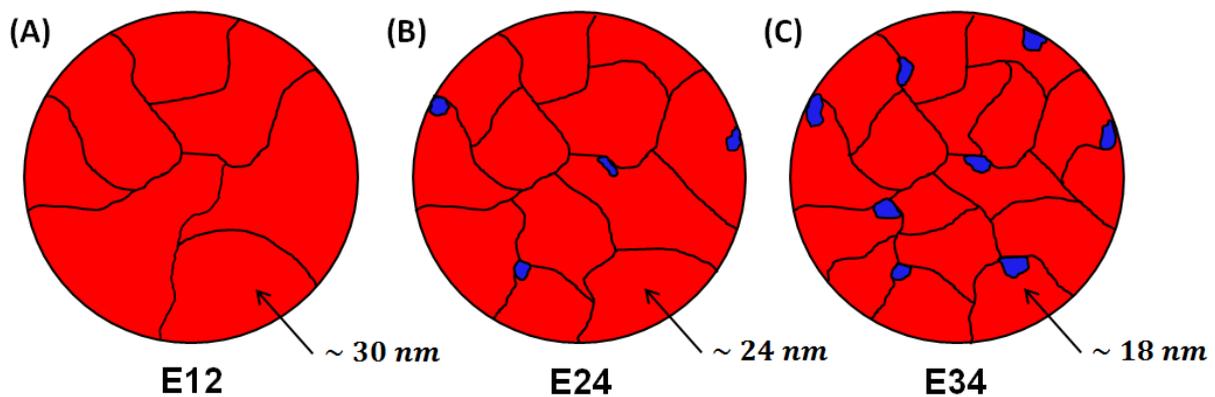
**Figure 5.12.** (A) Evolution des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de la teneur en Pt des mélanges E12 ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$ ), E24 ( $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ ) et E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ). (B) Diagrammes DRX du mélange E34 et des NPs  $\text{Fe}_{66}\text{Pt}_{34}$ . Tous les échantillons ont été recuits 1h à  $650^\circ\text{C}$  sous *forming gas*. Sur la figure (B), les pointillés correspondent à la référence de FePt L1<sub>0</sub>.

### II.2.2.3 Conclusion des analyses préliminaires après recuit

Le recouplement des diverses analyses préliminaires réalisées sur les mélanges recuits à 650°C nous permet de conjecturer sur la morphologie et la structure des grains constituant les matériaux (figure 5.13).

Les analyses TEM et EDX-STEM ont montré que les particules obtenues ont une taille moyenne autour de 100 nm, avec une répartition très homogène des éléments Fe, Co et Pt.

D'après les analyses structurales, le recuit des mélanges a conduit à l'inter-diffusion des phases de FePt et FeCo en parallèle à la mise en ordre d'une phase FePt  $L1_0$ . L'échantillon E12 présente des propriétés structurales très similaires à celles des NPs FePt seules. Il est donc probable qu'il s'agisse d'une monophasé FeCoPt  $L1_0$  (figure 5.13A). En revanche ces analyses laissent penser que l'échantillon E34 préparé avec le plus grande proportion de FeCo est un matériau constitué d'un mélange de la phase (FeCo)Pt  $L1_0$  et d'un reliquat d'une phase FeCo, non détectée en DRX car minoritaire et masquée par le facteur de diffusion du platine (figure 5.13C). L'échantillon E24 pourrait se trouver dans une situation intermédiaire entre E12 et E34, avec une infime proportion de phase douce (figure 5.13B). Les analyses magnétiques permettront de vérifier ces hypothèses.



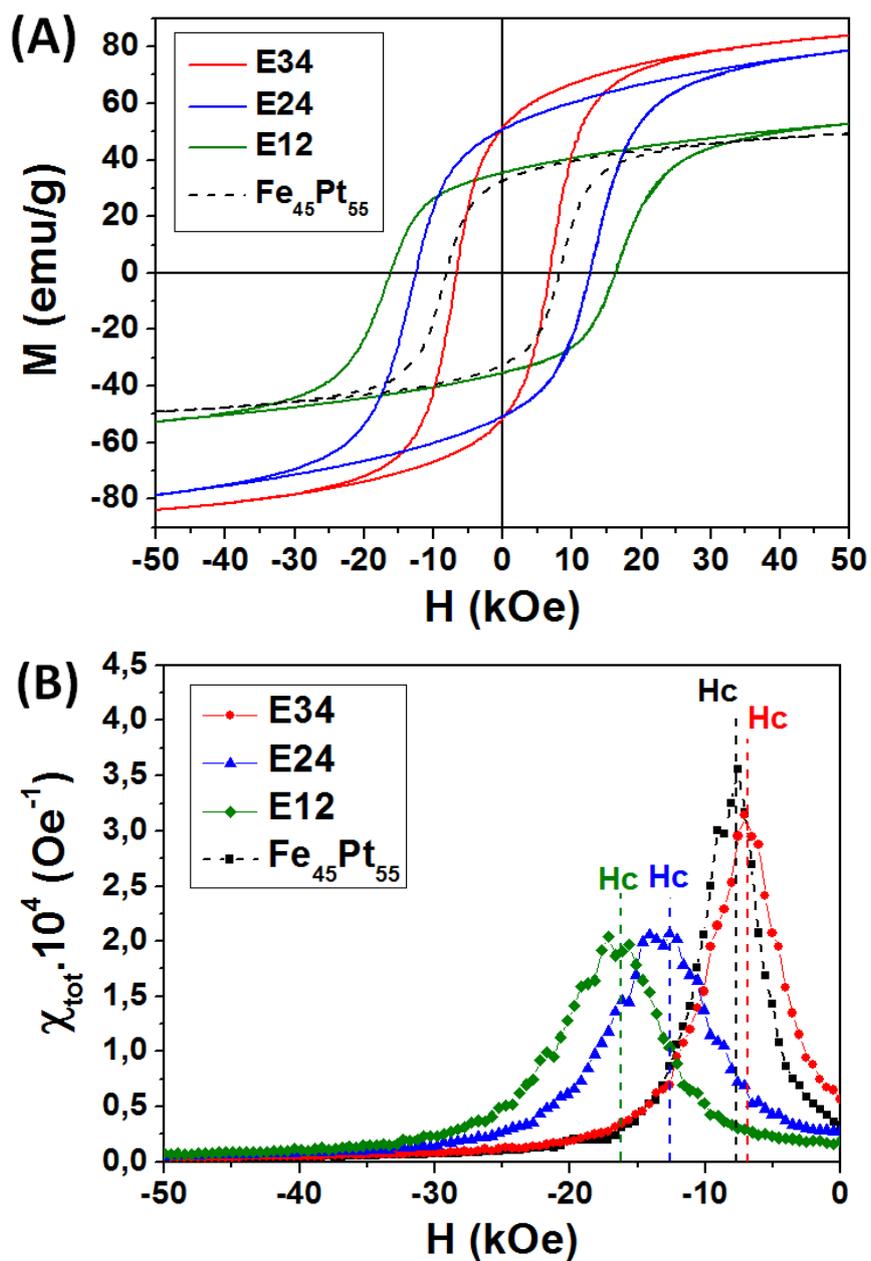
**Figure 5.13.** Représentations schématiques de la structure des particules polycristallines de 100 nm (en moyenne) observées en TEM pour les mélanges (A) E12 ( $Fe_{49}Co_6Pt_{45}$ ), (B) E24 ( $Fe_{48}Co_{12}Pt_{40}$ ) et (C) E34 ( $Fe_{50}Co_{17}Pt_{33}$ ) de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC recuits 1h à 650°C sous *forming gas*. La couleur rouge correspond aux phases dures Fe(Co)Pt  $L1_0$  et la couleur bleue correspond à une phase douce FeCo CC ; les lignes noires représentent les joints de grains ; les dimensions indiquées correspondent aux diamètres moyens des grains déduits des tailles moyennes de cristallites calculées par DRX.

## II.3 Caractérisations magnétiques après recuit

Etant donné que les NPs FePt CFC et les NPs FeCo CC sont super-paramagnétiques à température ambiante, cela n'avait aucun sens d'utiliser les techniques de caractérisation du CEIP sur les mélanges avant recuit. Dans les paragraphes suivants nous discuterons donc seulement des caractérisations magnétiques des matériaux E12, E24 et E34 après recuit à 650°C.

### II.3.1 Etude des cycles d'hystérésis à température ambiante

La figure 5.14A compare les courbes  $M=f(H)$  des composites à celle des NPs de FePt de départ recuites dans les mêmes conditions. Tous les échantillons présentent un cycle d'hystérésis très ouvert qui résulte de la mise en ordre de la phase FePt  $L1_0$  lors du recuit. D'autre part, une seule étape est observée sur les second et troisième quadrants des cycles. Ceci est confirmé par le tracé des susceptibilités totales qui ne présentent qu'un seul pic centré en  $H_c$  pour chaque échantillon (figure 5.14B). Le rapport  $M_r/M_s$  est supérieur à 0,5 dans tous les cas.

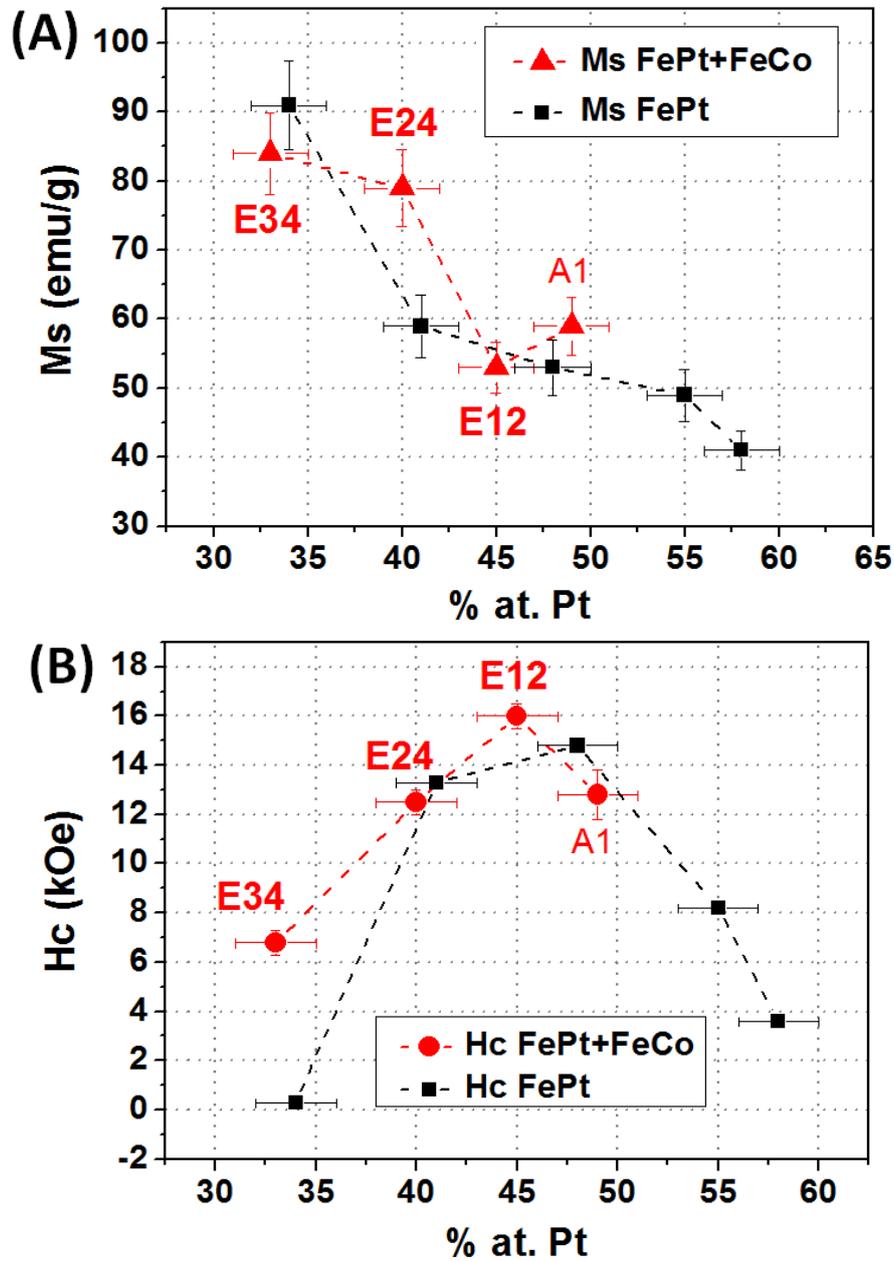


**Figure 5.14.** (A) Cycles d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 50 kOe) et (B) susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) des NPs  $\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$  et des mélanges E12 ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$ ), E24 ( $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ ) et E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ) recuits 1h à 650°C sous *forming gas*. Sur la figure (B), les pointillés correspondent au champ coercitif de chaque échantillon.

Sur la figure 5.15A sont reportées les valeurs de l'aimantation à saturation  $M_s$  en fonction de la teneur en Pt pour les mélanges (triangles rouges) et pour les NPs FePt seules (carrés noirs). L'évolution de  $M_s$  est semblable dans les deux cas, avec une augmentation de l'aimantation lorsque la proportion en atomes porteurs de moments magnétiques forts est plus importante.

Les champs coercitifs des mélanges et des NPs FePt seules sont reportés sur la figure 5.15B en fonction de la teneur en Pt. Dans les deux cas, la valeur du champ coercitif atteint une valeur optimale pour une teneur en platine de 45%at. Cette variation de  $H_c$  s'explique par la variation de l'anisotropie magnétocristalline avec la composition. Les valeurs de  $H_c$  des deux systèmes, mélanges et NPs FePt seules, sont proches lorsque la teneur en Pt est comprise entre 40% et 50% (échantillons E12 et E24 pour les mélanges).

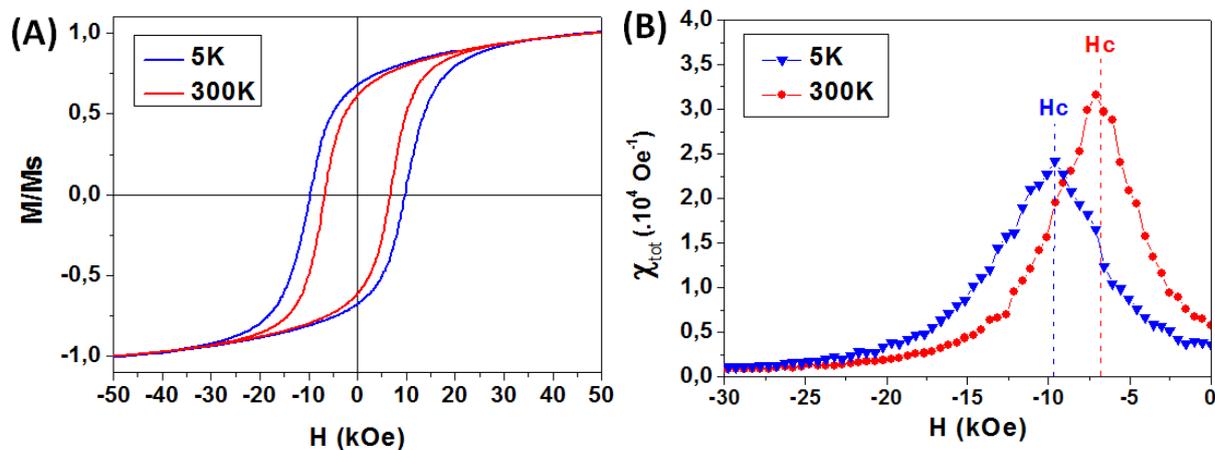
La situation est différente pour l'échantillon E34 qui présente un champ coercitif de 6,7 kOe alors que celui des NPs  $Fe_{66}Pt_{34}$  de même teneur en Pt est proche de 0. Ce résultat peut s'expliquer par le paramètre d'ordre élevé de la structure  $L1_0$  et par l'absence des phases douces  $Fe_3Pt$   $L1_2$  et FePt CC pour l'échantillon E34 contrairement aux NPs  $Fe_{66}Pt_{34}$ .



**Figure 5.15.** Evolution (A) de l'aimantation à saturation  $M_s$  (mesurée à 50 kOe), et (B) du champ coercitif  $H_c$  à 300K en fonction de la teneur en Pt dans des mélanges de NPs FePt et de NPs FeCo (points rouges) et des NPs FePt seules (points noirs). L'échantillon A1 du tableau 5.1 a été ajouté. Tous les échantillons ont été recuits 1h à 650°C sous *forming gas*.

### II.3.2 Etude des cycles d'hystérésis à basse température (5K)

Sur la figure 5.16A sont comparés les cycles d'hystérésis à 300K (courbe rouge) et à 5K (courbe bleue) de l'échantillon E34, qui est possiblement constitué de deux phases. Comme attendu, le champ coercitif et le rapport  $M_r/M_s$  sont plus élevés à basse température, avec des valeurs respectives de 9,7 kOe et 67%, contre 6,7 kOe et 61% à température ambiante. Le point notable cependant est que la courbe  $M=f(H)$  à basse température ne présente qu'une seule étape dans le cycle, ce résultat étant confirmé par le tracé de la susceptibilité totale (figure 5.16B). Nous avons obtenu des résultats similaires avec les échantillons E12 et E24.



**Figure 5.16.** (A) Cycles d'hystérésis ( $M_s$  mesuré à 50 kOe) et (B) susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) à 300K et à 5K du mélange E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ) recuit 1h à 650°C sous *forming gas*. Sur la figure (B), les pointillés correspondent au champ coercitif pour chaque température.

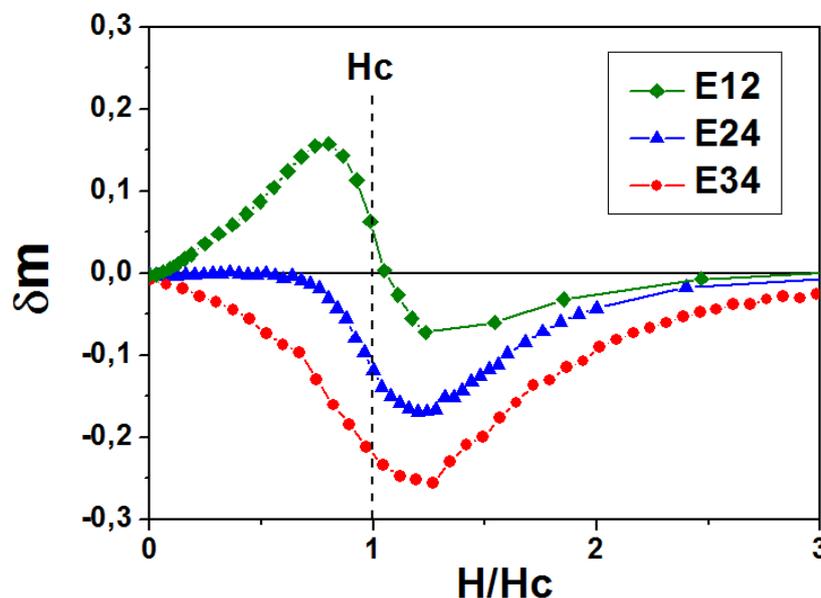
Aucun découplage n'étant observé à basse température, la présence d'un CEIP n'est pas mise en évidence. On pourrait donc penser que les grains de phase douce, s'ils sont présents, sont fortement minoritaires et/ou sont très petits, avec une taille qui reste en-dessous de la taille critique  $D_{mc}$  à 5K :  $D_m < D_{mc}(5K)$  dans l'équation 4.2 du CHP4 (section I.4). A titre indicatif, la valeur de  $D_{mc}(5K)$  est de l'ordre de 6-7 nm en prenant la valeur de  $K_1(\text{FePt } L1_0)$  à 5K de la référence [Inoue 2006].

### II.3.3 Etude des « $\delta m$ plots »

Les  $\delta m$  plots s'avérant être la technique de choix reportée dans la littérature pour identifier un CEIG et ce malgré ses limites de validité restreintes, nous avons comparé les comportements de nos trois composites (figure 5.17). Les valeurs de  $\delta m(H)$  sont reportées en fonction de  $H/H_c$  afin de comparer directement ces échantillons de coercivités différentes.

Le composite E12, de plus faible proportion introduite en FeCo, présente un pic positif pour un champ proche du champ coercitif, puis un pic négatif à plus haut champ. La présence du pic positif rendrait compte de la prédominance d'un CEIG dans le matériau [Pangiotopoulos 1996, Rong 2007].

En revanche, les valeurs de  $\delta m(H)$  sont uniquement négatives pour les mélanges E24 et E34, traduisant la prédominance des interactions magnétostatiques sur toute la plage de champs. Ces interactions sont plus fortes dans l'échantillon E34 comme le montre l'amplitude du pic négatif. Ceci est probablement dû à la présence d'une plus grande teneur en phase douce qui, avec un fort  $M_s$  et une faible anisotropie, tendrait à renforcer les interactions dipolaires [Panagiotopoulos 1996, Bollero 2002, Rong 2006].



**Figure 5.17.**  $\delta m$  plots des mélanges E12 ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$ ), E24 ( $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ ) et E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ) recuits à  $650^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*. Les pointillés indiquent la position du champ coercitif sur l'axe des abscisses.

Bien que cette méthode d'analyse soit largement répandue, elle ne permet donc pas de conclure à l'existence d'un CEIG ou d'un CEIP pour les échantillons E24 et E34, les interactions d'échange pouvant être masquées par les interactions dipolaires ou l'un des critères nécessaires à l'utilisation des  $\delta m$  plots pouvant ne pas être vérifié (NPs monodomains à anisotropie uniaxiale).

Nous nous intéresserons donc à l'étude des courbes de recul, moins courante, pour essayer de conclure à la présence ou non d'un CEIP dans l'échantillon E34.

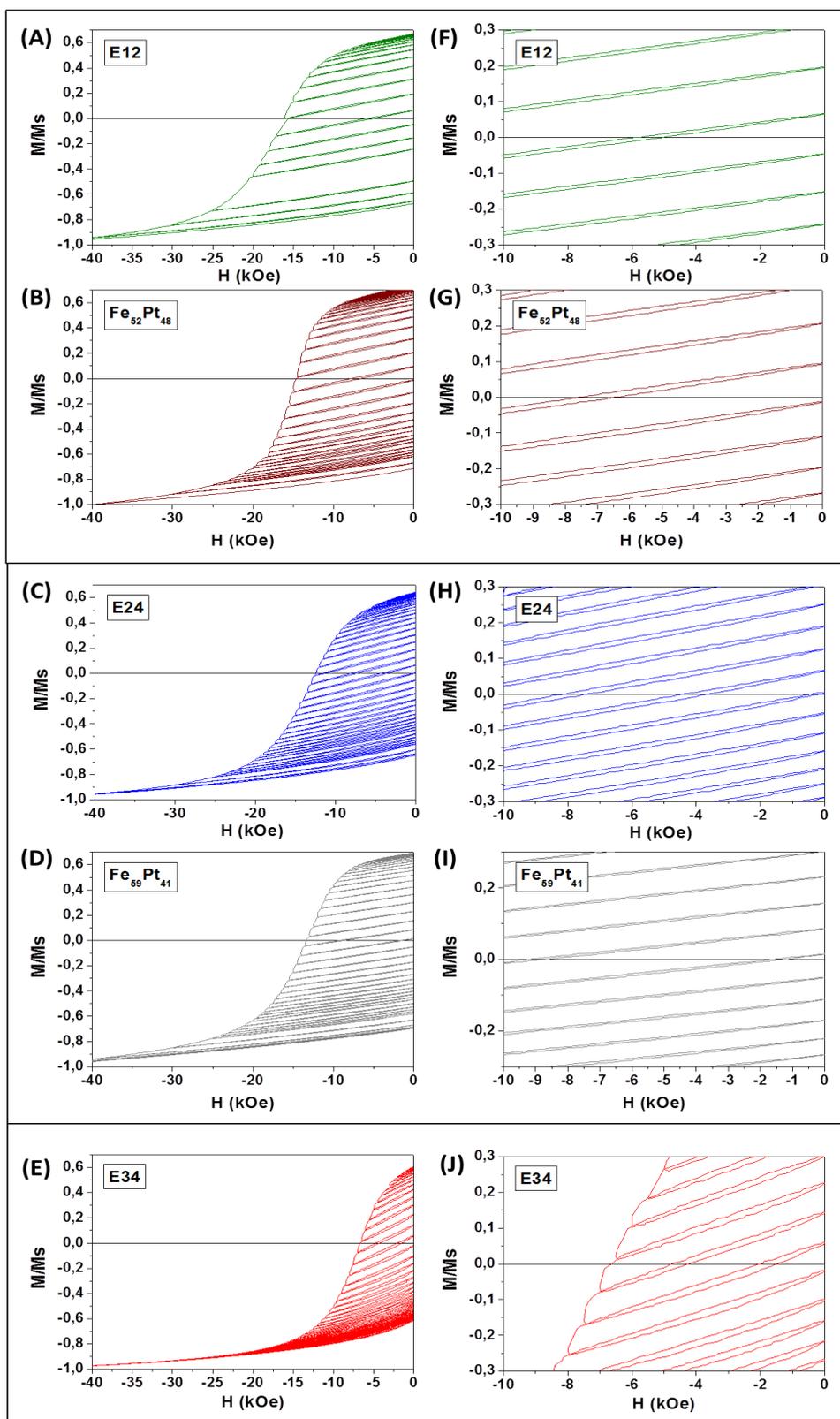
## **II.3.4 Etude des courbes de recul**

### ***II.3.4.1 Analyse des cycles de recul***

Sur la figure 5.18 sont tracées les mesures DCD des mélanges E12, E24 et E34. Pour comparer, nous avons également reporté les mesures DCD de NPs  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  et  $\text{Fe}_{59}\text{Pt}_{41}$  avec des teneurs en Pt comparables à celles de E12 (45%at. Pt) et E24 (40%at. Pt) respectivement. Ces références de NPs FePt ne présentaient qu'une phase FePt  $L1_0$  en DRX (CHP3, section II.4.2.1). Le mélange E34 (33%at Pt) ne peut pas être comparé avec les NPs  $\text{Fe}_{66}\text{Pt}_{34}$  car celles-ci présentaient un cycle d'hystérésis fermé. Les aimantations ont été divisées par Ms afin de comparer les matériaux. Notons que les courbes de recul n'ont pas nécessairement été acquises aux mêmes champs  $H_i$  d'un échantillon à l'autre.

Les figures 5.18F-J permettent de mieux comparer l'ouverture des cycles de recul, c'est-à-dire la différence d'aimantation entre la courbe supérieure et la courbe inférieure pour un même cycle de recul, lorsque les champs appliqués sont proches du champ coercitif des échantillons. On observe que les cycles de recul sont plutôt fermés pour les mélange E12 et E24 ainsi que leurs références de FePt respectives. En revanche l'échantillon E34, qui contient le plus de FeCo introduit, présente des cycles de recul clairement plus ouverts, en bon accord avec l'addition de phase douce dans les *spring magnets* [Rong 2007, Zheng 2008].

Il faut néanmoins souligner que les courbes de recul sont plutôt rectilignes, alors qu'elles ont généralement une forme beaucoup plus concave autour de  $H_c$  pour les *spring magnets* reportés dans la littérature (figure 4.9 du CHP4, section II.2.3.1) [Feutrill 1996].



**Figure 5.18.** Mesures DCD (300K, Ms mesuré à 50 kOe) des mélanges (A),(F) E12 ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$ ), (C),(H) E24 ( $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ ) et (E),(J) E34 E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ), ainsi que de NPs (B),(G)  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  et (D),(I)  $\text{Fe}_{59}\text{Pt}_{41}$ . Les figures (F), (G), (H), (I), (J) sont des zooms pour rendre compte de l'ouverture des cycles de recul mesurés à partir de champs proches du champ coercitif des échantillons. Tous les échantillons ont été recuits 1h à 650°C sous *forming gas*.

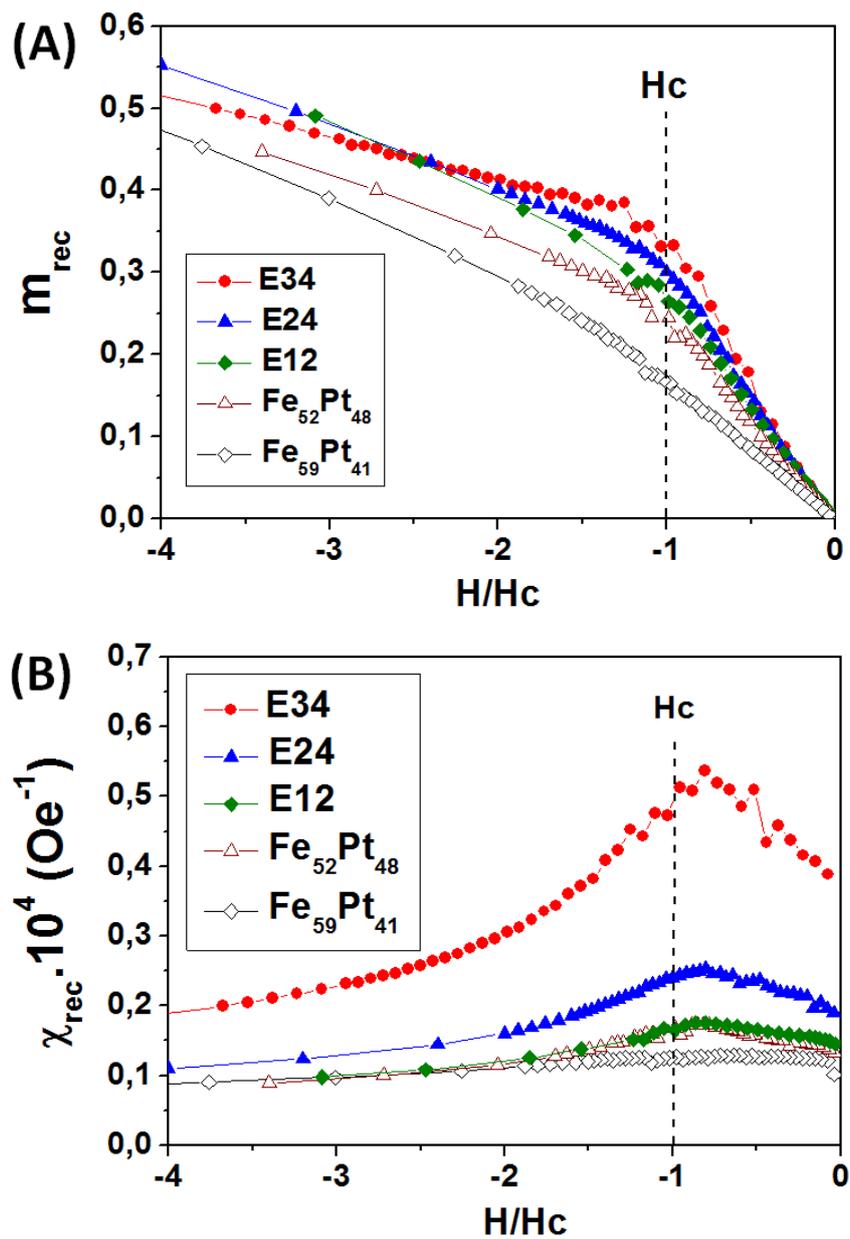
### **II.3.4.2 Aimantations récupérables**

Sur la figure 5.19A sont reportées les aimantations récupérables  $m_{\text{rec}}$  des mélanges E12, E24 et E34 ainsi que des NPs  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  et  $\text{Fe}_{59}\text{Pt}_{41}$  en fonction de  $H/H_c$ .

Dans le cas des trois mélanges, les valeurs de  $m_{\text{rec}}$  augmentent fortement pour  $H < H_c$ , puis la pente s'adoucit pour  $H > H_c$ , mais aucun ne présente de maximum prononcé sur la courbe  $m_{\text{rec}}=f(H/H_c)$ , caractéristique d'un comportement de *spring magnet*. Cependant le changement de pente dans la courbe  $m_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  est de plus en plus marqué de E12 à E34 et les valeurs de  $m_{\text{rec}}$  autour du champ coercitif augmentent progressivement avec la teneur en FeCo introduite. Ces variations de  $m_{\text{rec}}$  ont été mises en exergue en traçant les susceptibilités récupérables  $\chi_{\text{rec}}= m_{\text{rec}}/H$  en fonction du champ (figure 5.19B). En effet, les courbes  $\chi_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  présentent un maximum pour un champ légèrement inférieur à  $H_c$ , l'amplitude de ce maximum augmentant de E12 à E34 et donc avec la proportion en FeCo introduite.

On remarque par ailleurs que les courbes  $m_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  et  $\chi_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  des mélanges E12 et E24 sont toujours au-dessus des courbes des NPs FePt de référence.

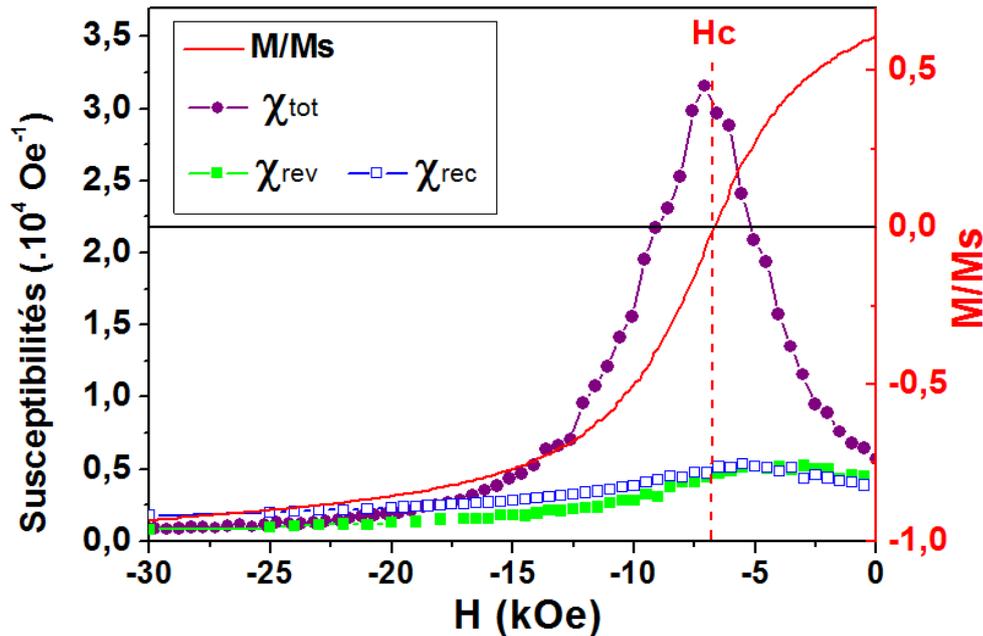
Les variations enregistrées sur les figures 5.19A et 19B semblent donc indiquer que les processus de retournement réversible de l'aimantation sont davantage présents lorsque la proportion en FeCo initiale augmente. Même si cette évolution reste modeste, cela va dans le sens d'une présence de phase douce dont la quantité augmente avec la proportion de NPs FeCo introduite au départ.



**Figure 5.19.** Evolution (A) des aimantations récupérables  $m_{rec}$  et (B) des susceptibilités récupérables  $\chi_{rec}$  en fonction de  $H/H_c$  pour les mélanges E12 ( $Fe_{49}Co_6Pt_{45}$ ), E24 ( $Fe_{48}Co_{12}Pt_{40}$ ) et E34 ( $Fe_{50}Co_{17}Pt_{33}$ ) et de NPs  $Fe_{52}Pt_{48}$  et  $Fe_{59}Pt_{41}$  recuits 1h à 650°C sous *forming gas*. Les pointillés indiquent le champ coercitif.

### II.3.4.3 Mesures de susceptibilité réversible

Afin de caractériser davantage le mélange E34, qui présenterait deux phases, nous avons tracé la courbe de désaimantation ainsi que les susceptibilités totale  $\chi_{\text{tot}}$ , réversible  $\chi_{\text{rev}}$  et récupérable  $\chi_{\text{rec}}$  sur la figure 5.20.



**Figure 5.20.** Courbe de désaimantation  $M/M_s=f(H)$  (300K,  $M_s$  mesuré à 50 kOe) et évolution des susceptibilités totale  $\chi_{\text{tot}}$ , réversible  $\chi_{\text{rev}}$  et récupérable  $\chi_{\text{rec}}$  en fonction du champ appliqué pour le mélange E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ) recuit 1h à 650°C sous *forming gas*. Les pointillés indiquent le champ coercitif.

La contribution de la susceptibilité réversible à la susceptibilité totale de l'échantillon E34 est relativement faible, le rapport  $\chi_{\text{rev}}/\chi_{\text{tot}}$  étant de l'ordre de 13% aux maxima de  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  et de  $\chi_{\text{tot}}=f(H)$ , contre 30 à 40% observés dans les *spring magnets* et 5% dans les monophasés durs [Feutrill 1996, Cornejo 1998]. Ce rapport diminue avec la teneur en FeCo introduite, avec des valeurs de 14% et 9% pour E24 et E12 respectivement.

La comparaison des susceptibilités réversibles  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  et récupérables  $\chi_{\text{rec}}=f(H)$  autour de  $H_c$  montre qu'elles sont quasiment superposables, confirmant ainsi le caractère rectiligne, *i.e.* non concave, des courbes de recul (figure 5.18).

## II.4 Bilan sur la voie A : NPs FePt CFC + NPs FeCo CC

Au travers de cette section, nous avons examiné les propriétés de mélanges de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC, synthétisées et assemblées par voie chimique, traitées à 650°C. Trois échantillons, E12, E24 et E34 contenant respectivement 12%at., 24%at. et 34%at. de FeCo introduits ont été étudiés en détail. Les principaux résultats sont reportés dans le tableau 5.5.

Grâce aux informations recoupées entre les différentes analyses, nous avons pu confirmer nos hypothèses sur la structure des particules polycristallines constituant les mélanges E12, E24 et E34 recuits à 650°C (figure 5.13) :

- L'étude des diagrammes DRX a montré sans ambiguïté une inter-diffusion prononcée entre FePt et FeCo lors du recuit, en parallèle avec la conversion de la phase FePt CFC. Cette inter-diffusion est **préjudiciable** à la stratégie développée car la proportion de phase douce dans le matériau final est faible et non contrôlée. Ainsi, les analyses ont montré que le mélange E12 présente des propriétés structurales et magnétiques quasi-identiques à celles des NPs FePt seules, traitées dans les mêmes conditions. L'inter-diffusion des phases a probablement été totale pour cet échantillon, conduisant à une **monophase (FeCo)Pt** ;
- En revanche pour l'échantillon E34, certaines analyses laissent penser qu'il s'agit d'un **matériau biphasique** constitué d'une phase dure (FeCo)Pt  $L1_0$  très majoritaire et d'une phase douce FeCo minoritaire couplées par un CEIP. Les propriétés structurales et magnétiques dévient par rapport à celles des NPs FePt seules. Deux techniques de caractérisation de CEIP en particulier (aimantations récupérables et susceptibilité réversible) ont montré que les propriétés sont intermédiaires entre celles d'une monophase dure et celles d'un *spring magnet* typique. On peut aussi conclure que les analyses magnétiques s'avèrent beaucoup plus sensibles que les analyses structurales pour montrer la présence d'une phase douce dans notre système.
- Certaines propriétés magnétiques de l'échantillon E24 sont intermédiaires entre celles de E12, monophasique, et E34, biphasique. Il pourrait donc s'agir d'un matériau biphasique avec une infime proportion de phase douce.

| Caractérisation |                                    | Remarques générales  | Remarques spécifiques   |   |   |
|-----------------|------------------------------------|--|---|---|---|
|                 |                                    |  | E12   | E24   | E34   |
| EDX-MEB         | Composition (%at.)                 |  | Fe <sub>49</sub> Co <sub>6</sub> Pt <sub>45</sub>   | Fe <sub>48</sub> Co <sub>12</sub> Pt <sub>40</sub>  | Fe <sub>50</sub> Co <sub>17</sub> Pt <sub>33</sub>  |
| TEM             | clichés TEM                        |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Particules polycristallines</li> <li>- Taille moyenne ~ 100 nm</li> </ul>  |   |   |
|                 | EDX locale                         |  | X   | X   | Répartition très homogène des éléments  |
| DRX             | Phases                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte inter-diffusion</li> <li>- FePt L1<sub>0</sub>, seule détectée</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Comportement structural proche des NPs FePt seules</li> <li>- Taille moyenne des cristallites : 30 nm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Comportement structural proche des NPs FePt seules</li> <li>- Taille moyenne des cristallites : 24 nm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de phase supplémentaire malgré une faible teneur en Pt</li> <li>- Taille moyenne des cristallites : 18 nm</li> </ul> |
|                 | Paramètre d'ordre S <sub>1</sub>   |  | 0,91  | 0,92  | 0,88 (très élevé pour une aussi faible teneur en Pt)  |
| VSM             | Cycle d'hystérésis à 300K          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'accident dans le cycle</li> <li>- Mr/Ms &gt; 0,5</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hc = 16 kOe, valeur similaire à celle des NPs FePt seules*</li> <li>- Ms = 53 emu/g</li> </ul>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hc = 12 kOe, valeur similaire à celle des NPs FePt seules*</li> <li>- Ms = 79 emu/g</li> </ul>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hc = 6,8 kOe contre 0 kOe pour les NPs FePt seules*</li> <li>- Ms = 84 emu/g</li> </ul>                                  |
|                 | Cycle d'hystérésis à 5K            |  | Pas d'accident dans le cycle  |   |   |
|                 | δm plots                           |  | δm positif à bas champ → CEIG   | δm négatif : interactions dipolaires prédominantes  | δm négatif : interactions dipolaires prédominantes  |
|                 | Cycles de recul                    |  | Cycles fermés, courbes de recul rectilignes   | Ouverture des cycles intermédiaire entre E12 et E34, courbes de recul rectilignes   | Cycles ouverts, courbes de recul rectilignes  |
|                 | Aimantation récupérable            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de maxima sur m<sub>rec</sub>=f(H)</li> <li>- Augmentation du maximum de χ<sub>rec</sub>=f(H) avec %at. FeCo</li> </ul> | Evolution proche des NPs FePt seules*   | Evolution intermédiaire entre E12 et E34  | Changement de pente prononcé  |
|                 | χ <sub>rev</sub> /χ <sub>tot</sub> |  | 9%  | 14%   | 17%   |

**Tableau 5.5.** Comparaison des propriétés des mélanges E12, E24 et E34 de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC recuits 1h à 650°C sous *forming gas*. \* = de même teneur en platine ; X = donnée manquante.

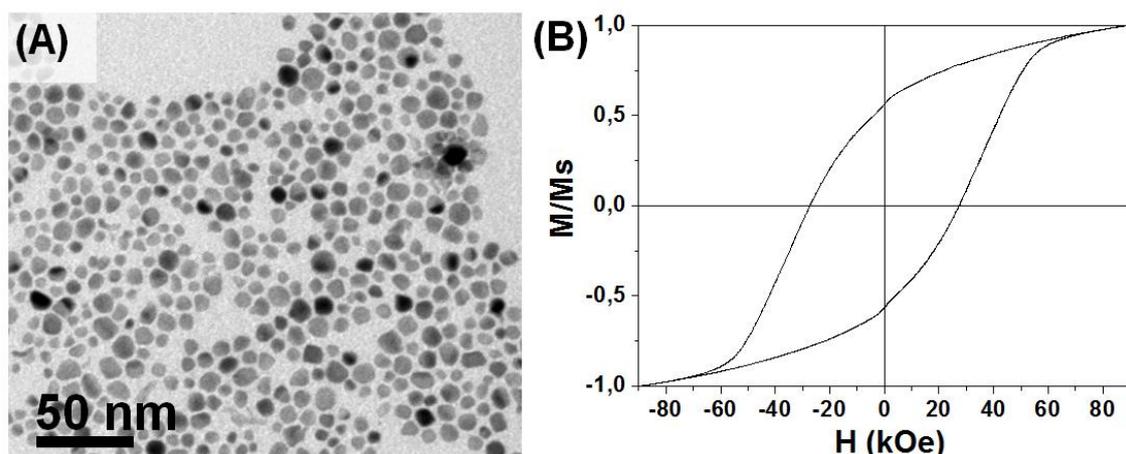
### III. Voie B : Mélange de nanoparticules FePt L1<sub>0</sub> et de nano-bâtonnets Co HCP

Dans cette seconde voie, nous avons également réalisé plusieurs séries d'assemblages binaires (Co)<sub>x</sub>-(FePt)<sub>1-x</sub> à partir de NPs de FePt L1<sub>0</sub> et de NBs Co HCP introduits dans des proportions différentes. La présence d'un couplage d'échange efficace sera cruciale pour parvenir à augmenter le champ coercitif des NBs Co. Nous revenons d'abord sur les propriétés des particules individuelles avant de décrire les assemblages et de détailler les propriétés des matériaux avant et après recuit à 400°C.

#### III.1 Propriétés des NPs individuelles utilisées pour les mélanges

##### III.1.1 Nanoparticules FePt L1<sub>0</sub>

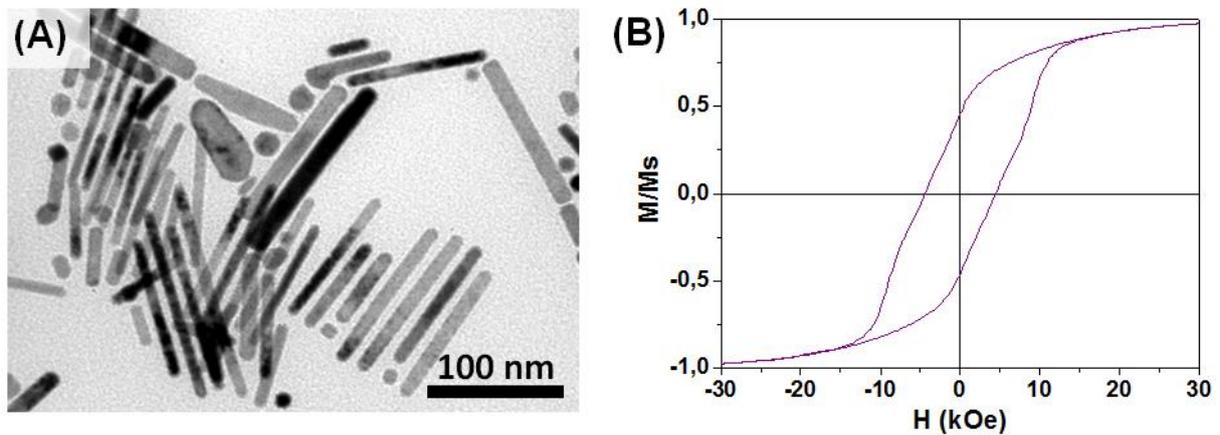
Les NPs FePt L1<sub>0</sub> utilisées dans les mélanges sont celles obtenues par le procédé multi-étapes que nous avons présenté dans le chapitre 3 (section III). La taille moyenne des NPs est de l'ordre de 10 nm et leur champ coercitif est de 27 kOe (figure 5.21). On rappelle que le cycle d'hystérésis présente un léger accident à champ nul, accident que nous avons attribué à la présence d'une faible fraction de particules de petite taille dont la mise en ordre est incomplète (CHP3, section III.3).



**Figure 5.21.** (A) Image TEM de NPs FePt L1<sub>0</sub> obtenues par réduction d'un mélange d'acétylacétonates métalliques, recuites à 850°C sous protection de MgO, puis déprotégées par un lavage HCl ( $D = 9,4 \pm 2,0$  nm) et (B) Cycle d'hystérésis (300K, M<sub>s</sub> mesuré à 90 kOe) de la poudre dispersée dans du tétracosane ( $H_c = 27$  kOe,  $M_r/M_s = 0,56$ ).

### III.1.2 Nano-bâtonnets Co HCP

Les NBs Co utilisés dans les mélanges ont été synthétisés *via* le procédé polyol présenté au chapitre 2. Afin de minimiser le volume des grains de phase « douce » tout en gardant un champ coercitif élevé, nous avons privilégié des NBs Co fins et relativement courts avec un diamètre moyen de 9,2 nm et une longueur moyenne de 75 nm (figure 5.22A). De tels nano-objets ont pu être obtenus grâce aux travaux actuels de B. Grindi au LPCNO, en combinant un chauffage micro-ondes avec l'utilisation du chlorure de ruthénium anhydre (CHP2, section I.4). Rappelons que cette synthèse conduit aussi à la formation de bâtonnets très courts et de sphères. Les champs coercitifs sont compris entre 4 et 6 kOe suivant les échantillons (figure 5.22B).



**Figure 5.22.** (A) Image TEM de NBs Co de longueur moyenne  $L_m = 75$  nm et de diamètre moyen  $D_m = 9,2$  nm ( $RA_m = L_m/D_m = 8,2$ ) et (B) Cycle d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 30 kOe) d'une poudre isotrope dispersée dans du tétracosane ( $H_c = 4,5$  kOe,  $M_r/M_s = 0,48$ ).

### III.1.3 Ajustement de la composition des mélanges

Les NBs Co ont directement été prélevés dans la solution de polyol obtenue en fin de synthèse. La dissolution de la coquille de MgO des NPs FePt@MgO recuites conduisant aux NPs FePt  $L1_0$  est effectuée juste avant le mélange avec les NBs Co. Afin d'étudier l'influence de la proportion de NBs Co sur les propriétés avant et après recuit, nous avons visé différentes compositions  $(Co)_x(FePt)_{1-x}$ , avec  $x$  compris entre 19% et 50% at.

Pour les NBs Co, nous avons estimé les quantités de cobalt en connaissant la concentration en ions  $Co^{2+}$  introduits initialement dans la solution de polyol (0,08 M) et en

considérant que la synthèse était totale [Aït Atmane 2014]. Les quantités de FePt L<sub>10</sub> ont été déduites des quantités initiales de NPs FePt@MgO recuites, en tenant compte du rapport FePt/MgO mesuré par EDX et des rendements que nous avons estimés au chapitre 3 (sections III.2 et III.6).

Par abus de langage, nous parlerons de « phase douce » pour désigner les NBs Co qui ont été mélangés aux NPs FePt L<sub>10</sub>, car ils présentent un champ coercitif bien plus faible, même s'il n'est pas nul.

## III.2 Caractérisations préliminaires des mélanges

### III.2.1 Analyses avant recuit

**Analyses chimiques.** Le tableau 5.6 résume les compositions attendues et celles mesurées par EDX pour plusieurs mélanges. Seuls les résultats obtenus à partir des mêmes NBs Co et des mêmes NPs FePt L<sub>10</sub> de départ sont reportés. On remarque qu'il y a globalement une bonne correspondance entre la teneur en cobalt visée et mesurée. L'écart maximal par rapport à la composition attendue est observé pour l'échantillon S19, avec une déviation de 6%, la principale source d'erreur venant des étapes de purifications qui entraînent des pertes de matière.

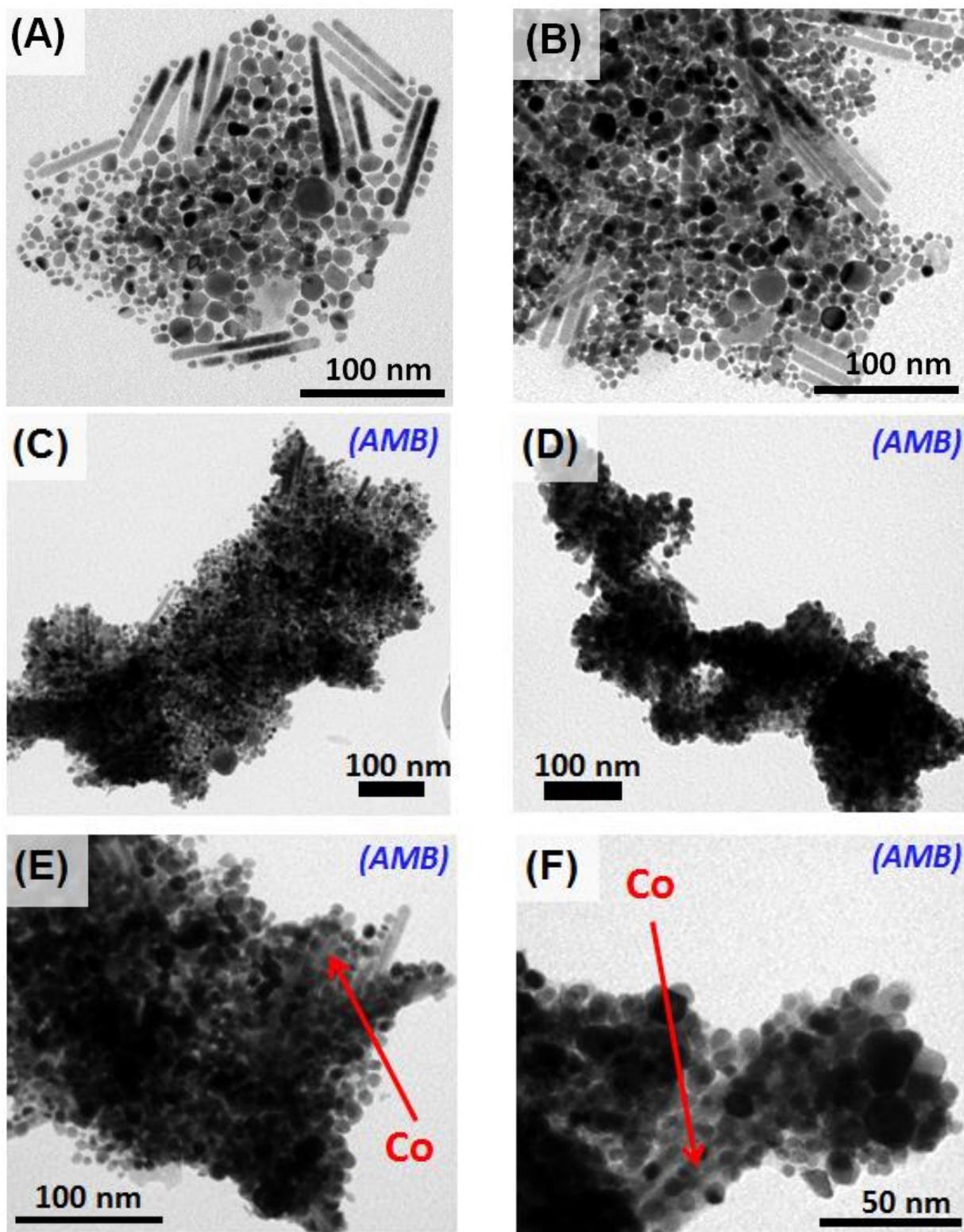
La composition globale Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Pt<sub>100-(x+y)</sub> rend compte des différentes proportions de chaque élément dans les mélanges. On note que le rapport Fe/Pt est presque systématiquement inférieur à 1, avec des valeurs avoisinant le rapport 45/55, alors que les NPs FePt enrobées de MgO avaient une composition proche de Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> au départ. Cela confirme à nouveau les pertes en Fe dues au traitement à l'acide pour dissoudre la coquille d'oxyde de magnésium (CHP3, section III.4).

| Echantillon | %Co visé | Mesures par EDX - MEB |  |               |
|-------------|----------|-----------------------|--|---------------|
|             | %at.     | %at. Co               | Composition (%at.)                                 | Rapport Fe/Pt |
| <b>S19</b>  | 25       | 19                    | Fe <sub>36</sub> Co <sub>19</sub> Pt <sub>45</sub> | 44/56         |
| <b>S24</b>  | 25       | 24                    | Fe <sub>33</sub> Co <sub>24</sub> Pt <sub>43</sub> | 43/57         |
| <b>S50</b>  | 50       | 50                    | Fe <sub>25</sub> Co <sub>50</sub> Pt <sub>25</sub> | 50/50         |

**Tableau 5.6.** Comparaison entre les teneurs (%atomique) en Co attendues et celles mesurées par EDX-MEB pour différents mélanges de NPs FePt L<sub>10</sub> et de NBs Co. Les compositions reportées dans ce tableau sont les moyennes des compositions estimées à partir de zones différentes.

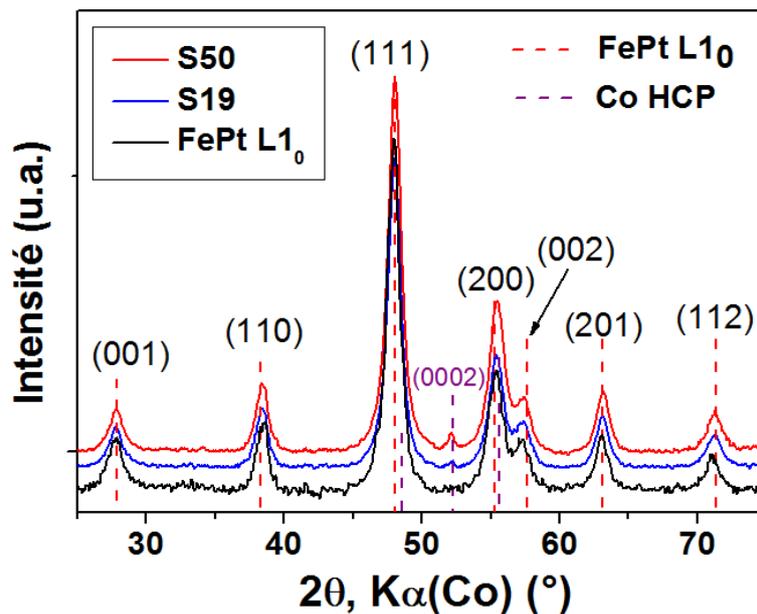
Dans la suite, les analyses seront focalisées sur les échantillons S19 et S50 qui présentent des proportions en Co très différentes.

**Analyses par microscopie.** La figure 5.23 présente les images TEM correspondantes. Avant l'ajout d'AMB, la répartition des deux types de NPs semble être plutôt homogène (figures 5.23A,B). On note tout de même que lorsque la proportion de NBs Co augmente, ceux-ci ont tendance à se regrouper en fagots sur la grille de microscopie (figure 5.23B). Après l'ajout d'AMB dans la suspension initiale, les NPs sont agglomérées en amas grâce à l'échange de ligands (figures 5.23C,D). On peut observer que les NPs FePt L1<sub>0</sub> et les NBs Co, distinguables par leur forme allongée, sont assemblés selon un contact intime (figures 5.23E,F).



**Figure 5.23.** Images TEM des mélanges (A),(C),(E) S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et (B),(D),(F) S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ). Les figures (A) et (B) correspondent aux mélanges avant l'ajout d'AMB et les figures (C), (D), (E) et (F) correspondent aux mélanges après l'ajout d'AMB.

**Analyses structurales.** Les diagrammes DRX des mélanges révèlent la présence de la phase FePt L1<sub>0</sub> et celle du Co HCP (figure 5.24). Cependant, même pour le mélange S50 avec la plus forte proportion en Co, le signal de Co HCP est beaucoup plus faible que celui de FePt L1<sub>0</sub>. Cela est principalement dû à la différence de facteur de diffusion atomique entre le platine et le cobalt. Notons également que sur la plage angulaire sondée, seul le pic (0002) à  $2\theta = 52,2^\circ$  de la phase Co HCP se distingue clairement de la phase FePt L1<sub>0</sub>, sans toutefois que cette réflexion soit la plus intense. A titre d'information, les pics (10-10) et (10-11) de la phase Co HCP se situent à  $48,6^\circ$  et  $55,6^\circ$  respectivement sur le diffractogramme.



**Figure 5.24.** Diagrammes DRX de NPs FePt L1<sub>0</sub> et des mélanges S19 (Fe<sub>36</sub>Co<sub>19</sub>Pt<sub>45</sub>) et S50 (Fe<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Pt<sub>25</sub>). Les pointillés rouge et violet correspondent aux références de FePt L1<sub>0</sub> et de Co HCP respectivement.

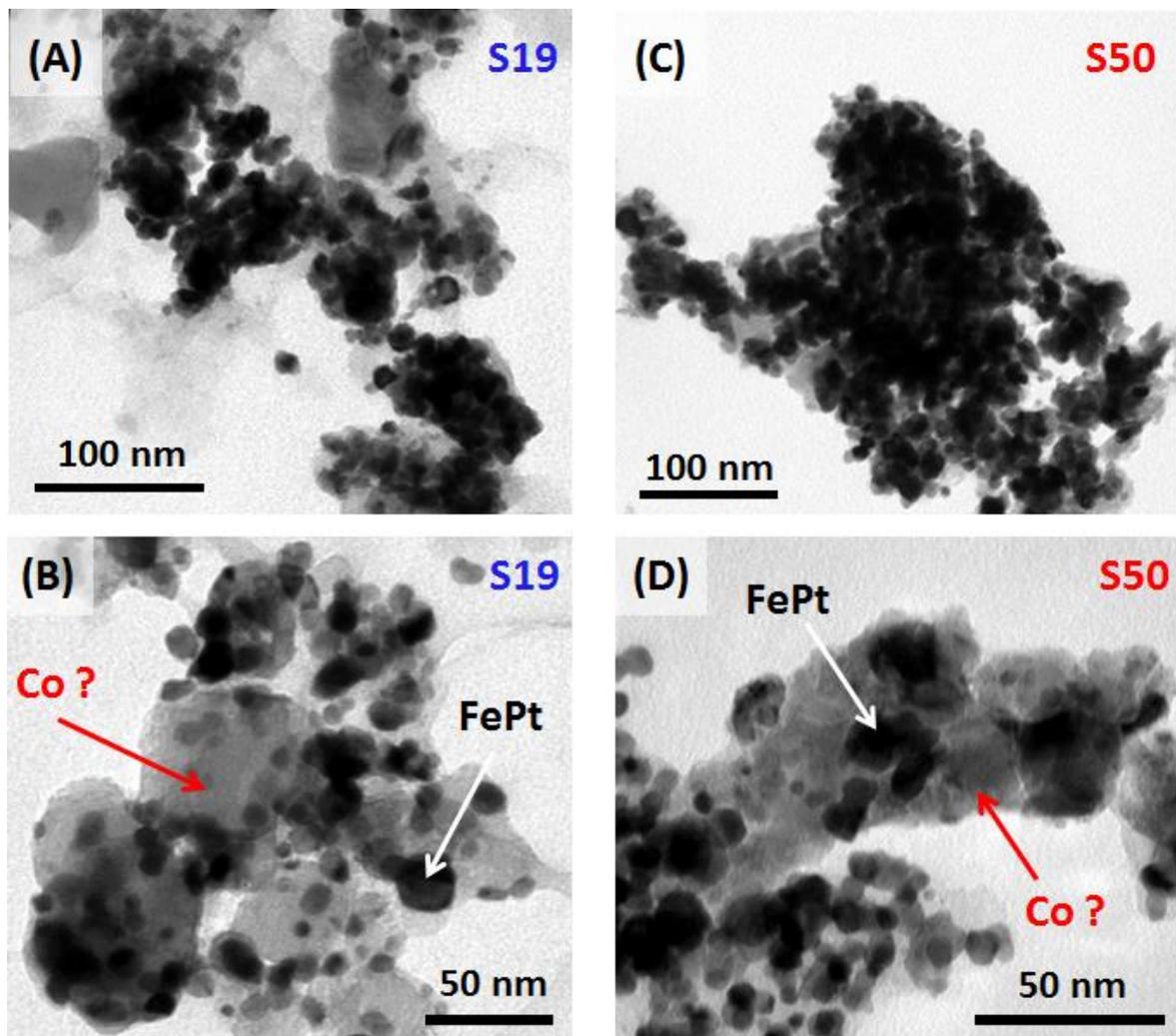
## III.2.2 Analyses après recuit

### III.2.2.1 Analyses par microscopie

Les images TEM montrent que le recuit à  $400^\circ\text{C}$  a entraîné d'importantes modifications morphologiques (figure 5.25A-D). Les formes anisotropes des NBs Co semblent avoir disparues. Les matériaux sont constitués d'agglomérats sub-micrométriques, polycristallins, issus d'un frittage des objets de départ. Cette morphologie granulaire est plutôt homogène d'un agglomérat à l'autre. Dans certaines zones, des particules isotropes de contraste sombre sont entourées d'une couche continue plus claire. Cela pourrait correspondre

à des NPs FePt enrobées de cobalt (figures 5.25B,D). L'épaisseur de cette couche peut atteindre plusieurs dizaines de nm sur certaines zones.

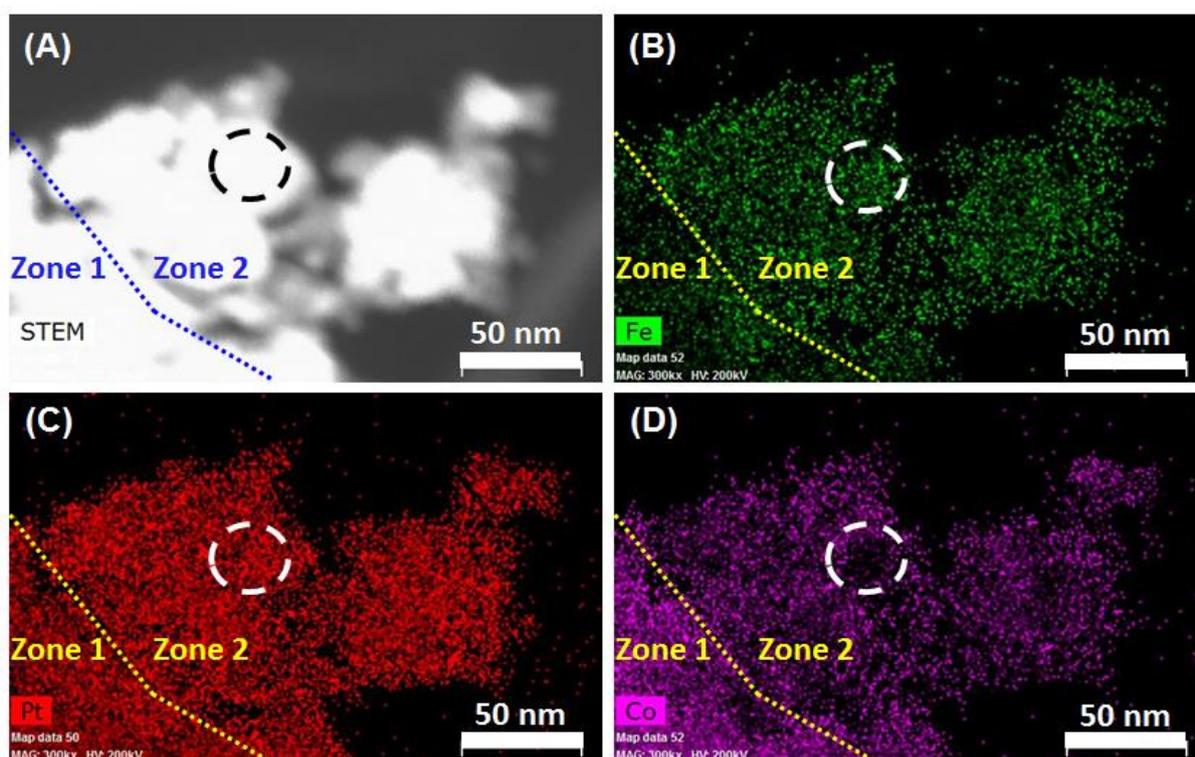
Le recuit a donc fait disparaître presque totalement les bâtonnets de cobalt. Aït Atmane *et al.* ont montré que les NBs Co seuls perdent leur forme anisotrope lorsqu'ils sont chauffés au-delà de 300°C [Aït Atmane 2013]. En revanche, une coquille de carbone ou d'antimoine recouvrant totalement les bâtonnets permet de maintenir leur forme 1D jusqu'à 400°C [Ibrahim 2013]. Dans le cas présent, même si un mélange intime est obtenu entre les NBs Co et les NPs FePt L1<sub>0</sub>, cela n'est pas suffisant pour empêcher leur dégradation morphologique à haute température. Cependant, si les parties plus claires des images correspondent bien, comme nous le supposons, à du cobalt et les plus sombres aux particules de fer-platine, un bon contact a été réalisé.



**Figure 5.25.** Images TEM des échantillons (A), (B) S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et (C), (D) S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) après recuit d'1h à 400°C sous *forming gas*.

Des analyses EDX ont été réalisées en STEM par C. Marcelot sur l'échantillon S50. Les cartographies chimiques des éléments Fe, Pt et Co, présentées sur les figures 5.26B, C et D respectivement, correspondent au cliché de STEM-HAADF de la figure 5.26A. Ces cartographies montrent une répartition globalement homogène des trois éléments métalliques. On peut donc raisonnablement conclure que le changement de forme des bâtonnets n'a pas entraîné de ségrégation marquée entre le fer-platine et le cobalt.

Cependant, en accord avec les différents contrastes observés sur la figure 5.25, des variations locales de teneur en Co ont été mesurées : 56%at. dans la zone 1 contre seulement 34%at. dans la zone 2 de la figure 5.26. On peut ainsi voir localement des défauts en cobalt correspondant probablement à la présence de particules FePt (cercles sur la figure 5.26). Une cartographie plus fine des éléments s'est avérée délicate car les agglomérats sont trop épais pour le TEM.



**Figure 5.26.** (A) Image STEM-HAADF du mélange S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) recuit à  $400^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*. Cartographies chimiques des éléments Fe (B), Pt (C) et Co (D) sur le cliché correspondant de la figure (A). Les zones 1 et 2 sont séparées par le trait en pointillés ; le cercle en pointillés indique une partie riche en FePt et pauvre en Co.

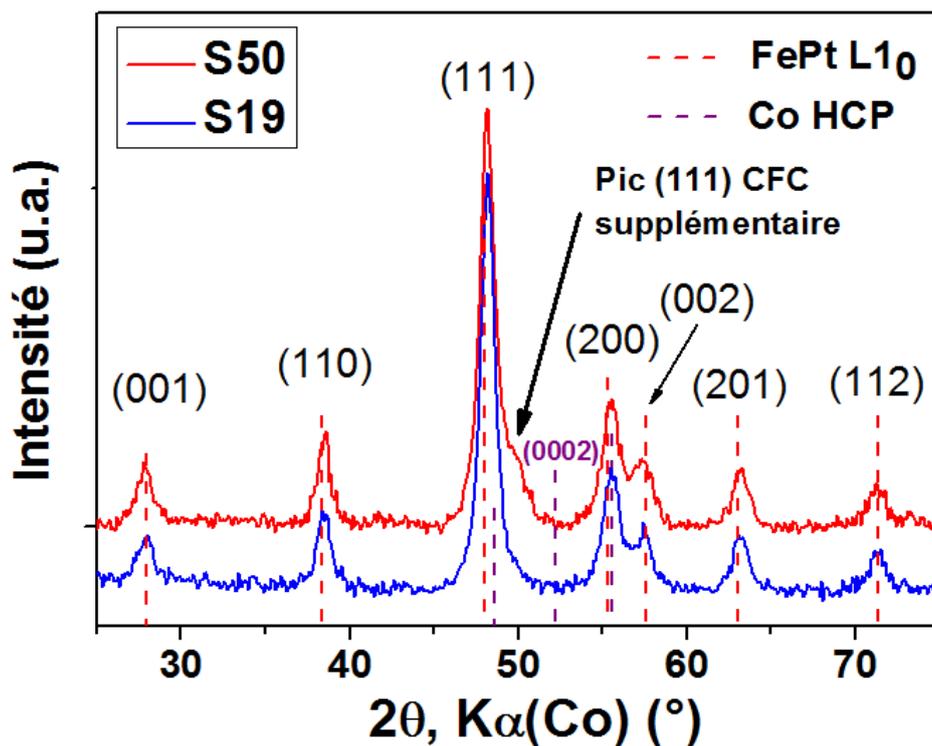
### III.2.2.2 Analyses structurales

Sur la figure 5.27 sont présentés les diagrammes DRX des échantillons S19 et S50 recuits à 400°C. On observe les pics d'une phase FePt L1<sub>0</sub> mais la diffraction de la phase Co HCP n'est pas détectée, et ce même pour le mélange S50. Cet échantillon présente en revanche un épaulement aux grands angles sur le pic (111) de la structure FePt L1<sub>0</sub>. La position de ce pic ( $2\theta = 49,6^\circ$ ) et la distance associée ( $d = 2,130 \text{ \AA}$ ) nous laissent penser qu'il s'agit du pic (111) d'une phase CFC alliant cobalt, fer et platine. A titre indicatif, la position du pic (111) de la phase cubique Fe<sub>3</sub>Pt L1<sub>2</sub> se situerait à  $2\theta = 49,1^\circ$  ( $d = 2,152 \text{ \AA}$ ).

Le recuit à 400°C induit également un léger décalage des pics de la phase FePt L1<sub>0</sub> vers les grands angles, traduisant la diminution des paramètres  $a$  et  $c$  (tableau 5.7) qui peut s'interpréter comme le résultat d'une inter-diffusion partielle entre les NPs FePt et le cobalt lors du recuit. Cette variation des paramètres  $a$  et  $c$  était beaucoup plus marquée avec les mélanges de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC (voie A). En effet pour S19 et S50, le paramètre  $a$  est de 3,845 Å après recuit à 400°C, contre 3,839 Å et 3,816 Å pour les échantillons E24 et E34 contenant 40 et 33%at. de Pt respectivement. De même, le paramètre  $c$  est de 3,72 Å pour S19 et S50 après recuit contre 3,70 Å pour les composés E24 et E34. On peut donc conclure que l'inter-diffusion bien que présente, reste très limitée pour les échantillons S19 et S50 et modifie peu la structure L1<sub>0</sub>.

Pour le mélange S19, le paramètre d'ordre  $S_1$  de la phase FePt L1<sub>0</sub> après le recuit a été estimé autour de 0,6. Cette valeur peut sembler faible, mais nous avons montré au chapitre 3 que l'étape de déprotection des NPs FePt@MgO conduit à la dissolution du fer en surface des particules, diminuant le paramètre d'ordre global de l'échantillon sans pour autant altérer ses propriétés magnétiques (CHP3, section III.5). Par ailleurs la valeur de  $S_1$  pour le mélange S50 n'a pas pu être estimée en raison de la présence du pic (200) de la phase additionnelle CFC qui doit se situer entre les pics (200) et (002) de la phase L1<sub>0</sub>.

La taille des cristallites calculée, en négligeant l'influence des contraintes, à partir de l'élargissement des pics (111) de la phase FePt L1<sub>0</sub> est de l'ordre de 10 nm pour les échantillons S19 et S50, comme pour les NPs FePt L1<sub>0</sub> de départ. Malgré la forte coalescence des objets observée en microscopie, il semble donc qu'il n'y ait pas de croissance notable des grains de structure L1<sub>0</sub>. Lorsque l'on applique la formule de Scherrer sur le pic de la phase supplémentaire CoFePt CFC présente dans l'échantillon S50, une valeur de 3-4 nm est estimée.



**Figure 5.27.** Diagrammes DRX des mélanges S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) recuits à  $400^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*. Les lignes verticales rouges et violettes en pointillés correspondent aux références du FePt  $\text{L1}_0$  et du Co HCP respectivement.

| Echantillon | S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) |              | S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) |              |
|-------------|--|--------------|--|--------------|
|             | Avant recuit   | Après recuit | Avant recuit   | Après recuit |
| a (Å)       | 3,850  | 3,846        | 3,848  | 3,845        |
| c (Å)       | 3,727  | 3,720        | 3,724  | 3,723        |

**Tableau 5.7.** Paramètres  $a$  et  $c$  de la phase FePt  $\text{L1}_0$  pour les mélanges S19 et S50 avant et après recuit à  $400^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*.

### **III.2.2.3 Conclusions des analyses préliminaires après recuit**

Le recouplement des diverses analyses préliminaires réalisées sur les mélanges recuits à 400°C nous permet de conjecturer sur la morphologie et la structure des grains constituant les matériaux (figure 5.28).

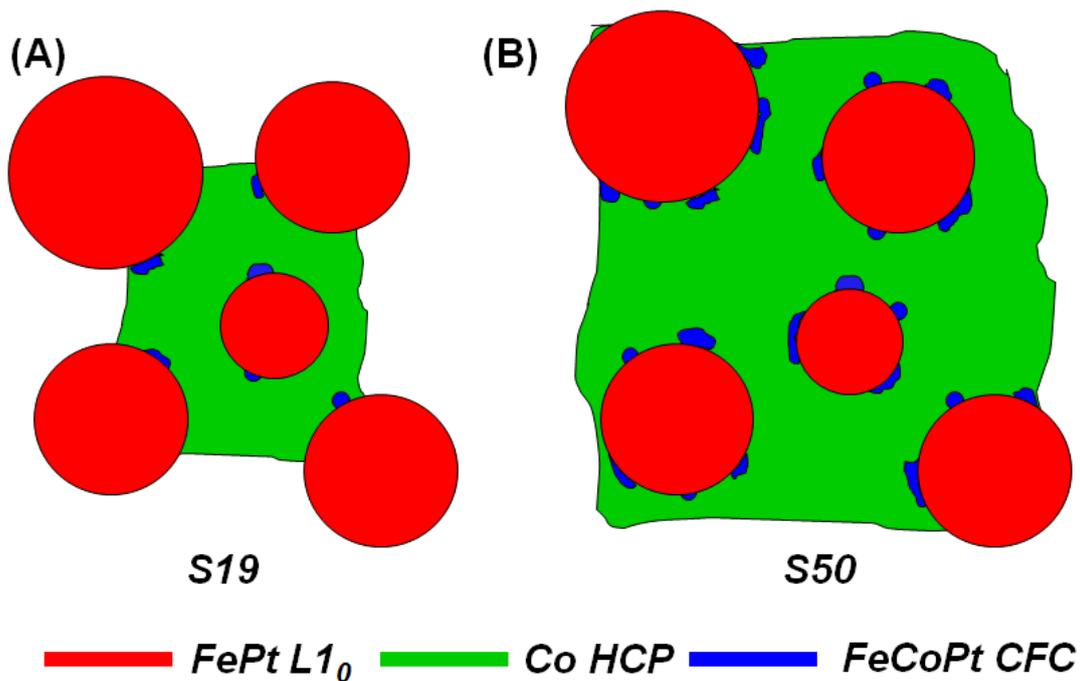
Les assemblages (NPs FePt L1<sub>0</sub>/AMB/NBs Co HCP) se transforment à 400°C en un matériau composite dans lequel les grains FePt L1<sub>0</sub> ont peu évolué en taille, structure et composition, les diffractogrammes ayant montré que l'inter-diffusion de ces phases reste limitée. Cependant les NBs Co ont perdu leur forme initiale. La stabilité thermique des NBs Co en présence des NPs FePt semble donc être similaire à celle qui avait été reportée sur des NBs Co recuits seul [Ciuculescu 2009, Aït Atmane 2013].

Les images TEM et les cartographies EDX semblent montrer que le Co est réparti de façon plutôt homogène, autour et entre les particules FePt, et qu'il subsiste des zones riches en Co. Le contact entre les deux phases a donc bien été favorisé.

Les études antérieures sur la stabilité thermique des NBs Co ont montré que la structure HCP persiste à 400°C et que la phase Co CFC n'apparaît qu'au-delà de 450°C, en accord avec le diagramme de phase [Ibrahim 2013]. Nous pouvons donc proposer l'hypothèse que les matériaux obtenus après recuit sont des mélanges de phases Fe(Co)Pt L1<sub>0</sub> (pauvre en Co), Co HCP nano-structurée invisible en DRX car masqué par le facteur de diffusion du platine, et CoFePt CFC riche en Co (présente de façon évidente pour l'échantillon S50, et probablement présente pour S19 mais en plus faible proportion car non détecté en DRX).

Nous pensons que cette dernière phase CoFePt CFC pourrait se trouver aux joints de grains entre les particules de Co et celles de FePt. En effet, les analyses par DRX ayant révélé que l'inter-diffusion reste faible quelle que soit la proportion de NBs Co introduite au départ, il est probable que l'inter-diffusion ait été localisée à l'interface des NPs FePt L1<sub>0</sub> et des grains Co HCP. Ceci est appuyé (i) par la faible taille de cristallites de cette phase (3-4 nm) et (ii) par le fait que les NPs FePt L1<sub>0</sub>, obtenues après dissolution de la coquille MgO, présentent une surface riche en Pt (CHP3, section III.5) qui pourrait s'allier avec le Co HCP.

Les analyses magnétiques seront nécessaires pour vérifier ces hypothèses.



**Figure 5.28.** Représentations schématiques des particules de 10-20 nm en moyenne pour les mélanges (A) S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et (B) S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) de NPs FePt  $L1_0$  et de NBs Co HCP recuits à 400°C 1h sous *forming gas*. La couleur rouge correspond à la phase FePt  $L1_0$ , la couleur verte à la phase Co HCP, et la couleur bleue à la phase CoFePt CFC.

### III.3 Caractérisations magnétiques

Nous recourrons aux caractérisations magnétiques propres aux spring magnets, nos composites étant constitué d'au moins deux phases (Co HCP et FePt  $L1_0$ ). On conservera la dénomination classique de phases «dure» et «douce», même si le terme de «semi-dur» pourrait être employé pour le Co HCP au vu de son anisotropie.

Contrairement aux NPs utilisées dans la voie A, les NBs Co et les NPs FePt  $L1_0$  de départ sont ferromagnétiques. Il devient alors intéressant de comparer les résultats des différentes caractérisations magnétiques avant et après le traitement thermique d'1h à 400°C.

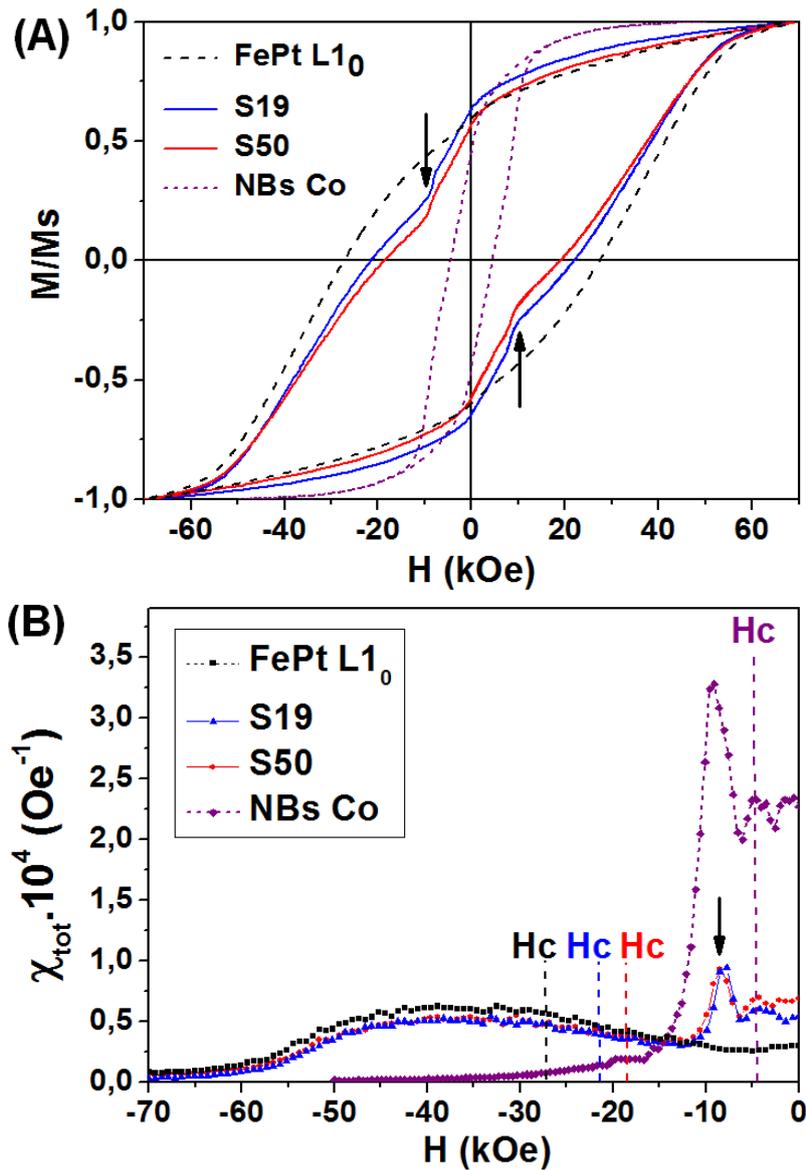
Notons que les  $\delta m$  plots n'ont pas été étudiés car nous avons montré dans le chapitre 2 que les NBs Co ne sont pas des NPs de type «SW» et ne vérifient donc pas les critères de validité de cette analyse (CHP2, section III.3).

### III.3.1 Etude des cycles d'hystérésis à température ambiante

**Cycles d'hystérésis avant recuit.** Sur la figure 5.29A sont tracés les cycles d'hystérésis des mélanges S19 et S50 ainsi que ceux des NBs Co et des NPs FePt L1<sub>0</sub> de départ. Les cycles des deux mélanges sont quasiment superposables et présentent un accident marqué dans les deuxième et quatrième quadrants (flèches noires).

Les susceptibilités totales déduites des courbes de désaimantation sont tracées en fonction du champ sur la figure 5.29B. Pour  $H < 10$  kOe on remarque que les mélanges présentent des variations de  $\chi_{\text{tot}}=f(H)$  similaires à celles des NBs Co alors que pour  $H > 10$  kOe les courbes se rapprochent de celle des NPs FePt L1<sub>0</sub> seules. Il apparaît donc clairement que les deux étapes de la courbe de désaimantation sur la figure 5.29A sont dues au retournement de l'aimantation dans des NBs Co puis dans les NPs FePt L1<sub>0</sub>.

Notons que les différents pics observés pour  $H < 10$  kOe pour les NBs Co sont probablement dus à la présence de sphères, de NBs très courts et de NBs plus longs, chacun ayant des coercivités différentes (section III.1.2). L'accident observé sur les cycles d'hystérésis des composés S19 et S50 (figure 5. 29A, flèches noires) correspond à la fois au pic de  $\chi_{\text{tot}}$  le plus intense des mélanges (figure 5. 29B, flèche noire) et des NBs Co. On aurait donc pu s'attendre à un accident plus prononcé pour l'échantillon S50 qui présente la plus forte teneur en Co.

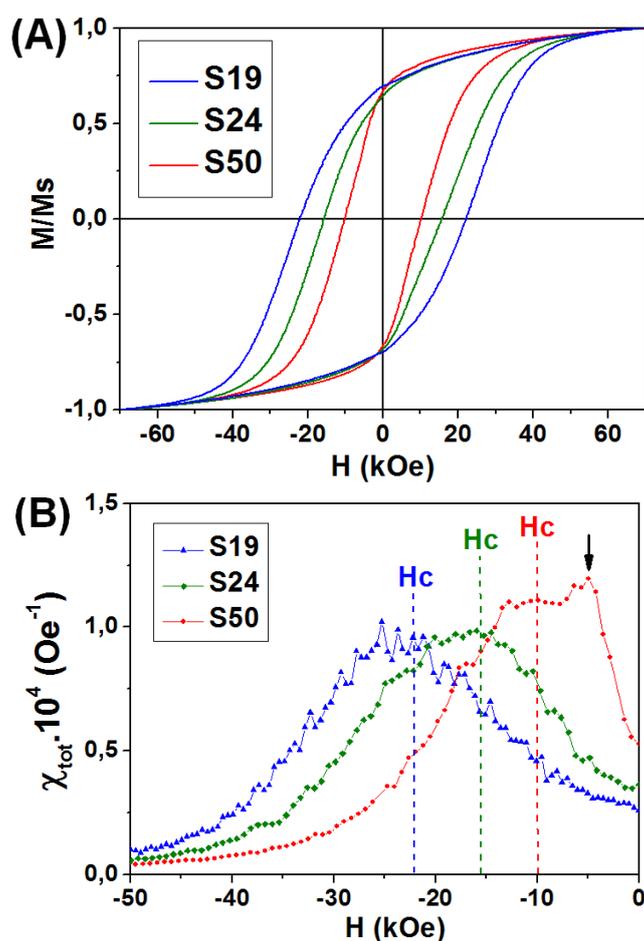


**Figure 5.29.** (A) Cycles d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 70 kOe) et (B) Susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) des mélanges S19 ( $Fe_{36}Co_{19}Pt_{45}$ ) et S50 ( $Fe_{25}Co_{50}Pt_{25}$ ) ainsi que des NPs de FePt  $L1_0$  et des NBs Co de départ. Les flèches noires montrent que l'accident sur les second et quatrième quadrants de la figure (A) correspond au pic le plus intense des mélanges et des NBs Co sur la figure (B). Sur la figure (B), les pointillés correspondent à la position du champ coercitif pour chaque échantillon.

**Cycles d'hystérésis après recuit.** Sur la figure 5.30A sont comparés les cycles d'hystérésis des mélanges S19, S24 et S50 après le recuit à  $400^\circ C$ . La différence avec les cycles avant recuit est frappante, on n'observe en effet plus qu'une seule étape sur les courbes de désaimantation. Les rapports  $M_r/M_s$  des mélanges sont supérieurs à 0,5, avec des valeurs autour de 0,65. Ainsi les matériaux se comportent magnétiquement comme des monophasés

dures. La comparaison de l'allure générale des cycles avec celles des modèles décrits par Kneller *et al.* montre qu'on est passé de la figure 4.4C avant recuit à la figure 4.4B après recuit pour les échantillons S19 et S24 (CHP4, section I.5). Le cycle de l'échantillon S50 semble présenter un changement de concavité à plus bas champ et correspond davantage à la figure 4.4D, suggérant que la répartition de la phase douce au sein du matériau n'est pas optimisée.

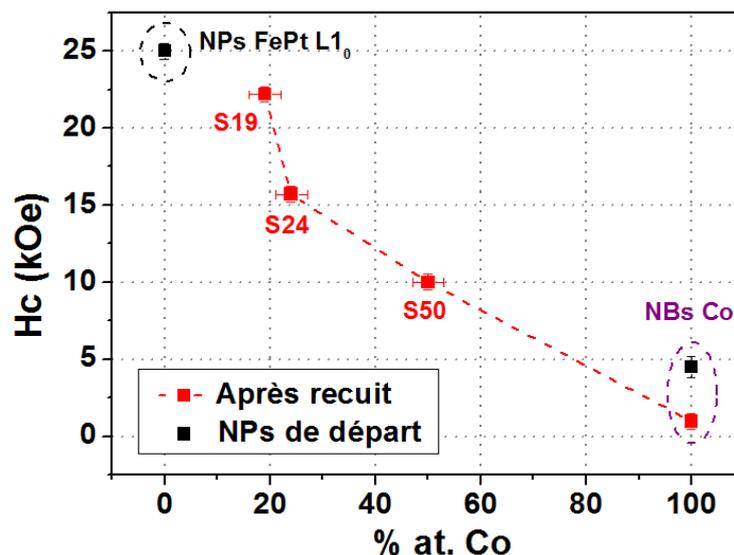
Sur les courbes de susceptibilité totale en fonction du champ (figure 5.30B), on constate que les trois échantillons présentent un pic principal centré autour d'un champ proche de  $H_c$ . Ce pic se décale vers les faibles champs lorsque la quantité de cobalt introduite augmente. La courbe de susceptibilité totale de S50 semble présenter un pic supplémentaire autour de 5 kOe, repéré par la flèche sur la figure 5.30B. Il pourrait s'agir d'un faible volume de phase douce découplé.



**Figure 5.30.** (A) Cycles d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 70 kOe) et (B) Susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) des mélanges S19 ( $Fe_{36}Co_{19}Pt_{45}$ ), S24 ( $Fe_{33}Co_{24}Pt_{43}$ ) et S50 ( $Fe_{25}Co_{50}Pt_{25}$ ) recuits 1h à 400°C sous *forming gas*. Sur la figure (B), la flèche indique la présence d'un pic supplémentaire sur la courbe  $\chi_{tot}=f(H)$  de S50 ; les pointillés correspondent aux positions des champs coercitifs des différents échantillons.

La figure 5.31 présente les valeurs de champ coercitif des échantillons en fonction de la teneur en Co. Les carrés rouges correspondent aux mesures réalisées après recuit tandis que les carrés noirs correspondent aux NPs FePt L<sub>1</sub><sub>0</sub> et aux NBs Co de départ. Le champ coercitif diminue lorsque la proportion en NBs Co introduite augmente, ce qui est en bon accord avec l'ajout de phase « douce » qui tend à affaiblir la coercivité. Les valeurs de H<sub>c</sub> des mélanges recuits s'alignent assez bien entre celles des NPs FePt L<sub>1</sub><sub>0</sub> de départ et H<sub>c</sub> ≈ 0 qui correspond au champ coercitif des NBs Co « nus » traités à 400°C et dont la morphologie a été altérée [Aït Atmane 2013].

On notera le champ coercitif élevé de l'échantillon S50, H<sub>c</sub> > 10 kOe, pour une teneur en Pt de seulement 25% at.



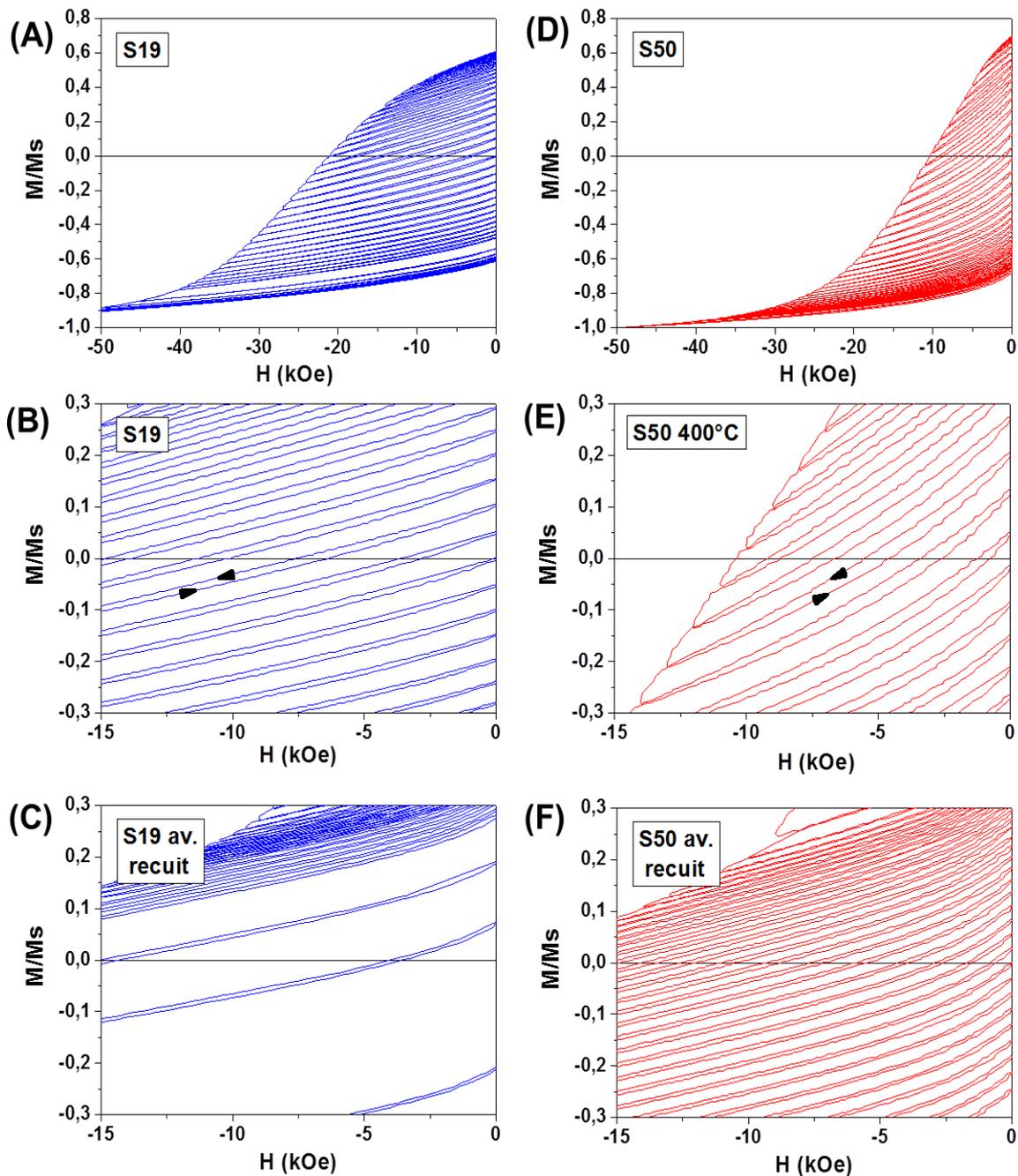
**Figure 5.31.** Evolution du champ coercitif (300K) des échantillons après recuit à 400°C 1h sous *forming gas* (carrés rouges) et avant recuit (carrés noirs) en fonction de la teneur en Co.

### III.3.2 Etude des courbes de recul

#### III.3.2.1 Analyse des cycles de recul

Sur la figure 5.32 sont tracées les mesures DCD des mélanges S19 et S50 après recuit (figures 5.32A,B et 5.32D,E). Les mélanges avant recuit, sur les figures 5.32C et 5.32F respectivement, servent ici de référence.

En comparant les mesures DCD avant et après recuit pour chaque échantillon, on peut noter que le traitement thermique a entraîné l'ouverture des cycles de recul. De plus lorsque l'on compare S19 et S50 après recuit, l'ouverture des cycles mineurs est plus importante pour S50. Ces résultats sont en bon accord avec l'ajout de phase douce dans les *spring magnets*.

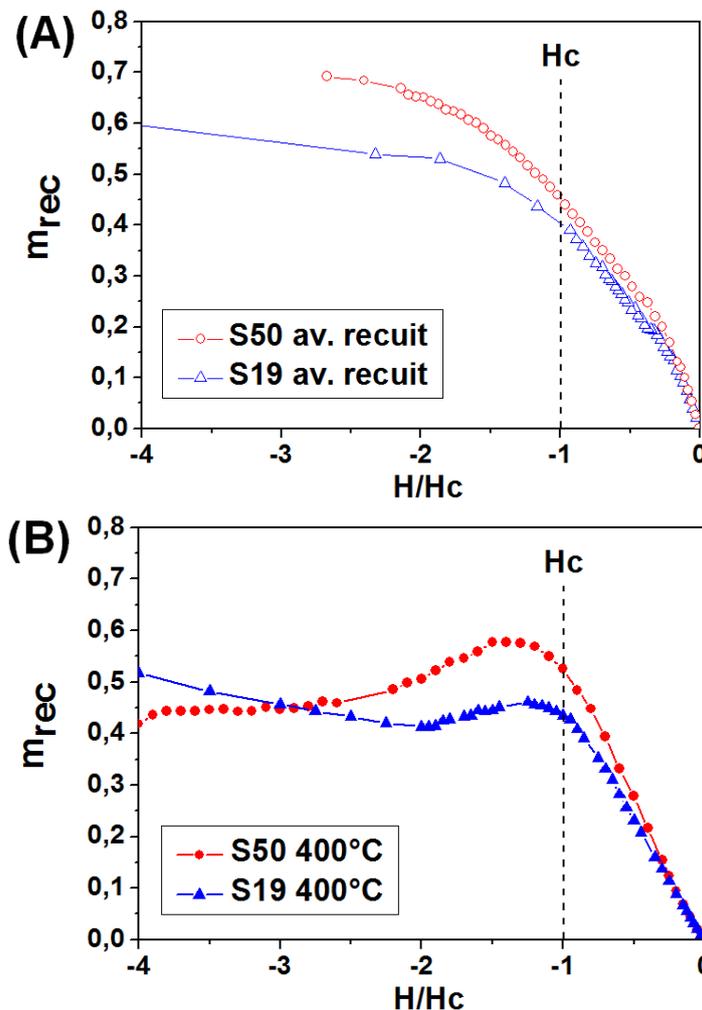


**Figure 5.32.** Mesures DCD (300K,  $M_s$  mesuré à 70 kOe) des mélanges (A),(B),(C) S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et (D),(E),(F) S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ). Les figures (C) et (F) ont été obtenues avant recuit, tandis que les figures (A),(B),(D) et (E) ont été obtenues après recuit d'1h à 400°C sous *forming gas*. Sur les figures (B) et (E), les flèches indiquent le sens de mesure des courbes de recul d'un même cycle mineur.

### III.3.2.2 Aimantations récupérables

La figure 5.33 compare l'aimantation récupérable  $m_{\text{rec}}$  en fonction de  $H/H_c$  des échantillons S19 et S50 avant et après recuit.

Les mélanges avant recuit étant découplés, les courbes  $m_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  montrent une augmentation continue et ne présentent pas de changement de pente brusque (figure 5.33A). En revanche après recuit, les courbes  $m_{\text{rec}}=f(H/H_c)$  des deux mélanges présentent des maxima marqués pour des champs légèrement supérieurs au champ coercitif (figure 5.33C). Il s'agit d'une preuve claire de la présence d'un CEIP au sein de ces matériaux. On remarque par ailleurs que ce pic est davantage prononcé pour l'échantillon S50 qui contient le plus de Co. Les valeurs maximales de  $m_{\text{rec}}$ , de 0,46 Mr et 0,58 Mr pour S19 et S50 respectivement sont en accord avec une augmentation de la proportion en phase douce.



**Figure 5.33.** Evolution de l'aimantation récupérable  $m_{\text{rec}}$  en fonction de  $H/H_c$  pour les mélanges S19 ( $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{19}\text{Pt}_{45}$ ) et S50 ( $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{50}\text{Pt}_{25}$ ) (A) avant recuit et (B) après recuit à 400°C 1h sous *forming gas*. La ligne verticale en pointillés correspond à la position du champ coercitif.

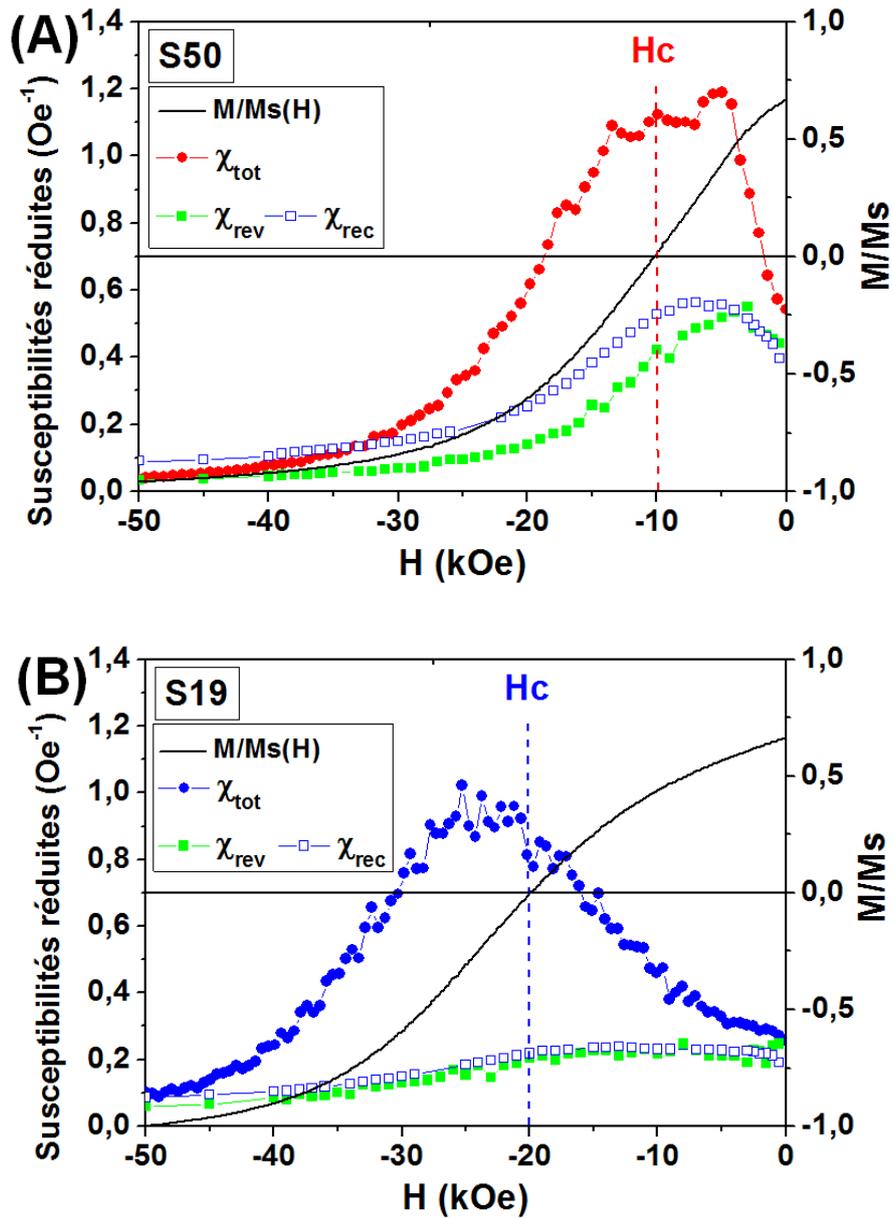
### III.3.2.3 Mesures de susceptibilité réversible

Sur la figure 5.34 ont été tracées les susceptibilités totale  $\chi_{\text{tot}}$ , réversible  $\chi_{\text{rev}}$  et récupérable  $\chi_{\text{rec}}$  en fonction du champ ainsi que les courbes de désaimantation des mélanges S50 et S19.

Pour l'échantillon S50 (figure 5.34A), la courbe  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  présente un maximum prononcé pour  $H < H_c$ . Le rapport  $\chi_{\text{rev}}/\chi_{\text{tot}}$  calculé en prenant les maxima de  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  et de  $\chi_{\text{tot}}=f(H)$  est très élevé, atteignant 44%. Cette valeur figure parmi les plus élevées reportées dans la littérature pour les *spring magnets* [Feutrill 1996, Cornejo 1998].

Par ailleurs, la courbe  $\chi_{\text{rec}}=f(H)$  se distingue de  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  dès  $H \geq 5\text{kOe}$ . Autrement dit les courbes de recul ne sont pas rectilignes à bas champ mais concaves ( $\chi_{\text{rev}} < \chi_{\text{rec}}$ ), ce qui est typique du comportement d'un *spring magnet* (figure 5.32D,E).

En revanche, pour l'échantillon S19 (figure 5.34B), la courbe  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  ne présente pas de maximum prononcé pour  $H < H_c$  et conduit à un rapport  $\chi_{\text{rev}}/\chi_{\text{tot}}$  plus faible, d'environ 20%. On notera par ailleurs que les courbes  $\chi_{\text{rec}}=f(H)$  et  $\chi_{\text{rev}}=f(H)$  sont superposables jusqu'à très haut champ, mettant en évidence des courbes de recul rectilignes. L'échantillon S19 présente donc un comportement intermédiaire entre un *spring magnet* et une monophasé dure, probablement à cause d'une plus faible quantité de phase douce que S50.



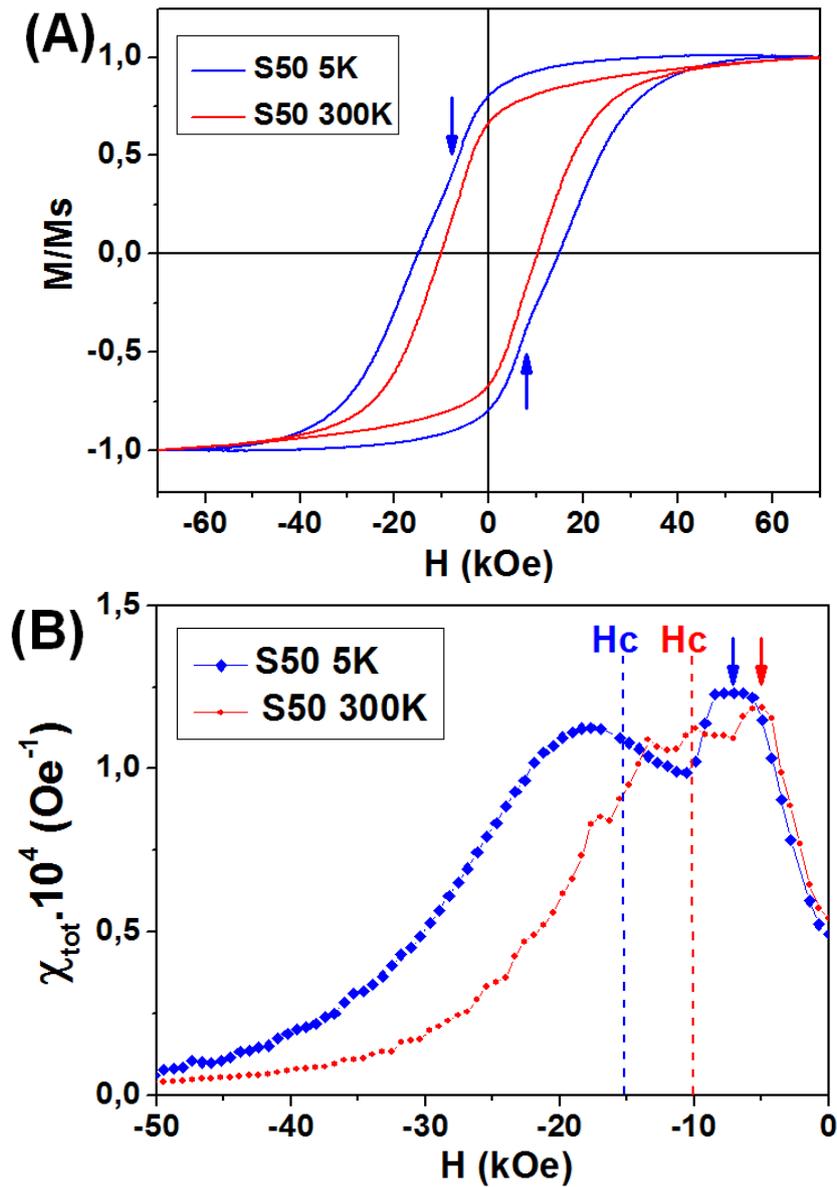
**Figure 5.34.** Comparaison des courbes de désaimantation  $M/M_s=f(H)$  (300K,  $M_s$  mesuré à 70 kOe) et de l'évolution des susceptibilités totale  $\chi_{tot}$ , réversible  $\chi_{rev}$  et récupérable  $\chi_{rec}$  en fonction du champ pour les mélange (A) S50 (Fe<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Pt<sub>25</sub>) et (B) S19 S19 (Fe<sub>36</sub>Co<sub>19</sub>Pt<sub>45</sub>). Les lignes verticales en pointillés correspondent à la position du champ coercitif pour chaque échantillon.

### III.3.3 Etude des cycles d'hystérésis à basse température (5K)

La figure 5.35A montre les cycles d'hystérésis à 300K et à 5K du mélange S50. Comme attendu, le champ coercitif et le rapport  $M_r/M_s$  augmentent, avec des valeurs respectives de 15 kOe et 0,79 à 5K, contre 10 kOe et 0,68 à température ambiante.

Par ailleurs, on remarque que le cycle d'hystérésis à basse température présente un accident dans les deuxième et quatrième quadrants (flèches bleues). Cet accident est confirmé par le tracé des susceptibilités totales en fonction du champ (figure 5.35B), où la courbe  $\chi_{\text{tot}}=f(H)$  montre deux pics bien distincts à 5K. Le large pic, proche de  $H_c$ , correspond à la contribution principale, tandis que le pic à champ faible (flèche bleue) est attribué à l'accident sur le cycle d'hystérésis. Ce résultat met clairement en évidence le découplage d'un volume de phase douce à basse température.

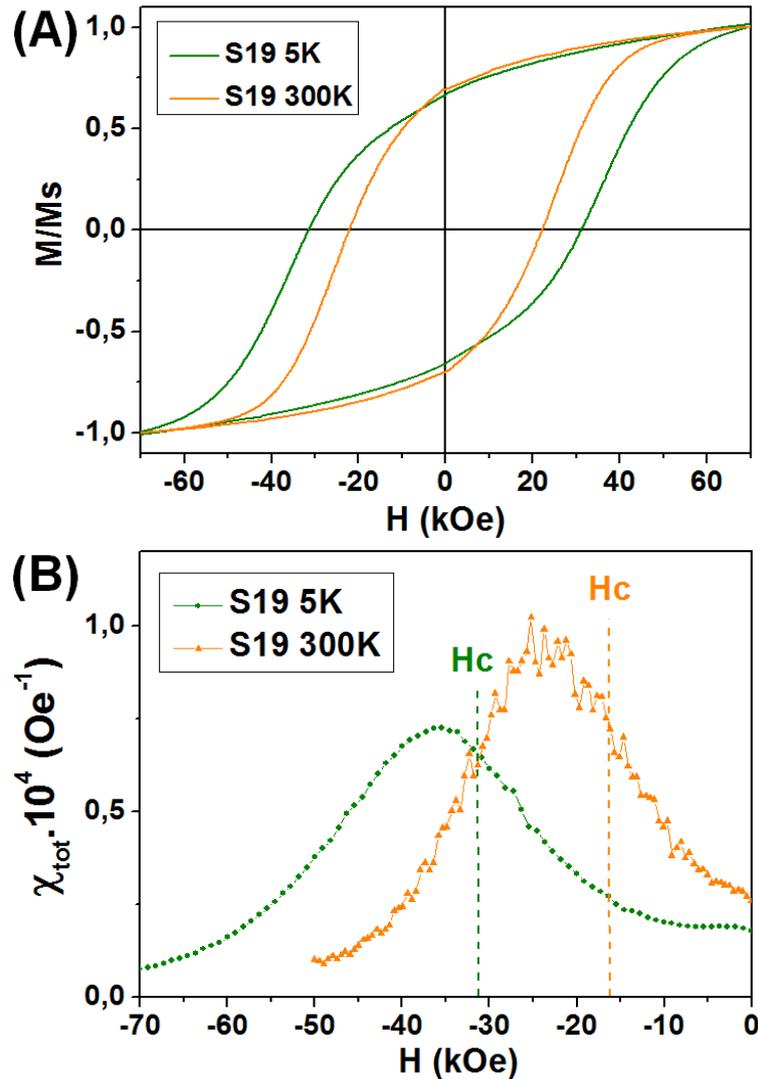
Une analyse plus fine montre que les premiers pics de la courbe  $\chi_{\text{tot}}=f(H)$  à 300K (flèche rouge) et à 5K (flèche bleue) sont probablement corrélés et révèlent la présence d'un volume de phase douce découplée. Cette proportion augmente avec l'abaissement de la température car la taille critique  $D_{mc}(T)$  diminue à mesure que  $K_h(T)$  augmente (équation 4.2 du CHP4, section I.4).



**Figure 5.35.** (A) Cycles d'hystérésis ( $M_s$  mesuré à 70 kOe) et (B) Susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) à 300K et à 5K du mélange S50 (Fe<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Pt<sub>25</sub>) recuit 1h à 400°C sous *forming gas*. Les flèches bleues montrent que l'accident sur les second et quatrième quadrants sur la figure (A) correspond au premier pic de susceptibilité sur la figure (B). Les lignes verticales en pointillés correspondent à la position du champ coercitif pour chaque température.

Si l'on compare à présent les cycles d'hystérésis de l'échantillon S19 à 300K et à 5K (figure 5.36A), le champ coercitif est plus élevé à basse température (31 kOe contre 22kOe à température ambiante), mais le rapport  $M_r/M_s$  est légèrement plus faible, probablement parce que l'application d'un champ de 70 kOe ne permettait pas de fermer le cycle majeur à 5K.

Par ailleurs aucun accident n'est observé sur le cycle d'hystérésis à basse température. Ceci est confirmé par le tracé de la susceptibilité totale où une seule contribution est présente (figure 5.36B).



**Figure 5.36.** (A) Cycles d'hystérésis ( $M_s$  mesuré à 70 kOe) et (B) Susceptibilités totales (calculées à partir des second et troisième quadrants) du mélange S19 ( $Fe_{36}Co_{19}Pt_{45}$ ) à 300K et à 5K, après recuit à 400°C 1h sous *forming gas*. Sur la figure (B), les lignes verticales en pointillés correspondent à la position du champ coercitif pour chaque température.

Malgré la présence avérée d'un CEIP pour l'échantillon S19 (figures 5.33,34), aucun découplage n'est détecté à basse température. La phase « douce » dans cet échantillon étant en fait « semi-dure », elle conduit à un *spring magnet* plus difficile à découpler à basse température [Skomski 2009]. On peut en effet s'attendre à une moindre variation de  $D_{shc}$  en fonction de la température d'après l'équation 4.3 du CHP4 (section I.4).

### III.4 Bilan sur le système NPs FePt L1<sub>0</sub> + NBs Co HCP

Au travers de cette section, nous avons examiné les propriétés de mélanges de NPs FePt L1<sub>0</sub> et de NBs Co HCP synthétisés et assemblés par voie chimique, puis recuits à 400°C. Deux échantillons, S19 et S50 avec respectivement 19 et 50%at. de Co ont été étudiés en détail. Les résultats obtenus après recuit sont rappelés dans le tableau 5.8.

Les principales conclusions que nous pouvons tirer sur ce système sont :

- **Les étapes de mélange et de recuit sont cruciales :**
- L'addition d'acide mercapto-benzoïque entraîne une co-précipitation des particules et permet d'obtenir des matériaux homogènes dans lequel il n'y pas de ségrégation. La surface de contact entre les deux types de particules est ainsi maximisée ;
- L'étape de recuit à 400°C permet de renforcer le contact entre les NPs et de passer d'un comportement magnétique biphasique découplé (les retournements irréversibles des moments magnétiques des NBs Co et des NPs FePt L1<sub>0</sub> ont lieu à des champs différents) à un comportement magnétique biphasique couplé (les retournements ont lieu dans la même plage de champs) qui est typique d'un *spring magnet*. Néanmoins cette température de 400°C est trop élevée pour conserver la forme anisotrope des bâtonnets de cobalt.

➤ **Le comportement de *spring magnet* a été mis en évidence pour les deux échantillons :**

- les cycles d'hystérésis ne montrent qu'une seule étape à 300K mais un accident à 5K pour le mélange S50 ;
- les courbes d'aimantations récupérables présentent un maximum prononcé ;
- les courbes de susceptibilités réversibles présentent un maximum et le rapport  $\chi_{rev}/\chi_{tot}$  (20% pour S19 et 44% pour S50) est comparable aux valeurs reportées dans la littérature [Feutrill 1996, Cornejo 1998].

Ces résultats sont la preuve d'un CEIP au sein de ces matériaux. Ce CEIP est d'autant plus marqué que la proportion de cobalt introduite augmente.

Ainsi, les analyses magnétiques ont confirmé nos hypothèses sur la morphologie et la structure des grains constituant les composites S19 et S50 (figure 5.28). En effet, un CEIP fait nécessairement intervenir au moins deux phases d'anisotropies magnétiques différentes. Les matériaux composites sont constitués d'une phase dure, identifiée par DRX comme une phase Fe(Co)Pt de structure  $L1_0$  pauvre en Co. La phase douce ou semi-dure, décelée sans ambiguïté au travers du CEIP, n'a pu être clairement identifiée. Elle serait principalement constituée de Co HCP (invisible sur les diffractogrammes à cause de la différence important du facteur de diffusion du platine), à laquelle s'ajouterait, en particulier pour l'échantillon S50, une autre phase douce CoFePt CFC, riche en Co, qui résulterait d'une réaction de surface entre les NPs FePt  $L1_0$  et les grains Co HCP.

| Caractérisation |                           | Remarques générales  | Remarques spécifiques   |  |
|-----------------|---------------------------|--|---|--|
|                 |                           |  | S19   | S50  |
| EDX-MEB         | Composition (%at.)        |  | Fe <sub>36</sub> Co <sub>19</sub> Pt <sub>45</sub>  | Fe <sub>25</sub> Co <sub>50</sub> Pt <sub>25</sub>   |
| TEM             | clichés TEM               |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- NPs FePt L1<sub>0</sub> (10-20 nm) enrobées d'une couche de contraste plus clair (Co ?)</li> <li>- Forme anisotrope des NBs Co détériorée</li> </ul> |  |
|                 | EDX locale                |  | X   | Co, Fe et Pt toujours présents ensemble mais certaines zones sont riches en Co   |
| DRX             | Phases                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible inter-diffusion (grains FePt L1<sub>0</sub> n'ont pas évolué)</li> <li>- Taille moyenne des cristallites FePt L1<sub>0</sub> de 10 nm</li> </ul> |   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Phase supplémentaire CoFePt CFC avec une taille moyenne de cristallites de 3-4 nm</li> </ul>  |
| VSM             | Cycle d'hystérésis à 300K | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'accident apparent dans le cycle</li> <li>- Mr/Ms &gt; 0,5</li> </ul>  | Hc = 22 kOe   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Hc = 10 kOe</li> <li>- faible volume de phase « douce » découplée détecté par le tracé de <math>\chi_{tot} = f(H)</math></li> </ul> |
|                 | Cycle d'hystérésis à 5K   |  | Pas d'accident dans le cycle  | Accident marqué sur le cycle : accentuation du découplage du volume de phase « douce »   |
|                 | Cycles de recul           | Cycles ouverts   | Courbes de recul rectilignes  | Courbes de recul concaves  |
|                 | Aimantation récupérable   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Maximum prononcé sur <math>m_{rec}=f(H)</math></li> <li>- Augmentation du maximum de <math>\chi_{rec}=f(H)</math> avec %at. Co</li> </ul>               | M <sub>rec</sub> = 0,46 Mr  | M <sub>rec</sub> = 0,54 Mr   |
|                 | $\chi_{rev}/\chi_{tot}$   |  | 20%   | 44%  |

**Tableau 5.8.** Comparaison des propriétés des mélanges S19 et S50 de NPs FePt L1<sub>0</sub> et de NBs Co HCP recuits 1h à 400°C sous *forming gas*. X = donnée manquante.

## IV. Estimation du produit énergétique maximum des composites préparés par les voies A et B

Dans la perspective d'obtenir des aimants permanents, le produit énergétique maximum constitue le véritable indicateur de qualité. Moyennant des hypothèses sur la densité du matériau étudié, il est possible de calculer les produits énergétiques maximum à partir des cycles d'hystérésis que nous avons mesurés. Nous avons considéré des matériaux parfaitement denses et avons supposé que leurs masses volumiques pouvaient être calculées comme la moyenne pondérée des éléments chimiques présents :

$$\rho(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_z) = f_{\text{Fe}} \cdot \rho(\text{Fe}) + f_{\text{Co}} \cdot \rho(\text{Co}) + f_{\text{Pt}} \cdot \rho(\text{Pt})$$

où  $\rho(i)$  et  $f_i$  correspondent respectivement à la masse volumique et à la fraction volumique du matériau  $i$ , avec  $\rho(\text{Fe}) = 7,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{Co}) = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho(\text{Pt}) = 21,5 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### IV.1 Estimation du $(\text{BH})_{\text{max}}$ pour le système FeCo+FePt (voie A)

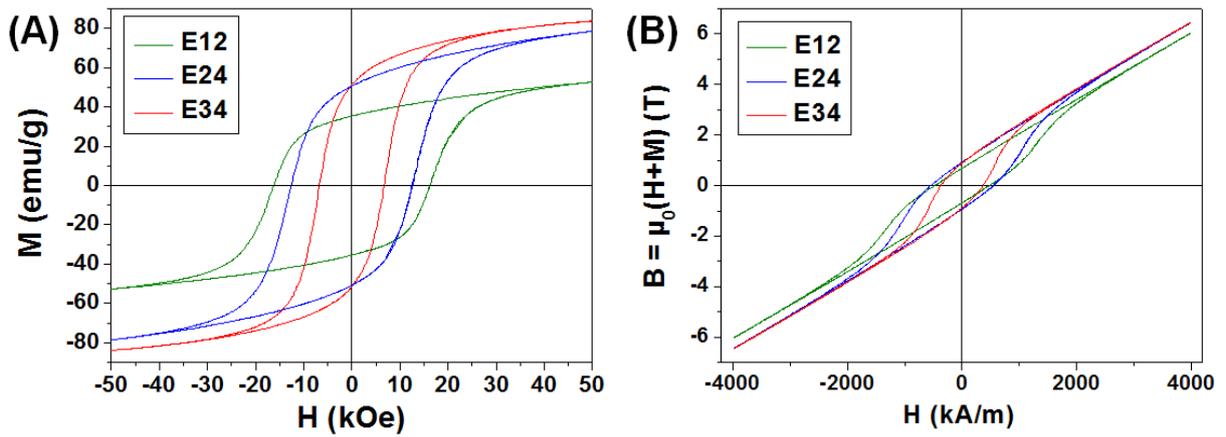
A partir des cycles en aimantation  $M=f(H)$  mesurés (figure 5.37A), nous pouvons tracer les cycles en induction correspondants  $B=f(H)$  (figure 5.37B). Pour déterminer  $B$  et  $H$  en unités SI en partant d'unités cgs, il suffit de convertir le champ appliqué et le moment magnétique en utilisant les relations suivantes :

$$H(\text{A.m}^{-1}) = \frac{H(\text{Oe})}{4\pi \times 10^{-3}}$$

$$M(\text{A.m}^{-1}) = M(\text{emu.g}^{-1}) * \rho(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_z) * 1000$$

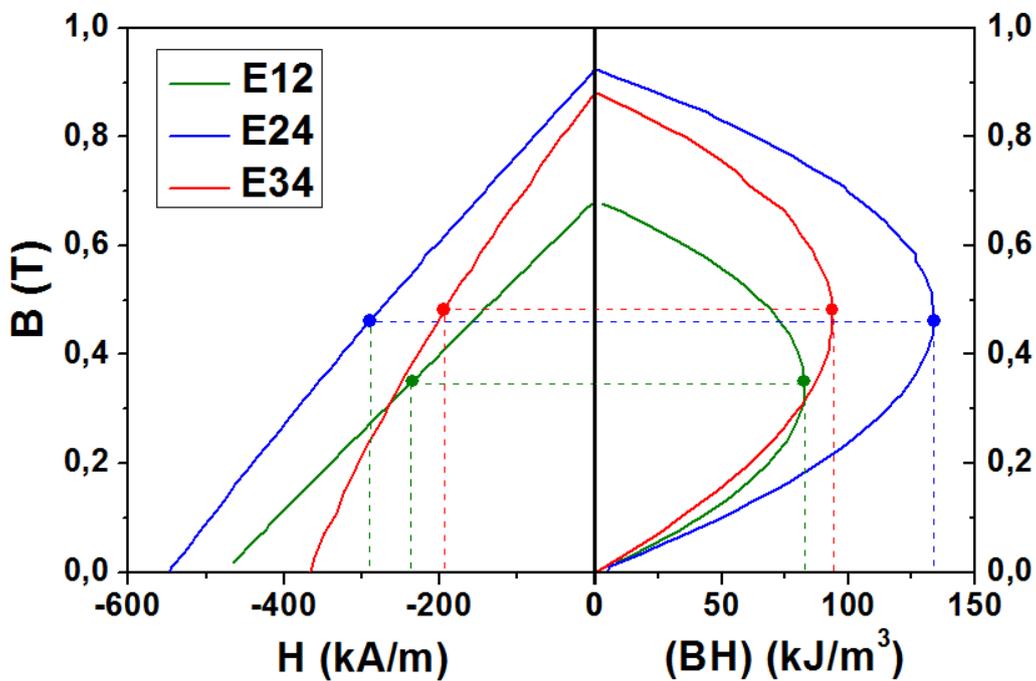
Puis de déterminer l'induction résultante :

$$B(\text{T}) = \mu_0(H + M) = 4\pi \times 10^{-7}(H + M)$$



**Figure 5.37.** Cycles d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 50 kOe) (A) en aimantation et (B) en induction des trois échantillons E12 ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_6\text{Pt}_{45}$ ), E24 ( $\text{Fe}_{48}\text{Co}_{12}\text{Pt}_{40}$ ) et E34 ( $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{17}\text{Pt}_{33}$ ) recuits à  $650^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*.

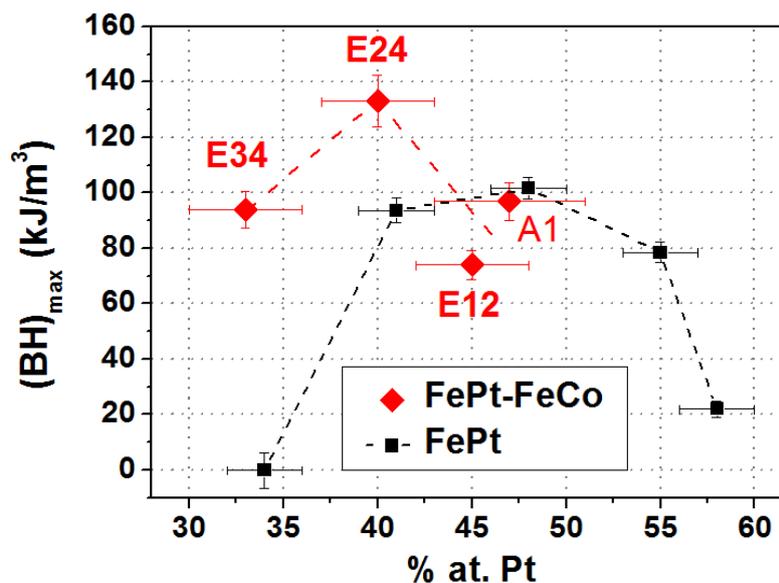
Le deuxième quadrant du cycle  $B=f(H)$  est suffisant pour déterminer les propriétés des aimants (Annexe 4). Le point de fonctionnement peut être déterminé sur la courbe  $B=f(H)$  à partir du maximum de la courbe  $(BH)=f(H)$ , c'est-à-dire à partir du  $(BH)_{\max}$  comme le montre la figure 5.38. Rappelons que :  $(BH)_{\max} (\text{J}/\text{m}^3) = (BH)_{\max} (\text{T} \cdot \text{A}/\text{m})$ .



**Figure 5.38.** 2<sup>ème</sup> quadrant du cycle d'hystérésis (300K,  $M_s$  mesuré à 50 kOe) en induction et courbes de  $(BH)$  correspondantes pour les mélanges FeCo+FePt. Les points matérialisent la position des  $(BH)_{\max}$  et des points de fonctionnement associés.

Sur la figure 5.39 sont reportées les valeurs des  $(BH)_{\max}$  en fonction de la teneur en Pt pour les mélanges (losanges rouges) et les NPs FePt traitées dans les mêmes conditions (carrés noirs). Tandis que les produits énergétiques maximum des NPs FePt ne dépassent généralement pas  $100 \text{ kJ/m}^3$ , ceux des mélanges atteignent une valeur optimale de  $133 \text{ kJ/m}^3$  avec 40%at. Pt (mélange E24). Cette dernière valeur est similaire à celle reportée par Chaubey *et al.* sur un composite FePt  $L1_0$ /FeCo ( $123 \text{ kJ/m}^3$ ) obtenu à partir du recuit à  $700^\circ\text{C}$  d'hétérodimères FePt CFC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Chaubey 2008].

Par ailleurs il est remarquable que le  $(BH)_{\max}$  de l'échantillon E34 reste proche de  $100 \text{ kJ/m}^3$  alors que celui des NPs FePt est quasi-nul pour une teneur en Pt de seulement 33%at. Ce résultat est la conséquence du CEIP présent dans ce composite, car le couplage a permis d'augmenter l'aimantation à saturation tout en conservant un champ coercitif élevé contrairement aux NPs FePt seules.



**Figure 5.39.** Evolution du produit énergétique maximal à 300K en fonction de la teneur en Pt dans des mélanges de NPs FePt et de NPs FeCo du tableau 5.1 (losanges rouges) et des NPs FePt seules (carrés noirs). Tous les échantillons ont été recuits à  $650^\circ\text{C}$  1h sous *forming gas*.

Malgré ce résultat intéressant, le  $(BH)_{\max}$  des matériaux FePt+FeCo recuits à  $650^\circ\text{C}$  passe par un maximum pour E24, c'est-à-dire pour une proportion de platine de 40%at. Cette voie n'apporte pas de gain significatif par rapport à des matériaux existants. La limitation est imposée par l'inter-diffusion à  $650^\circ\text{C}$  entre les deux phases FePt et FeCo.

## IV.2 Estimation du $(BH)_{\max}$ pour le système Co+FePt (voie B)

Les quantités de matière obtenues avec la voie B étant très faibles, nous n'avons pas pu déterminer de manière fiable l'aimantation à saturation de nos composites. Nous avons donc extrapolé l'aimantation à saturation maximale que nous pouvions espérer obtenir dans nos matériaux et l'avons utilisée pour déterminer les inductions et  $(BH)_{\max}$  correspondants.

Nous avons émis l'hypothèse que seules les deux phases de  $Fe_{50}Pt_{50}$  et de Co étaient présentes. Nous avons ensuite estimé les volumes (V) puis les teneurs volumiques (%vol.) de ces deux phases à partir des teneurs atomiques (%at.) déterminées par EDX :

$$V_{Co} = \frac{\%at_{Co} \times M_{Co}}{\rho(Co)} \quad \text{et} \quad V_{Pt} = \frac{\%at_{Pt} \times M_{Pt}}{\rho(Pt)}$$

$$\%vol_{Co} = \frac{V_{Co}}{V_{Co} + V_{Pt}} \quad \text{et} \quad \%vol_{Pt} = \frac{V_{Pt}}{V_{Co} + V_{Pt}}$$

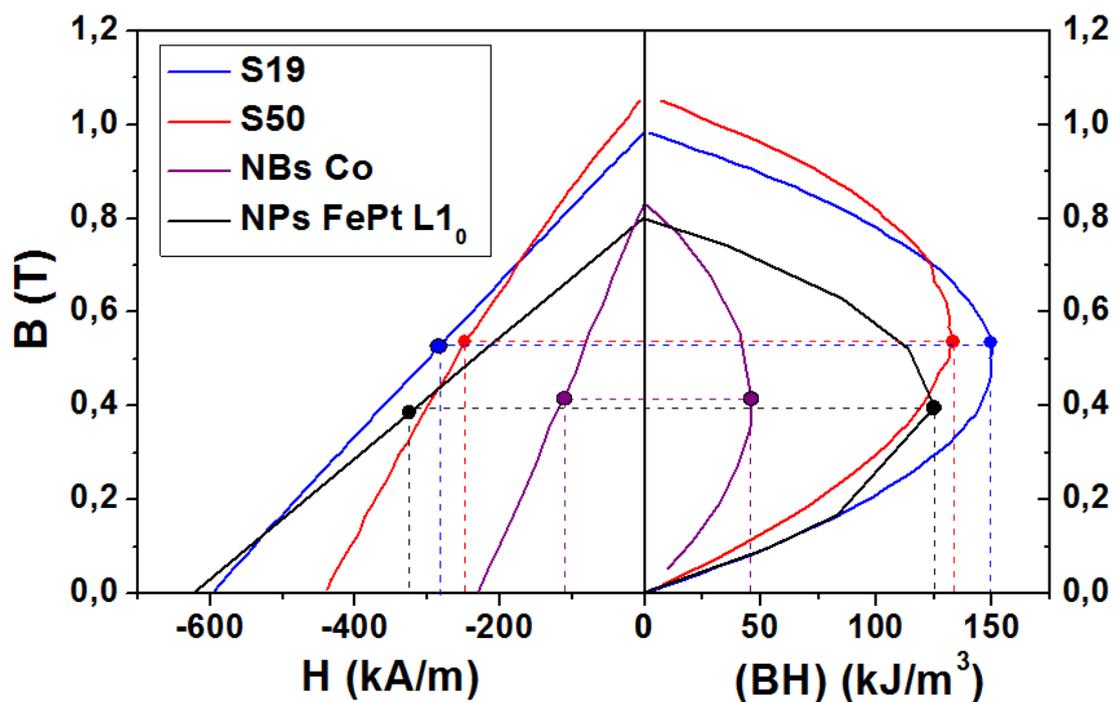
où  $M_i$  et  $\rho(i)$  sont les masses molaires et volumiques du matériau  $i$ .

Nous avons ensuite pu estimer que l'aimantation du composite serait la moyenne pondérée des aimantations à saturation des matériaux massifs :

$$M = \%vol_{Co} \times M_{S_{Co}} + \%vol_{FePt} \times M_{S_{FePt}}$$

où  $M_{S_{Co}} = 1424 \text{ emu/cm}^3$  et  $M_{S_{FePt}} = 1136 \text{ emu/cm}^3$  sont les aimantations à saturation du cobalt massif et du  $Fe_{50}Pt_{50}$  massif.

Bien que ces valeurs soient largement surévaluées, cela nous permet de dégager des tendances comme le montre la figure 5.40, où les courbes  $B=f(H)$  et  $B=f(BH)$  des NBs Co et des NPs FePt  $L1_0$  de départ sont également reportées.



**Figure 5.40.** 2<sup>ème</sup> quadrant du cycle d’hystérésis en induction (300K,  $M_s$  mesuré à 70 kOe) et les courbes de (BH) correspondantes pour les composites Co+FePt ainsi que les NBs Co et les NPs FePt  $L1_0$  de départ. Les ronds de couleur matérialisent la position des  $(BH)_{max}$  et des points de fonctionnement associés.

Les valeurs de  $(BH)_{max}$  des matériaux composites sont supérieures aux valeurs des particules constituantes. Si un optimum semble être atteint pour l’échantillon S19, l’échantillon S50 se révèle néanmoins intéressant. Le champ coercitif de 10 kOe est en effet suffisant pour bénéficier pleinement de l’induction rémanente élevée ( $>1T$ ) du composite. Cependant, la forme du cycle d’hystérésis en aimantation (figure 5.30A) peu rectangulaire ( $CR = 55\%$ , cf. Annexe 4) est préjudiciable à l’obtention d’un fort  $(BH)_{max}$ .

## V. Conclusion

Nous avons élaboré, par voie *bottom-up*, deux matériaux nano-structurés présentant un comportement de *spring magnets* : le premier en assemblant des NPs FePt CFC et des NPs FeCo CC (voie A) ; le second en assemblant des NPs FePt L1<sub>0</sub> et des NBs Co HCP (voie B). L'ajout d'un acide mercapto-carboxylique à courte chaîne carbonée a conduit à l'obtention de mélanges homogènes dans lesquels un contact intime entre particules est assuré tout en réduisant la quantité de matière organique.

L'étape de recuit est cruciale dans ces deux approches pour permettre l'établissement d'interfaces métalliques entre les phases en présence. En revanche, une température élevée peut entraîner une inter-diffusion importante. Ainsi le recuit à 650°C limite les potentialités de la voie A, la phase douce disparaissant.

En revanche, la température de recuit de 400°C, utilisée dans la voie B, a permis d'obtenir des interfaces métalliques entre les phases de Co et FePt sans pour autant induire une forte inter-diffusion. Des optimisations sont néanmoins nécessaires concernant :

- (i) La stabilité thermique des bâtonnets utilisés. Le choix de NBs Co de plus gros diamètres devraient permettre une meilleure tenue en température, car ceux-ci semblent plus stables lorsqu'ils sont recuits seuls [Ciuculescu 2009, Aït Atmane 2013] ;
- (ii) la teneur en NBs Co introduit. Ma *et al.* ont récemment montré que l'augmentation de la proportion en NBs Co dans une matrice MnBi n'engendrait pas de baisse significative du champ coercitif [Ma 2014].

## Références bibliographiques du chapitre 5

- Aït Atmane 2013** : K. A. Atmane, F. Zighem, Y. Soumare, M. Ibrahim, R. Boubekri, T. Maurer, J. Margueritat, J.-Y. Piquemal, F. Ott, G. Chaboussant, and others, “High temperature structural and magnetic properties of cobalt nanowires,” *vol. 197*, pp. 297–303, January 2013.
- Aït Atmane 2014** : K. A. Atmane, C. Michel, J.-Y. Piquemal, P. Sautet, P. Beaunier, M. Giraud, M. Sicard, S. Nowak, R. Losno, and G. Viau, “Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, p. 2682, 2014.
- Bagaria 2006** : H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, and D. T. Johnson, “Understanding mercapto ligand exchange on the surface of FePt nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 22, no. 18, pp. 7732–7737, 2006.
- Barmak 2005** : K. Barmak, J. Kim, L. H. Lewis, K. R. Coffey, M. F. Toney, A. J. Kellock, and J.-U. Thiele, “On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial L<sub>10</sub> CoPt (001) and FePt (001) thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033904, 2005.
- Bollero 2002** : A. Bollero, O. Gutfleisch, K.-H. Müller, L. Schultz, and G. Drazic, “High-performance nanocrystalline PrFeB-based magnets produced by intensive milling,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8159, 2002.
- Chaubey 2008** : G. S. Chaubey, V. Nandwana, N. Poudyal, C. Rong, and J. P. Liu, “Synthesis and Characterization of Bimagnetic Bricklike Nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 475–478, Jan. 2008.
- Ciuculescu 2009** : D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesaña-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, and C. Amiens, “Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 17, pp. 3987–3995, Sep. 2009.
- Cornejo 1998** : D. R. Cornejo, V. Villas-Boas, and F. P. Missell, “Reversible processes and magnetic viscosity of nanocrystalline permanent magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, p. 6637, 1998.
- Feutrill 1996** : E. H. Feutrill, P. G. McCormick, and R. Street, “Magnetization behaviour in exchange-coupled-Fe,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 29, no. 9, p. 2320, 1996.
- Ibrahim 2013** : M. Ibrahim, C. Marcelot-Garcia, K. Aït Atmane, E. Berrichi, L.-M. Lacroix, A. Zwick, B. Warot-Fonrose, S. Lachaize, P. Decorse, J.-Y. Piquemal, G. Viau, « Carbon Coating, Carburization, and High-temperature Stability Improvement of Cobalt Nanorods”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117 (30), pp 15808–15816, 2013.
- Inoue 2006** : K. Inoue, H. Shima, A. Fujita, K. Ishida, K. Oikawa, and K. Fukamichi, “Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of L<sub>10</sub>-type FePt bulk single crystal,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 10, p. 102503, 2006.

**Ma 2014** : Y. L. Ma, X. B. Liu, K. Gandha, N. V. Vuong, Y. B. Yang, J. B. Yang, N. Poudyal, J. Cui, and J. P. Liu, "Preparation and magnetic properties of MnBi-based hard/soft composite magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 17A755, May 2014.

**Panagiotopoulos 1996** : I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G.C. Hadjipanayis, "Exchange spring behavior in nanocomposite hard magnetic materials", *JMMM*, vol. 152, pp. 353-358, 1996.

**Rong 2006** : C. Rong, H. Zhang, R. Chen, S. He, and B. Shen, "The role of dipolar interaction in nanocomposite permanent magnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 302, no. 1, pp. 126–136, Jul. 2006.

**Rong 2007** : C. Rong, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Li, J. P. Liu, Y. Ding, and Z. L. Wang, "Formation of Fe<sub>3</sub>Pt phase in FePt-based nanocomposite magnets," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 3, pp. 712–716, Feb. 2007.

**Rong 2008-a** : C.-B. Rong, N. Poudyal, G. S. Chaubey, V. Nandwana, Y. Liu, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, M. E. Kozlov, R. H. Baughman, and J. P. Liu, "High thermal stability of carbon-coated L1<sub>0</sub>-FePt nanoparticles prepared by salt-matrix annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, p. 07E131, 2008.

**Rong 2008-b** : C. Rong, Y. Liu, and J. P. Liu, "Do thermal fluctuations influence the recoil loops of nanocomposite magnets?," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 4, p. 042508, 2008.

**Saravanan 2013** : P. Saravanan, J.-H. Hsu, G. L. N. Reddy, S. Kumar, and S. V. Kamat, "Annealing induced compositional changes in SmCo<sub>5</sub>/Fe/SmCo<sub>5</sub> exchange spring trilayers and its impact on magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 574, pp. 191–195, Oct. 2013.

**Sawatzki 2011** : S. Sawatzki, R. Heller, C. Mickel, M. Seifert, L. Schultz, and V. Neu, "Largely enhanced energy density in epitaxial SmCo<sub>5</sub>/Fe/SmCo<sub>5</sub> exchange spring trilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 123922, 2011.

**Skomski 2009** : R. Skomski, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, "Graded permanent magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 7, p. 07A733, 2009.

**Wang 2013** : J. Wang, B. Yang, W. Pei, G. Qin, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, "Structural and magnetic properties of L1<sub>0</sub>-FePt/Fe exchange coupled nano-composite thin films with high energy product," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 345, pp. 165–170, Nov. 2013.

**Zeng 2002** : H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Zhong L. Wang & S. Sun, "Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly", *Nature Lett.*, vol.420, pp. 395-398, 2002.

**Zheng 2008** : B. Zheng, H.-W. Zhang, S. Zhao, J. Chen, and G. Wu, "The physical origin of open recoil loops in nanocrystalline permanent magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 18, p. 182503, 2008.



# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Nous venons de présenter une étude visant à préparer de nouveaux matériaux magnétiques nano-structurés par une approche *bottom-up* utilisant des méthodes chimiques.

Le premier objectif de notre étude visait à synthétiser des NPs magnétiques dures en phase liquide et à optimiser leurs propriétés intrinsèques :

- Des nano-bâtonnets de cobalt, qui combinent anisotropie de forme et anisotropie magnétocristalline, ont été synthétisés par le procédé polyol. L'influence des propriétés morphologiques et structurales sur le champ coercitif des NBs Co a montré que des faibles diamètres ( $< 10$  nm) et des rapports d'aspect modérés ( $\sim 5$ ) devaient être privilégiés afin d'éviter la présence de nombreuses fautes d'empilement. Des simulations micro-magnétiques ont montré que le retournement de l'aimantation dans les bâtonnets procédait par un processus de nucléation-propagation de parois, facilité par la présence de défauts structuraux. L'utilisation de chlorure de ruthénium anhydre comme agent nucléant combinée à un chauffage micro-onde semble prometteur. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Nanoresearch* [Pousthomis 2015] et d'un chapitre de livre consacré aux nano- et aux micro-particules anisotropes magnétiques [Ott 2015] ;
- Des nanoparticules FePt et FePtX ont été synthétisées suivant deux voies alternatives à la thermodécomposition du précurseur  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  extrêmement toxique :
  - La réduction sous dihydrogène des précurseurs  $\text{FeNSi}$ ,  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  et  $\text{X}(\text{OAc})_y$  ( $\text{X}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Sb}$ ) dans des conditions douces ( $150^\circ\text{C}$ , 3 bars  $\text{H}_2$ ) a conduit à des particules présentant une grande homogénéité chimique, atout clé pour obtenir des champs coercitifs très élevés après recuit ( $H_c \geq 12$  kOe). L'ajout d'additifs a permis d'abaisser la température de mise en ordre de la phase FePt  $L_{10}$  de façon significative ( $400^\circ\text{C}$  contre  $650^\circ\text{C}$ ). Un travail important reste cependant à mener pour moduler la nucléation du platine, et ainsi atteindre des tailles de NPs  $> 4$  nm tout en assurant une bonne stabilisation ;

- La réduction des acétylacétonates  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  et  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  à  $300^\circ\text{C}$  dans un mélange d'OAm et d'AO a permis de synthétiser des NPs bien stabilisées, d'une taille supérieure à 4 nm et relativement monodisperses. Facile à mettre en œuvre, cette synthèse permet d'atteindre des champs coercitifs jusqu'à 15 kOe après recuit ;
- Des NPs individuelles  $L1_0$  très coercitives ( $H_c \approx 25$  kOe) ont enfin pu être obtenues grâce à la maîtrise d'un procédé de protection-recuit-déprotection dans une coquille MgO. L'utilisation d'une solution d'acide chlorhydrique concentré a permis de rendre plus efficace la dissolution de la coquille sans altérer les propriétés magnétiques.

Le second objectif de nos travaux de recherches consistait à élaborer des nanocomposites présentant un comportement de *spring magnet*, c'est-à-dire un couplage d'échange inter-phases efficace :

- L'utilisation d'une molécule bifonctionnelle à chaîne courte (l'acide 4-mercapto-benzoïque) a permis d'assembler les deux types de particules de façon homogène tout en favorisant leur contact et en réduisant la quantité de matière organique. Le procédé d'assemblage utilisant cette molécule présente l'énorme avantage d'être très efficace et simple à mettre en œuvre ;
- La stratégie suivie avec les mélanges de NPs FePt CFC et de NPs FeCo CC a montré des limites, car la haute température ( $650^\circ\text{C}$ ) nécessaire pour obtenir la phase FePt  $L1_0$  a entraîné une forte inter-diffusion des phases, conduisant à un affaiblissement significatif de l'anisotropie magnétocristalline de la phase dure et à la quasi-disparition de la phase douce ;
- En revanche la stratégie suivie avec les mélanges de NPs FePt  $L1_0$  et de NBs Co s'est avérée très intéressante. La température de recuit modérée ( $400^\circ\text{C}$ ) a permis de renforcer le contact entre les nano-objets tout en évitant une forte inter-diffusion. Cependant la morphologie des NBs Co a été détériorée. Un couplage d'échange inter-phases efficace a été clairement identifié dans ces composites grâce aux diverses analyses magnétiques. Malgré la perte de l'anisotropie de forme des NBs Co, une augmentation significative du champ coercitif est observée, et ce, même pour des teneurs en FePt de seulement 50% at.

Cette thèse s'est inscrite dans un projet sur l'élaboration de nouveaux aimants permanents nano-structurés, dans le but de substituer partiellement ou totalement les aimants actuels NdFeB et SmCo, pour lesquels se posent des problèmes géopolitiques et environnementaux. Notre travail a permis de guider les futures recherches pour l'optimisation des propriétés de briques élémentaires magnétiques dures et la production de matériaux originaux de type *spring magnet* par une approche *bottom-up*. Le chemin à parcourir pour obtenir un aimant nano-structuré sans terre rare et performant peut être encore long, le challenge étant extrêmement difficile à relever. Nos travaux de recherche engagent à continuer les études dans plusieurs voies :

- ❖ La production d'un *spring magnet* très performant FePt L1<sub>0</sub>/FeCo CC en assemblant cette fois-ci des NPs FePt déjà cristallisées dans la structure L1<sub>0</sub> avec les NPs FeCo CC. Cette nouvelle voie bénéficierait de la température de recuit modérée, permettant de conserver la très forte anisotropie magnétocristalline des NPs FePt L1<sub>0</sub> ainsi que les grains de phase douce, en évitant l'inter-diffusion des phases. Les travaux de thèse effectués actuellement par E. Anagnostopoulou au LPCNO, qui ont permis de développer un procédé conduisant à un alignement quasi-parfait de particules d'anisotropie uniaxiale, peuvent être mis à profit pour augmenter drastiquement les performances de ce composite en alignant les axes de facile aimantation des NPs FePt L1<sub>0</sub> ;
- ❖ L'optimisation des matériaux biphasiques FePt L1<sub>0</sub>/NBs Co HCP, en conservant la morphologie des NBs Co, et donc leur anisotropie de forme, Ma *et al.* ayant montré récemment que l'augmentation de la proportion en NBs Co dans une matrice MnBi n'engendrait pas de baisse significative du champ coercitif [Ma 2014]. Cela peut passer par la diminution de la température de recuit et/ou l'utilisation de NBs Co de plus gros diamètre, qui semblent présenter une meilleure tenue en température lorsqu'ils sont recuits seuls [Ciuculescu 2009, Aït Atmane 2013]. Ce type de composite pourrait également bénéficier de l'alignement des axes de facile aimantation, d'autant plus que les NPs FePt L1<sub>0</sub> et les NBs Co sont tous deux des nano-objets d'anisotropie uniaxiale ;
- ❖ La production d'un matériau biphasique FePtX L1<sub>0</sub> (X=additif)/NBs Co HCP par l'assemblage de NPs FePtX CFC et de NBs Co HCP, toujours dans l'optique de renforcer la coercivité des bâtonnets de cobalt. Cette voie éviterait la préparation de

NPs FePt L<sub>10</sub> *via* le procédé multi-étapes, car la conversion de la phase CFC des NPs FePtX à 400°C est compatible avec la conservation de la phase HCP du cobalt. Ceci demande à ce que les NPs FePtX synthétisées soient bien stabilisées pour assurer un mélange binaire homogène. L'argent semble être l'additif de choix car il permet d'atteindre des champs coercitifs très élevés (> 10 kOe) après recuit à 400°C tout en conduisant à la phase FePt L<sub>10</sub> comme seule phase magnétique, l'argent CFC qui ségrège durant le recuit ne doit cependant pas empêcher le contact entre les phases FePt L<sub>10</sub> et Co HCP ;

- ❖ Une approche différente de l'assemblage binaire consisterait à faire croître une couche FeCo CC à la surface de NPs FePt L<sub>10</sub> pour obtenir idéalement des NPs hybrides FePt L<sub>10</sub>@FeCo CC. Ce type de matériaux nécessite un travail davantage tourné vers la chimie que vers les matériaux, la nucléation hétérogène de l'alliage FeCo devant être finement contrôlée en solution. La co-déposition de fer et de cobalt à la surface des NPs FePt L<sub>10</sub> pouvant s'avérer complexe, cette voie pourrait d'abord être explorée avec le dépôt d'une couche de fer pur ;
- ❖ Enfin, l'adaptation de la synthèse polyol de NBs Co avec l'utilisation du chlorure de ruthénium anhydre comme agent nucléant, qui est actuellement à l'étude dans le cadre de la thèse de B. Grindi au LPCNO, ou comme l'ont reporté récemment Gandha *et al.* en suivant une approche solvothermale [Gandha 2014].

---

**Aït Atmane 2013** : K. A. Atmane, F. Zighem, Y. Soumare, M. Ibrahim, R. Boubekri, T. Maurer, J. Margueritat, J.-Y. Piquemal, F. Ott, G. Chaboussant, and others, "High temperature structural and magnetic properties of cobalt nanowires," *vol. 197*, pp. 297–303, January 2013.

**Ciuculescu 2009** : D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comesaña-Hermo, B. Chaudret, M. Spasova, M. Farle, and C. Amiens, "Single-Crystalline Co Nanowires: Synthesis, Thermal Stability, and Carbon Coating," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 17, pp. 3987–3995, Sep. 2009.

**Gandha 2014** : K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, and J. P. Liu, "High Energy Product Developed from Cobalt Nanowires," *Sci. Rep.*, vol. 4, Jun. 2014.

**Ma 2014** : Y. L. Ma, X. B. Liu, K. Gandha, N. V. Vuong, Y. B. Yang, J. B. Yang, N. Poudyal, J. Cui, and J. P. Liu, "Preparation and magnetic properties of MnBi-based hard/soft composite magnets," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 17A755, May 2014.

**Ott 2015** : F. Ott, I. Panagiotopoulos, E. Anagnostopoulou, M. Pousthomis, L.-M. Lacroix, G. Viau, J.-Y. Piquemal, « Soft chemistry nanowires for permanent magnet fabrication », in M. Vazquez (Ed), *Magnetic Nano- and Microwires*, Cambridge, Elsevier, pp.629-651, 2015.

**Pousthomis 2015** : M. Pousthomis, E. Anagnostopoulou, I. Panagiotopoulos, R. Boubekri, W. Fang, F. Ott, K. A. Atmane, J.-Y. Piquemal, L.-M. Lacroix, and G. Viau, "Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios," *Nano Res.*, May 2015.

# **ANNEXES**



# ANNEXE 1

## Abréviations et notations les plus utilisées dans le manuscrit

### Sigles et symboles :

|   |   |
|---|---|
| A : Constante d'énergie d'échange   | <i>resolution transmission electron microscopy</i> )  |
| AMB : 4-Acide mercapto-benzoïque  | H <sub>sat</sub> : Champ de saturation  |
| AO : Acide oléique  | IRM : Aimantation rémanente isotherme ( <i>Isothermal remanent magnetization</i> )                              |
| AP : Acide Palmitique   | K : Constante d'anisotropie   |
| B : Induction magnétique  | L <sub>(hkl)</sub> : Taille moyenne des cristallites suivant les plans (hkl)                                    |
| (BH) : Produit énergétique  | L1 <sub>0</sub> : maille quadratique ordonnée   |
| Co : Cobalt   | L1 <sub>2</sub> : maille cubique ordonnée   |
| CoL <sub>2</sub> : Laurate de cobalt (II)   | M : Aimantation   |
| CC : Cubique centré   | MEB : Microscope électronique à balayage ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )                                |
| CEIG : Couplage d'échange inter-grains  | Mr : Aimantation rémanente  |
| CEIP : Couplage d'échange inter-phases  | M <sub>rec</sub> : Aimantation récupérable  |
| CFC : Cubique faces centrées  | Ms : Aimantation à saturation   |
| CGS : Centimètre, gramme, seconde   | NaOH : Soude  |
| CHP : Chapitre  | NBs : Nano-bâtonnets  |
| CR : Coefficient de rectangularité  | NPs : Nanoparticules  |
| DRX : Diffraction des rayons X  | OAm : Oleylamine  |
| Dc : taille critique monodomaine  | Pt : Platine  |
| DCD : Désaimantation par mesure continue ( <i>DC Demagnetization</i> )                                    | SI : Système international  |
| D <sub>mc</sub> : Taille critique de CEIP efficace  | SW : Stoner-Wohlfarth   |
| EDX : Analyse dispersive en énergie ( <i>Energy dispersive X-ray</i> )                                    | STEM : Microscopie électronique en transmission à balayage ( <i>Scanning transmission electron microscopy</i> ) |
| Fe : Fer  | S <sub>1</sub> : Paramètre d'ordre chimique de la structure L1 <sub>0</sub>                                     |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> : Magnétite  | TEM : Microscopie électronique en Transmission ( <i>Transmission electron microscopy</i> )                      |
| FeCo : Alliage fer-cobalt   | THF : Tetrahydrofurane  |
| FeNSi : Amidure de fer (II)   | VSM : Magnétométrie à échantillon vibrant ( <i>Vibrating sample magnetometer</i> )                              |
| FePt : Alliage fer-platine  | δ : Largeur de paroi de Bloch   |
| FWHM : Largeur à mi-hauteur ( <i>Full width at half maximum</i> )   | μ <sub>0</sub> : Perméabilité du vide   |
| H : Champ magnétique  | ρ : Densité   |
| HAADF : Imagerie en champ sombre annulaire à angle élevé ( <i>High-angle annular dark-field imaging</i> ) | θ : Angle   |
| HCl : Acide chlorhydrique   | χ <sub>irrev</sub> : Susceptibilité irréversible  |
| HCP : Hexagonal compact   | χ <sub>rec</sub> : Susceptibilité récupérable   |
| HDA : Hexadécylamine  | χ <sub>rev</sub> : Susceptibilité réversible  |
| H <sub>A</sub> : Champ d'anisotropie  | χ <sub>rev</sub> : Susceptibilité totale.   |
| H <sub>c</sub> : Champ coercitif  |   |
| H <sub>N</sub> : Champ de nucléation  |   |
| HRTEM : Microscopie électronique en transmission à haute résolution ( <i>High</i>                         |   |

**Notations :**

NPs A@B : Nanoparticules de type cœur-coquille où l'élément A est enrobé par l'élément B

NPs A-B : Nanoparticules de type hétérodimères où les éléments A et B sont en contact

Système A/B : Matériau (souvent un *spring magnet* nano-structuré) constitué par des grains de A et de B sont en contact

Resp. : Respectivement

# ANNEXE 2

## Conversion des unités en magnétisme et constantes physiques

| Grandeur physique             | Symbole | Système international | Système CGS         | Conversion  |
|-------------------------------|---------|-----------------------|---------------------|---|
| Aimantation                   | M       | A/m                   | emu/cm <sup>3</sup> | 1 emu/cm <sup>3</sup> = 10 <sup>3</sup> A/m               |
|                               |         | A.m <sup>2</sup> /kg  | emu/g               | 1 emu/g = 1 A.m <sup>2</sup> /kg                          |
| Champ (excitation) magnétique | H       | A/m                   | Oe                  | 1 Oe = 10 <sup>3</sup> /4π A/m                            |
| Induction magnétique          | B       | T                     | G                   | 1 G = 10 <sup>-4</sup> T                                  |
| Produit énergétique           | (BH)    | J/m <sup>3</sup>      | G.Oe                | 1 G.Oe = 4π.10 <sup>-5</sup> J/m <sup>3</sup>             |
| Constante d'anisotropie       | K       | J/m <sup>3</sup>      | erg/cm <sup>3</sup> | 1 erg/cm <sup>3</sup> = 10 <sup>-1</sup> J/m <sup>3</sup> |

**Tableau A2.** Tableau de conversion des unités magnétiques entre les unités SI (Système International) et CGS (Centimètre, Gramme, Seconde).

Perméabilité du vide :  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T.m/A (SI) = 1 G.Oe (CGS)}$

Constante de Boltmann :  $k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2/\text{K}$

# ANNEXE 3

## Caractéristiques et paramètres magnétiques de matériaux

| Matériau                                  | Densité | $K_1^{(1)}$<br>( $10^6$ J/m <sup>3</sup> ) | $M_s^{(2)}$<br>(emu/cm <sup>3</sup> ) | $A^{(3)}$<br>( $10^6$ pJ/m) | $l_{\text{éch}}^{(4)}$<br>(nm) | $D_c^{(5)}$<br>(nm) | $\delta_B^{(6)}$<br>(nm) | $T_c^{(7)}$ (°C) |
|---|---------|--|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------|------------------|
| Fe CC                                     | 7,9     | 0,048                                      | 1711                                  | 8,3                         | 1,5                            | 12                  | 40                       | 770              |
| Co HCP                                    | 8,9     | 0,52                                       | 1424                                  | 28                          | 3,4                            | 68                  | 14                       | 1115             |
| Ni CFC                                    | 8,9     | -0,0048                                    | 485                                   | 3,4                         | 3,4                            | 32                  | 82                       | 358              |
| FeCo CC                                   | 8,4     | 0,015                                      | 1949                                  | ~ 10                        | 1,4                            | 2                   | 81                       | 1327             |
| FePt L1 <sub>0</sub>                      | 15      | 6,6  | 1136                                  | ~ 10*                       | 2,5                            | 114                 | 3,9                      | 477              |
| CoPt L1 <sub>0</sub>                      | 15      | 4,9  | 796                                   | ~ 10*                       | 3,5                            | 200                 | 4,5                      | 567              |
| FePd L1 <sub>0</sub>                      | 10      | 1,8  | 1090                                  | ~ 10*                       | 2,6                            | 65                  | 7,5                      | 487              |
| Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B tétra. | 7,5     | 4,9  | 1281                                  | 7,7                         | 1,9                            | 214                 | 3,9                      | 312              |
| SmCo <sub>5</sub> tétra.                  | 8,4     | 17   | 851                                   | 22                          | 4,9                            | 1528                | 3,6                      | 730              |

**Tableau A3.** Caractéristiques et paramètres magnétiques à température ambiante de différents métaux, alliages et composés. Valeurs extraites essentiellement de [Skomski 2003]<sup>3</sup>. \* = d'après [Klemmer 1995].

(1) Première constante d'anisotropie magnétocristalline

(2) Aimantation à saturation

(3) Constante d'énergie d'échange

(4) Longueur d'échange :  $l_{\text{éch}} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$

(5) Largeur d'une paroi de Bloch à 180° :  $\delta_B = \pi \sqrt{\frac{A}{K}}$

(6) Taille critique monodomaine :  $D_c = 72\pi \cdot \frac{l_{\text{éch}}^2}{\delta_B} = 144 \cdot \frac{\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2}$

(7) Température de Curie

**Skomski 2003** : R. Skomski, "Nanomagnetics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 20, pp. R887-888, 2003.

**Klemmer 1995** : T. J. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang and W.A. Soffa, "Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L10 ordered FePd ferromagnets," *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 33. No. 10/1, pp. 1793-1805, 1995.

# ANNEXE 4

## Performances magnétiques des aimants permanents

Les paragraphes suivants sont essentiellement inspirés des livres de B.D. Cullity & C.D. Graham [Cullity 2009] et de E. du Trémolet de Lacheisserie [Du Trémolet de Lacheisserie 2000].

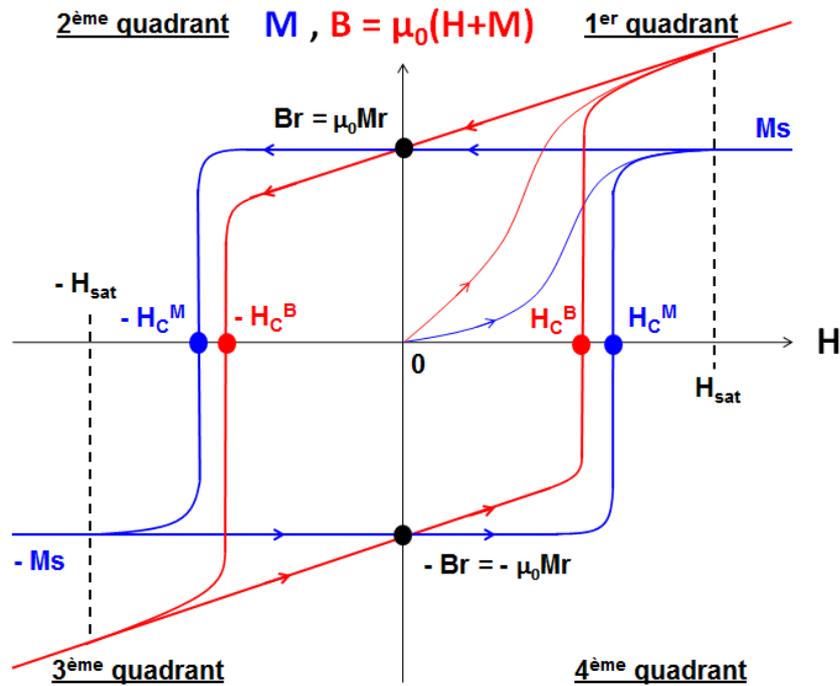
Les aimants permanents sont des matériaux ferromagnétiques. Ces matériaux présentent un ordre magnétique leur permettant de posséder une aimantation spontanée, notée  $\vec{M}$ , qui est la somme des moments magnétiques des atomes qui le composent.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur, noté  $\vec{H}$ , est appliqué sur un matériau ferromagnétique, la variation de l'aimantation présente une irréversibilité qui se traduit par une évolution caractéristique en cycle d'hystérésis, appelé « cycle en aimantation » (figure A4.1, courbe bleue). Un tel cycle se divise en quatre quadrants :

- (i) Le premier quadrant décrit la faculté du matériau à s'aimanter et à conserver son aimantation. Sur la première courbe d'aimantation (en partant du point de coordonnées  $(H=0, M=0)$ ),  $M$  augmente progressivement jusqu'à ce que tous les moments magnétiques des atomes soient alignés suivant la direction du champ. L'aimantation à saturation notée  $M_s$  est alors atteinte pour un champ  $H \geq H_{\text{sat}}$ , appelé champ de saturation. Lorsque le champ magnétique est coupé, il subsiste une aimantation rémanente  $M_r$  : le matériau est aimanté et produit son propre champ magnétique ;
- (ii) Le second quadrant décrit la faculté du matériau à résister à la désaimantation, c'est-à-dire la coercivité magnétique. Si un champ magnétique de sens contraire au précédent est appliqué, les moments magnétiques des atomes tendent à se retourner.  $M$  redevient nulle lorsqu'un champ assez fort a été appliqué : il s'agit du champ coercitif, noté  $H_c^M$ . Cette portion de la courbe  $M=f(H)$  se nomme « courbe de désaimantation » ;
- (iii) Les troisième et quatrième quadrants sont généralement les symétriques, par rapport à l'origine du repère, des premier (sans la courbe de première aimantation) et second quadrants respectivement.

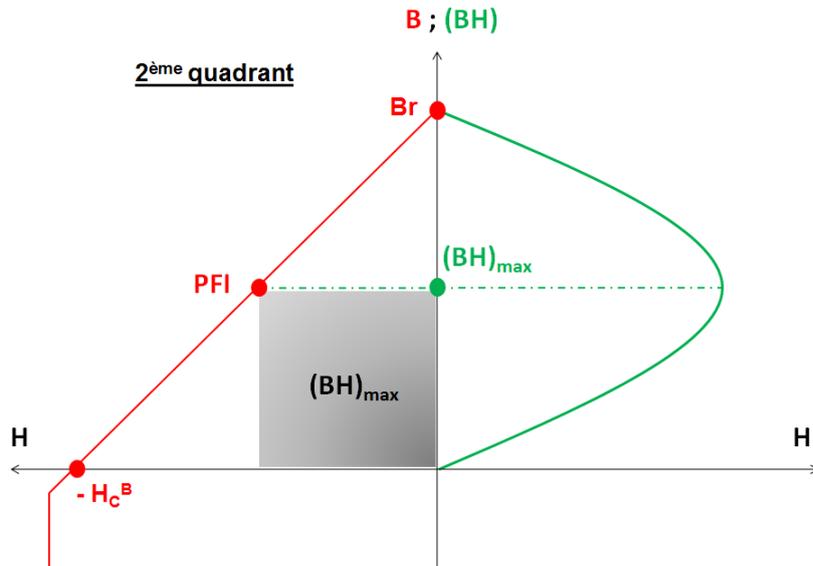
Un autre type de cycle d'hystérésis, appelé « cycle en induction », peut être tracé en reportant la norme de l'induction (ou densité de flux) magnétique, notée  $\vec{B}$ , qui règne au sein

du matériau en fonction du champ appliqué  $H$ . Ce cycle se déduit du cycle en aimantation par la relation :  $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$  (figure A4.1, courbe rouge). Le champ coercitif associé se note  $H_c^B$  et l'induction rémanente notée  $Br$  est telle que  $Br = \mu_0 M_r$ .



**Figure A4.1.** Représentation schématique des cycles d'hystérésis en aimantation (courbe bleue) et en induction (courbe rouge) d'un aimant permanent. Les échelles sont différentes pour les deux courbes.

Les performances magnétiques sont évaluées à partir de la courbe de désaimantation (second quadrant) du cycle  $B=f(H)$  (figure A4.2, courbe de gauche). Pour chaque point de coordonnées  $(H,B)$ , on associe une surface rectangulaire d'aire  $(BH)$  située sous cette courbe. Le produit  $(BH)$  est appelé « produit énergétique » ou « densité d'énergie » et s'exprime en  $J/m^3$  (unités SI). Il existe un point appelé « point de fonctionnement idéal » pour lequel l'aire de la surface rectangulaire sous la courbe de désaimantation est maximale, le produit énergétique maximal associé est noté  $(BH)_{max}$ . On peut retrouver la valeur du produit énergétique maximal en traçant la courbe  $(BH)=f(H)$  (figure A4.2, courbe de droite). Ce  $(BH)_{max}$  est un indicateur de qualité pour les aimants permanents : plus il est grand, plus l'aimant est performant. C'est cette quantité qui est généralement utilisée pour comparer les performances magnétiques entre les aimants.



**Figure A4.2.** Représentations schématiques du second quadrant du cycle en induction  $B=f(H)$  (courbe rouge) et de la courbe  $(BH)=f(H)$  associée (courbe verte) permettant de trouver le point de fonctionnement idéal (PFI) où l'aire rectangulaire sous la courbe de désaimantation correspond à  $(BH)_{\max}$  (surface grisée).

Il existe plusieurs paramètres dont dépendent directement les performances magnétiques des aimants :

(i) L'induction rémanente  $Br$ . Si l'on reprend la figure A4.2, pour une même forme de cycle d'hystérésis et un même champ coercitif,  $(BH)_{\max}$  augmente avec la valeur de  $Br$  ;

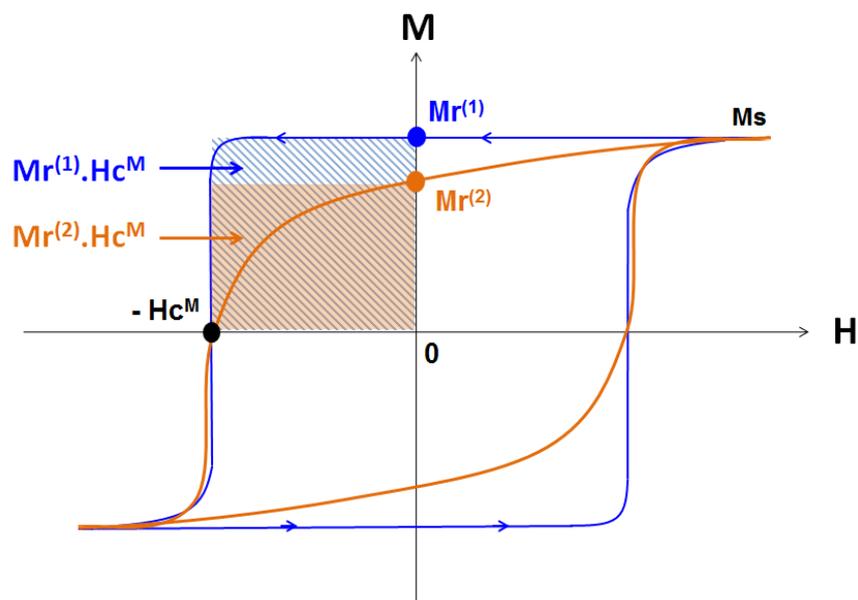
(ii) Le coefficient de « rectangularité ». Plus le cycle d'hystérésis en aimantation  $M=f(H)$  est de forme rectangulaire, plus l'aire contenue dans le cycle en induction  $B=f(H)$  est élevée, et donc plus le  $(BH)_{\max}$  sera grand. Pour rendre compte de cet effet, on définit un coefficient de rectangularité, noté  $CR$ , tel que :

$$CR = \frac{S}{Mr.Hc^M} \quad (\text{Eq.A4.1})$$

où  $S$  est l'aire réelle sous la courbe de désaimantation  $M=f(H)$ , et  $Mr.Hc^M$  est l'aire maximale qui peut se trouver sous cette courbe. Ainsi, plus  $CR$  tend vers 1, plus la valeur de  $(BH)_{\max}$  est élevée.

Sur la figure A4.3 sont schématisés deux cycles en aimantation possédant les mêmes valeurs de  $M_s$  et de  $Hc^M$ , mais des valeurs de  $Mr$  différentes. On constate que le cycle avec

l'aimantation rémanente la plus élevée ( $M_r^{(1)}$ ) est de forme plus rectangulaire et possède donc une valeur de CR plus proche de 1. Ceci est généralement le cas lorsque les valeurs de  $M_r$  et de  $M_s$  sont proches. Le rapport  $M_r/M_s$ , appelé « coefficient d'orientation », donne une indication sur la distribution des orientations des moments magnétiques dans le matériau. Lorsque la distribution des orientations est aléatoire,  $M_r/M_s$  vaut 50%, c'est le cas des aimants isotropes. En revanche si les moments magnétiques ont été orientés dans une direction privilégiée lors de la fabrication du matériau, alors  $M_r/M_s$  tendra vers la valeur idéale de 100% (figure A4.3, courbe bleue), c'est le cas des aimants orientés ;



**Figure 1.3.** Influence de la rectangularité sur le  $(BH)_{\max}$  : représentations schématiques de deux cycles en aimantation  $M=f(H)$  avec les mêmes valeurs de  $M_s$  et de  $H_c^M$ , mais avec une valeur de  $M_r$  et donc un rapport  $M_r/M_s$  différent. La courbe bleue, typique des aimants orientés, possède un coefficient de rectangularité plus élevé dans le second quadrant et donc un  $(BH)_{\max}$  plus grand

(iii) Le champ coercitif. Considérons un matériau ferromagnétique avec un cycle en aimantation parfaitement rectangulaire ( $CR=1$ ). Dans ce cas précis, le cycle en aimantation a la forme d'un parallélogramme incliné à  $45^\circ$ , dont la pente sur la courbe de désaimantation a pour équation :  $B = \mu_0 H + Br$ . On distingue alors deux situations :

-  $Hc^M \geq Br/2\mu_0$  (figure A4.4A). Dans ce cas idéal, le produit énergétique maximum pourra atteindre la valeur optimale, notée  $(BH)_{\max}^{\text{opt}}$  :

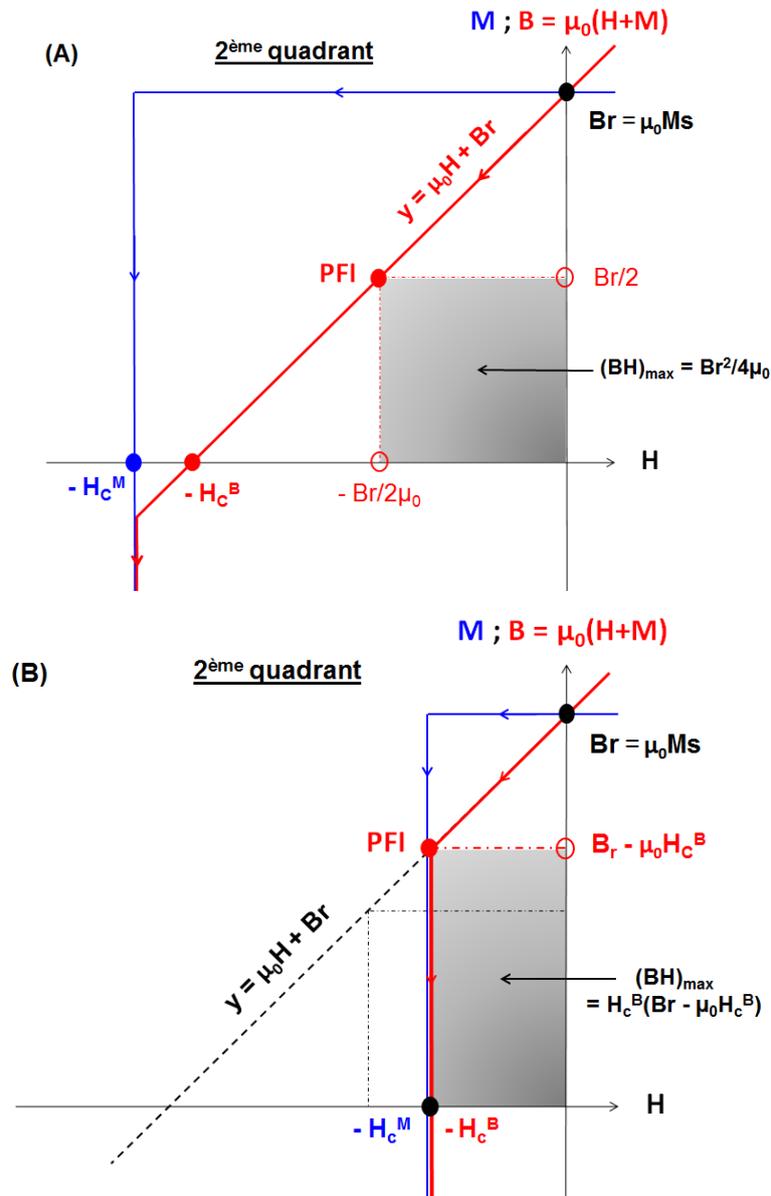
$$(BH)_{\max}^{\text{opt}} = \frac{Br^2}{4\mu_0} \quad (\text{Eq. A4.2})$$

-  $Hc^M < Br/2\mu_0$  (figure A4.4B). Dans ce cas, le produit énergétique maximum s'écrit :

$$(BH)_{\max} = Hc^B (Br - \mu_0 Hc^B) \quad (\text{Eq. A4.3})$$

Cette dernière situation est à éviter car non seulement  $(BH)_{\max}$  n'est pas optimal, mais en plus le point de fonctionnement idéal est situé sur le « coude » du cycle : on devra toujours faire fonctionner l'aimant à des champs inférieurs au point de fonctionnement idéal pour ne pas risquer de le désaimanter de façon irréversible.

Un aimant permanent est donc d'autant plus performant que son induction rémanente (en valeur absolue) est élevée, que son cycle en aimantation présente un coefficient rectangulaire et un rapport  $Mr/Ms$  proches de 1, et que son champ coercitif est suffisamment large pour atteindre le  $(BH)_{\max}$  optimal.



**Figure A4.4.** Influence du champ coercitif sur le  $(BH)_{max}$  : représentations schématiques des cycles en aimantation  $M=f(H)$  parfaitement rectangulaires et des cycles en induction  $B=f(H)$  de matériaux ferromagnétiques avec (A)  $H_c^M \geq Br/2\mu_0$  (cas idéal) et (B)  $H_c^M < Br/2\mu_0$ . P.F.I. = Point de fonctionnement idéal.

**Cullity 2009** : B. D. Cullity and C. D. Graham, Jr., *Introduction to Magnetic Materials*, second edition, Wiley-IEEE Press, ISBN 978-0471477419, 2009.

**Du Trémolet de Lacheisserie 2000** : E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme tome 2 – Matériaux et applications*, EDP Sciences, ISBN 2.86883.464.7, 2000.

# ANNEXE 5

## Caractérisation de la mise en ordre chimique de nanoparticules FePt par diffraction des rayons X

Les propriétés magnétiques des alliages de composition proche de  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  dépendent fortement de la structure adoptée. La transition CFC  $\rightarrow$   $\text{L1}_0$ , qui a lieu lors des traitements thermiques de NPs FePt, est une transition de phase du premier ordre qui procède par un mécanisme de nucléation-croissance [Berry 2007]. La mise en ordre va dépendre de plusieurs paramètres tels que la température, la durée du traitement mais aussi la composition chimique des NPs. La DRX permet d'évaluer la mise en ordre de la phase FePt  $\text{L1}_0$ .

Le paramètre d'ordre d'une phase FePt de structure  $\text{L1}_0$  est défini par le facteur  $S$  :

$$S = P_{\alpha}^{\text{Fe}} - P_{\beta}^{\text{Fe}} = P_{\beta}^{\text{Pt}} - P_{\alpha}^{\text{Pt}} = P_{\alpha}^{\text{Fe}} + P_{\beta}^{\text{Pt}} - 1$$

où  $P_i^X$  est l'occupation du site  $i$  par les atomes  $X$ .

$S$  varie entre 0 et 1 pour la composition stœchiométrique  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  :  $S = 0$  pour la structure CFC désordonnée et  $S = 1$  pour la structure parfaitement ordonnée. Des composés  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$  peuvent aussi adopter une structure quadratique de type  $\text{L1}_0$ . Dans ce cas, la valeur maximum du paramètre d'ordre sera  $S = 2x/100$  (soit par exemple  $S_{\text{max}} = 0.96$  pour la composition  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ ).

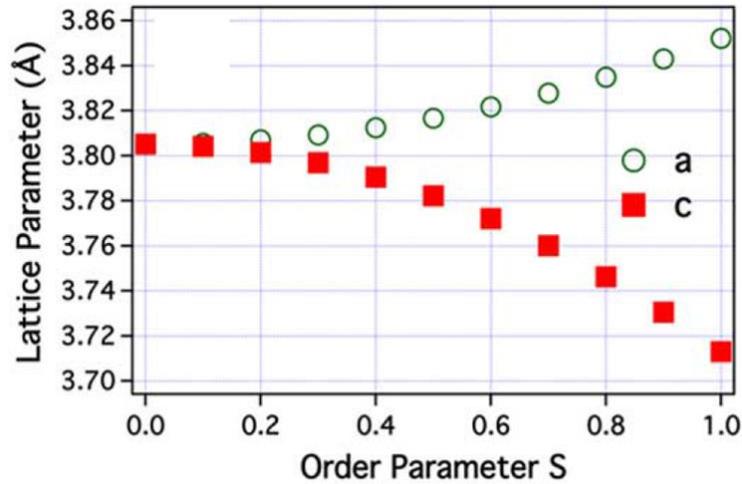
L'allure du diagramme de DRX d'un alliage  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$  cristallisant dans une structure  $\text{L1}_0$  va dépendre de trois facteurs :

- (i) la mise en ordre de la phase  $\text{L1}_0$  ;
- (ii) la taille moyenne des cristallites ;
- (iii) la composition chimique.

**1. La mise en ordre dans la structure  $\text{L1}_0$**  se traduit expérimentalement par plusieurs évolutions notables des diagrammes DRX :

- a. Une différence de plus en plus nette des valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  apparaît au fur et à mesure que la mise en ordre s'opère : le paramètre  $a$  augmente alors que  $c$  diminue (figure A5.1). Pour la composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ,  $a$  et  $c$  passent de 3,807 Å pour la structure

CFC à  $a = 3,8525 \text{ \AA}$  et  $c = 3,7133 \text{ \AA}$  pour un paramètre d'ordre  $S = 1$ . L'examen des paramètres  $a$  et  $c$ , et plus particulièrement leur rapport  $c/a$  est une première estimation de la mise en ordre. Pour un alliage de composition  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ,  $c/a$  varie de 1 (pour la structure cubique totalement désordonnée) à 0,963 (pour la structure  $L1_0$ ).



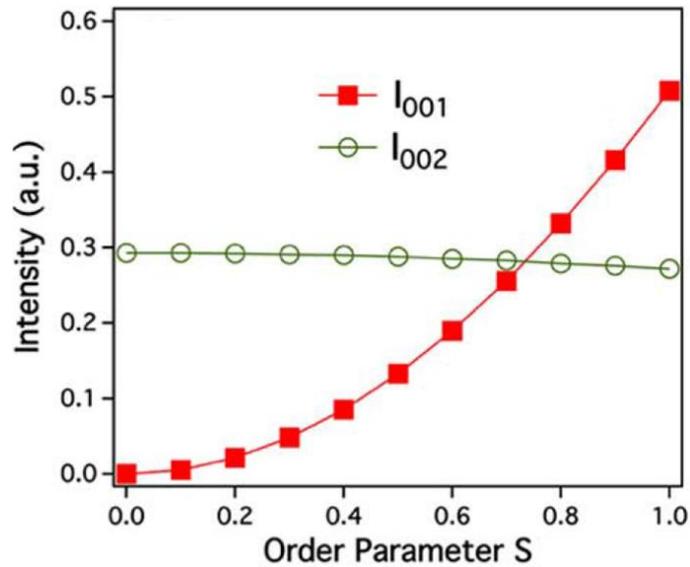
**Figure A5.1.** a) Simulation de la variation des paramètres  $a$  et  $c$  de la phase quadratique  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50} L1_0$  en fonction du paramètre d'ordre. Tiré de [Ho 2012].

- b. L'intensité du pic (001) de la phase  $L1_0$  augmente avec la mise en ordre de celle-ci, de même que le rapport  $I_{001}/I_{002}$  (figure A5.2).

Une mesure expérimentale du paramètre d'ordre est alors donnée par le terme  $S_1$  :

$$S_1 = 0,85 \sqrt{\frac{I_{001}}{I_{002}}} \quad (\text{Eq. A5})$$

où le facteur 0,85 rend compte de la dépendance angulaire de l'intensité [Christodoulides 2001].



**Figure A5.2.** Simulation de la variation de l'intensité des pics (001) et (002) de la phase quadratique  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$   $L1_0$  en fonction du paramètre d'ordre. Tiré de [Ho 2012].

- c. Avec la mise en ordre, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction diminue, car les fluctuations locales de paramètre, autrement dit les contraintes, diminuent.
- d. Enfin, dans le cas particulier d'une **mise en ordre inhomogène**, c'est-à-dire si le paramètre d'ordre  $S$  varie d'un grain à l'autre, des distorsions par rapport à un diffractogramme idéal peuvent apparaître. Ainsi, pour un ensemble hétérogène de grains, seuls les grains ordonnés contribuent à la position du pic (001) alors que tous les grains, ordonnés et désordonnés, contribuent à celle du pic (002) [Ho 2012]. Il en résulte un décalage du pic (002) vers les petits angles par rapport à la position attendue au vu du pic (001). Autrement dit, le paramètre  $c$  calculé à partir de la distance inter-réticulaire  $d_{(001)}$  va apparaître plus faible que celui déterminé à partir de la distance inter-réticulaire  $d_{(002)}$ . Le premier sera proche du paramètre  $c$  de la phase  $L1_0$ , tandis que le second sera plus proche de celui de la phase CFC complètement désordonnée. En pratique nous déterminerons donc le paramètre  $c$  à partir de ces deux pics afin de qualifier l'homogénéité de la mise en ordre.

**2. La taille finie des domaines diffractant** (cristallites) produit un élargissement des pics de diffraction qui s'ajoute à celui généré par les contraintes. Une analyse précise du profil des pics de diffraction du type Williamson et Hall permet de distinguer les deux contributions à l'élargissement des pics de diffraction. Ceci va néanmoins au-delà de ce travail. Dans l'exploitation des diagrammes DRX aux chapitres 4 et 5, nous considérerons que pour des échantillons présentant un facteur d'ordre élevé, la cause d'élargissement principal est la taille des cristallites.

**3. La composition chimique** a une influence sur la valeur des paramètres  $a$  et  $c$ . Dans l'analyse des diagrammes de diffraction, nous devons aussi garder en tête que les paramètres  $a$  et  $c$  diminuent dans les composés ordonnés  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$  lorsque  $x$  augmente (tableau A5), le fer ayant un rayon métallique (125 pm) plus petit que celui du platine (139 pm). Un effet similaire est observé pour les composés  $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$  de structure  $L1_0$  (tableau A5). Deux effets pourront donc potentiellement s'opposer, la mise en ordre tendra à augmenter  $a$ , alors qu'une sur-stœchiométrie en fer le diminuera.

| Echantillon | $\text{Fe}_{46}\text{Pt}_{54}$ | $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ | $\text{Co}_{46}\text{Pt}_{54}$ | $\text{Co}_{55}\text{Pt}_{45}$ |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $a$ (Å)     | 3,870                          | 3,839                          | 3,80                           | 3,78                           |
| $c$ (Å)     | 3,721                          | 3,704                          | 3,723                          | 3,69                           |

**Tableau A5.1.** Paramètres cristallographiques de la phase quadratique  $L1_0$  d'alliages  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$  et  $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$  de différentes composition. Valeurs extraites de [Barmak 2005].

---

**Barmak 2005 :** K. Barmak, J. Kim, L. H. Lewis, K. R. Coffey, M. F. Toney, A. J. Kellock, and J.-U. Thiele, "On the relationship of magnetocrystalline anisotropy and stoichiometry in epitaxial  $L1_0$  CoPt (001) and FePt (001) thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033904, 2005.

**Christodoulides 2001 :** J. A. Christodoulides, P. Farber, M. Dannl, H. Okumura, G. C. Hadjipanaysi, V. Skumryev, A. Simopoulos, and D. Weller, "Magnetic, structural and microstructural properties of FePt/M (M= C, BN) granular films," *Magn. IEEE Trans. On*, vol. 37, no. 4, pp. 1292–1294, 2001.

**Ho 2012 :** H. Ho, D. E. Laughlin, and J.-G. Zhu, "An X-Ray Diffraction-Based Method for Evaluating Inhomogeneous Ordering at the Grain Level of  $L1_0$  FePt Media," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, no. 11, pp. 2749–2752, Nov. 2012.

# ANNEXE 6

## Matériel pour la caractérisation et spécificités sur les analyses par DRX

### Matériel pour la caractérisation :

La caractérisation par TEM (*transmission electron microscopy*) a été réalisée au Centre de micro-caractérisation Raimond Castaing (UMS 3623). Les images TEM ont été obtenues avec des microscopes JEOL JEM 1011 et JEOL JEM 1400. Les images HRTEM (*high resolution transmission electron microscopy*) et la spectroscopie EDX - TEM (*energy dispersive X-ray*) ont été réalisées sur un microscope avec un canon à émission de champ JEOL JSM 2100F. Quelques gouttes des solutions colloïdales de NPs ont été déposées sur des grilles de cuivre recouvertes d'une couche de carbone amorphe, puis le solvant a été évaporé sous vide secondaire grâce à une pompe turbomoléculaire.

La spectroscopie EDX – MEB a été réalisée sur un MEB (microscope électronique à balayage) JEOL JSM 7800F. Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sur des plots en aluminium recouverts de scotch-carbone. Pour chaque échantillon, plusieurs zones ont été analysées ; la composition chimique de chaque zone a été déduite d'un ajustement des spectres en énergie avec la méthode PBZAF. La composition retenue des matériaux a été calculée en moyennant les compositions des différentes zones analysées de l'échantillon. L'incertitude relative de cette méthode sur la composition atomique d'un échantillon polymétallique a été évaluée à  $\pm 2\%$ .

Les diagrammes DRX (diffraction des rayons X) ont été mesurés sur un diffractomètre Empyrean (PANalytical) en configuration  $\theta$ - $\theta$  en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cobalt ( $\lambda = 1,789$  Å). Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre sur un support de silicium « zéro bruit de fond ». Les fiches jcpds utilisées comme références pour l'identification des phases cristallines sont reportées dans le tableau A6.

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un PPMS (*physical properties measurement system*) VSM (*vibrating sample magnetometer*) de la marque Quantum Design. Cet appareil permettait d'appliquer des champs magnétiques statiques atteignant 9T et d'abaisser la température de mesure à 2K. Les échantillons sous forme de poudre ont été mélangés à du tétracosane (alcane solide à température ambiante) en suivant le protocole décrit dans la référence [Soulantica 2009] pour éviter le mouvement des NPs sous l'effet du champ magnétique.

Les ATG (analyses thermogravimétriques) ont été réalisées sur une balance de marque Mettler Toledo. Les échantillons ont été déposés sous forme de poudre dans un creuset d'alumine.

| Phase                             | Référence JCPDS |
|-----------------------------------|-----------------|
| Fe CC                             | 00-006-0696     |
| Co HCP                            | 00-005-0727     |
| FeCo CC                           | 00-044-1433     |
| Pt CFC                            | 00-004-0802     |
| FePt L1 <sub>0</sub>              | 00-043-1359     |
| FePt <sub>3</sub> L1 <sub>2</sub> | 00-029-0716     |
| MgO CFC                           | 00-045-0946     |
| Cu CFC                            | 00-004-0836     |
| Ag CFC                            | 00-003-0921     |
| FePtSn hex.                       | 00-038-0922     |
| FePtSb cub .                      | 00-037-0902     |

**Tableau A6.** Codes des fiches JCPDS de référence pour l'identification des phases cristallines sur les diagrammes DRX.

### Spécificités pour les analyses par DRX :

**Taille des cristallites.** La taille moyenne des cristallites (ou longueur de cohérence cristallographique)  $L_{hkl}$  des plans (hkl), correspond à la taille moyenne des domaines cristallins suivant la direction [hkl] qui diffractent les rayons X. Cette taille peut être calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$L_{(hkl)} = 0,94 \times \frac{\lambda}{B_{\text{corr}}(2\theta) \times \cos(\theta)}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $2\theta$  est l'angle du maximum d'intensité où le plan (hkl) diffracte, et  $B_{\text{corr}}(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) du pic (hkl) corrigée de l'élargissement instrumental  $B_{\text{instru}}(2\theta)$  telle que :

$$B_{\text{corr}}(2\theta) = \sqrt{B_{\text{éch}}^2(2\theta) - B_{\text{instru}}^2(2\theta)}$$

où  $B_{\text{éch}}(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) directement mesurée sur le diffractogramme grâce à un ajustement des pics de diffraction du diagramme par un profil pseudo-Voigt sur le logiciel Highscore, et  $B_{\text{instru}}(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur instrumentale pour le même angle  $2\theta$  que  $B_{\text{éch}}(2\theta)$ .

$B_{\text{instru}}(2\theta)$  a été déterminée en enregistrant le diffractogramme d'un monocristal de silicium très bien cristallisé, dont les pics de diffraction sont censés présenter une FWHM nulle, dans les mêmes conditions d'acquisition que les diagrammes DRX des échantillons. A partir de la FWHM des pics (ajustés par un profil pseudo-Voigt) reportée en fonction de  $2\theta$ , la courbe  $B_{\text{instru}}(2\theta)=f(2\theta)$  a été ajustée par un polynôme de Caglioti noté P tel que :

$$B_{\text{instru}}(2\theta) = \sqrt{P} = \sqrt{U \cdot \tan(\theta)^2 + V \cdot \tan(\theta) + W}$$

où U, V et W sont des paramètres ajustables.