Réalisation de micro-aimants par assemblage capillaire de nanobâtonnets de cobalt assisté par magnétophorèse - Applications aux MEMS à transduction électromagnétique

Pierre Moritz

▶ **To cite this version:**

Pierre Moritz. Réalisation de micro-aimants par assemblage capillaire de nanobâtonnets de cobalt assisté par magnétophorèse - Applications aux MEMS à transduction électromagnétique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0039 . tel-03471380

HAL Id: tel-03471380
https://theses.hal.science/tel-03471380

Submitted on 8 Dec 2021

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.

Université Fédérale

Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :
Pierre MORITZ

le vendredi 11 octobre 2019

Titre :

Réalisation de micro-aimants par assemblage capillaire de nanobâtonnets de cobalt assisté par magnétophorèse - Application aux MEMS à transduction électromagnétique

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de recherche :
LPCNO (INSA) - LAAS (CNRS)

Directeur/trice(s) de Thèse :
Guillaume VIAU
Lise-Marie LACROIX
Thierry LEICHLE

Jury :
Nora DEMPSEY, Rapporteur
Frédéric OTT, Rapporteur
Thierry ONDARCUHU, Examinateur
Manuel VAZQUEZ, Examinateur
Cédric AYELA, Examinateur

Table des matières

Liste des abréviations ..... **v**

Remerciements ..... **ix**

Introduction **1**

Bibliographie de l'introduction **5**

Chapitre 1. Etat de l'art : MEMS, magnétisme et élaboration d'aimants **7**

I. Dispositifs magnétiques conçus par microfabrication **7**

I.1 - MEMS actionnés par la force de Lorentz 8

a. Relais magnétiques 9

b. Micro-miroirs 10

c. Capteurs de force 11

I.2 - MEMS exploitant la force électromotrice par la loi de Faraday 12

I.3 - Dispositifs magnéto-optiques : utilisation de l'effet Faraday 14

II. Caractéristiques et performances des aimants permanents **15**

II.1 - Caractéristiques issues du cycle en aimantation M(H) 15

II.2 - Cycle en induction B(H) : obtention du produit énergétique maximum 18

III. Dépôt de couches magnétiques : procédés et performances **20**

III.1 - Utilisation de poudres magnétiques 21

III.2 - Dépôt par voie électrochimique 22

III.3 - Dépôt par ablation laser pulsée 25

III.4 - Dépôt par pulvérisation cathodique 26

III.5 - Assemblage *bottom-up* de nanoparticules synthétisées par voie chimique 29

IV. Conclusion : critères de performance et degré d'intégrabilité **33**

Bibliographie du chapitre 1 ..... **34**

Chapitre 2. Elaboration et caractérisation d'assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt **39**

I. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt **39**

I.1 - Etat de l'art 39

a. Electrochimie au sein de membranes nanoporeuses 40

b. Réduction chimique en phase liquide 41

c. Synthèse par voie polyol 42

I.2 - Synthèse du précurseur : caractérisation et effet sur la synthèse 46

a. Variation de la nature du précurseur en fonction du temps de séchage 46

b. Influence du type de précurseur sur la forme des nanobâtonnets synthétisés 50

I.3 - Synthèses sous argon 51

I.4 - Reproductibilité des synthèses sous air 54
I.5 - Conclusion sur les synthèses 55
II. Alignement de nanobâtonnets de cobalt 55
II.1 - Protocole d'alignement classique 55
II.2 - Caractérisations de la texture des alignements 57
a. Diffractogramme DRX en configuration θ-θ 57
b. Analyse de la texture par diffraction des rayons X 61
c. Optimisation de l'alignement des NBs 74
III. Cartographie du champ magnétique rayonné par la couche magnétique nanostructurée 80
III.1 - Induction magnétique : mesures par micro-sonde à effet Hall et simulations par éléments finis 80
a. Réalisation et fonctionnement du banc de mesure associé à la microsonde à effet Hall 80
b. Simulation d'aimants permanents sous Comsol Multiphysics 84
III.2 - Influence de la qualité du matériau sur le champ rayonné 86
IV. Performances de la couche nanostructurée : actionnement de dispositifs MEMS 88
IV.1 - Fonctionnement des MEMS étudiés et du banc de mesures 88
IV.2 - Preuve de concept de l'actionnement par report d'aimant nanostructuré 90
a. Report d'aiguille nanostructurée sur membrane MEMS 90
b. Actionnement d'un bras de levier 91
V. Conclusion du chapitre 2 94

Bibliographie du chapitre 2 95

Chapitre 3. Mise en forme et caractérisation de micro-aimants nanostructurés 97

I. Introduction 97
II. Simulations préliminaires et cahier des charges 98
II.1 - Influence du volume de l'aimant sur l'induction magnétique générée 98
II.2 - Influence de la forme de l'aimant sur l'induction magnétique 99
III. Etat de l'art sur les dépôts localisés de particules magnétiques et résultats préliminaires 102
III.1 - Couche dense mise en forme par gravure 102
III.2 - Dépôt localisé 105
a. Dépôt par impression jet d'encre 105
b. Dépôt par sérigraphie 107
III.3 - Techniques d'auto-assemblage capillaires de nanoparticules 109
a. Structuration topographique 109
b. Structuration chimique 110
c. Assemblage assisté par force électrique et magnétique 112
IV. Assemblage dirigé d'aimants autosupportés par magnétophorèse 124
IV.1 - Protocole expérimental 124
IV.2 - Simulation du mouvement des particules sous Comsol Multiphysics 126
IV.3 - Caractérisations de l'aimant millimétrique obtenu par magnétophorèse 129
a. Propriétés structurales 129
b. Propriétés magnétiques et performances d'actionnement 130
V. Assemblage dirigé par magnétophorèse sur substrat 133
V.1 - Protocole d'alignement : détails expérimentaux 133
a. Réalisation du substrat 133

b. Protocole d'alignement et d'assemblage dirigé 136
V.2 - Contrôle de l'épaisseur des aimants 137
a. Epaisseur de 25 µm 137
b. Résultat standard d'un dépôt par magnétophorèse sur une épaisseur de 150 µm 137
c. Optimisation du dépôt par le nombre d'imprégnations et le nombre de séchages 138
V.3 - Influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur l'assemblage par magnétophorèse 141
a. Etude par simulations de la force magnétique agissant sur les particules 141
b. Influence de l'intensité du champ magnétique sur l'alignement 147
V.4 - Optimisation de la quantité de matière 149
a. Optimisation de la quantité de matière par fonctionnalisation de surface du substrat 150
b. Amélioration de la sélectivité du dépôt et de la matière consommée par l'utilisation de masque de résine 151
V.5 - Propriétés magnétiques des aimants obtenus 154
a. Influence de la longueur des plots de Ni 154
b. Influence de la qualité intrinsèque du matériau sur les propriétés magnétiques 156
VI. Perspectives : intégration dans un procédé de fabrication MEMS 159
VI.1 - Dépôt de l'aimant par report 159
VI.2 - Contraintes générales imposées par l'intégration de l'aimant dans un procédé 160
a. Risques de dégradation de l'aimant 160
b. Contraintes technologiques imposées par la réalisation de l'aimant 161
VI.3 - Pistes d'intégration 162
a. Procédé par usinage de volume du silicium 162
b. Procédé par usinage de surface 165
VII. Conclusion du chapitre 3 166
Bibliographie du chapitre 3 168
Conclusion générale et perspectives 171
Bibliographie de la conclusion 178
Annexe 1 179
Annexe 2 181
Annexe 3 187
Annexe 4 188
Abstract 191
Résumé 192

Liste des abréviations

- **MEMS** : **M**icro **E**lectro-**M**echanical **S**ystem
- **MEB** : **M**icroscope **E**lectronique à **B**alayage
- **MET** : **M**icroscope **E**lectronique à **T**ransmission
- **VSM** : **V**ibrating-**S**ample **M**agnetometer
- **NB** : **N**ano-**B**âtonnet
- **ATG** : **A**nalyse **T**hermo-**G**ravimétrique
- **DRX** : **D**iffraction des **R**ayons **X**
- **OTS** : **O**ctadécyl**T**richloro**S**ilane
- **FDTS** : Per**F**luoro**D**ecyl**T**richloro**S**ilane
- **PDMS** : **P**oly**D**i**M**éthyl**S**iloxane
- **MFNC** : **M**agnetic **F**ield **N**o **C**urrent
- **CF PDE** : **C**oefficient **F**orm **P**artial **D**ifferential **E**quation
- **SOI** : **S**ilicon **O**n **I**nsulator
- **CMOS** : **C**omplementary **M**etal–**O**xide–**S**emiconductor
- **AAO** : **A**nodic **A**lumina **O**xide
- **VNA** : **V**ector **N**etwork **A**nalyzer

« Ne confondons pas vitesse et précipitation. »
Maxime d'un grimpeur averti

« Dans une avalanche, aucun flocon ne se sent jamais responsable. »
Stanislaw Jerzy Lec

Remerciements

Ces travaux sont le fruit d'un investissement personnel, mais également le résultat d'une collaboration avec de nombreuses personnes m'ayant côtoyé durant ces dernières années.

C'est pourquoi je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse. Lise-Marie, tu as été à mes côtés dès le début pour me diriger ainsi que pour me guider dans l'ensemble des choix à réaliser. Après une période de pause, tu m'as exprimé un soutien quotidien durant toute cette troisième année. Ton aide, ta rigueur scientifique et ta disponibilité resteront toujours un exemple pour moi. Guillaume, j'aimerais te remercier pour la confiance que tu m'as accordé durant cette thèse. Ce fut une réelle chance pour moi d'avancer à tes côtés et cela continuera encore pour un an et demi. Thierry, j'aimerais te remercier pour ton soutien apporté en chaque occasion, mais aussi pour le sujet que tu m'as fourni sur un plateau d'argent suite à mon stage et qui m'a convenu à merveilles. Comme quoi, rien ne sert d'aller courir jusqu'en Isère pour s'épanouir professionnellement.

Je remercie le jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux : Nora Dempsey, Frédéric Ott, Manuel Vazquez, Thierry Ondarcuhu et Cédric Ayela.

J'aimerais ensuite remercier les membres des différentes équipes, respectivement du LPCNO et du LAAS. Tout d'abord, un grand merci à l'équipe de chimie NCO pour leur bienveillance, leurs conseils et leur disponibilité. Une pensée particulière à Julien, Déborah et Donia qui auront partagé cette « promo », mais aussi à Laurent, Angélique, Adeline, Sébastien et bien d'autres. Vient ensuite un gros merci à l'équipe Nanomag pour m'avoir aguillé sur un bon nombre de mes choix, professionnels et personnels, et pour m'avoir ouvert l'esprit. Nico 1000, merci de m'avoir supporté au labo, tout comme pendant des journées de galère en montagne. Et oui nous grimperons un jour du 8d+ ! Merci à toi Alex pour tes connaissances en magnétisme et pour toutes celles sur des tas de sujets variés. Nico H, Arnaud, Stéphane, Thomas, Benjamin et Julian, c'était un plaisir de partager ce passage de thèse avec vous et je suis certain que l'on se retrouvera à d'autres occasions.

Du côté du LAAS, je souhaite chaleureusement remercier l'ensemble des membres de l'équipe MEMS qui m'ont toujours épaulé et avec qui j'ai eu la chance de partager des moments privilégiés (Jean, Lucien, Vincent, Cécile, Dolores, Aarushee, Ali, Kata, Douglas pour ne citer qu'eux). Je tiens également à remercier Liviu, Christian et Bernard pour leurs retours sur mes travaux.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel technique sur lequel j'ai pu compter, aussi bien au LPCNO qu'au LAAS. Merci à Cathy, Nuno et Francis pour votre disponibilité et votre aide durant tout mon travail de thèse. Merci Fabrice de l'équipe I2C pour ton soutien à tout moment, ta gentillesse et surtout tes qualités pédagogiques et humaines. Un grand merci à Xavier pour ton aide dans la

réalisation de pièces mécaniques, mais aussi pour tes qualités dactylographiques et ton humour. Je remercie aussi Sandrine pour ton investissement dans l'amélioration des bancs d'observation. J'aimerais ensuite remercier l'ensemble des membres de l'équipe TEAM pour les activités en salle blanche, en particulier David, Adrian et Laurent.

Un merci à l'équipe Lustou des Doctoriales, mais aussi à tous les Doctoriants, et plus particulièrement à Hélène et Claire pour les supers moments partagés en montagne.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches pour votre soutien inconditionnel durant toutes ces années. Plus particulièrement, merci Aurore pour m'avoir supporté durant tout ce temps et illuminé chaque journée de cette thèse.

Introduction

a) Aimants permanents : histoire, caractéristiques et production industrielle

Les aimants permanents sont des matériaux essentiels dans de nombreuses applications nécessitant une source d'énergie. Nous en retrouvons au quotidien au sein des moteurs électriques, des rotors d'éoliennes ou encore des haut-parleurs [1]. Ce sont des matériaux ferromagnétiques durs : ils possèdent une aimantation dans une direction et stockent de l'énergie magnétique restituée intégralement à l'extérieur.

L'une des premières inventions nécessitant un aimant revient à celle de la boussole utilisée pour la navigation dans les années 1000 (« Meng Xi Bi Tan » par Shen Kuo en 1086). La compréhension des phénomènes mis en jeu et le développement des aimants permanents se sont poursuivis en passant successivement de la fabrication d'aimants en forme de fer à cheval (Daniel Bernouilli en 1743), à l'élaboration de moteurs (Michael Faraday en 1821) jusqu'à la fabrication de têtes de lecture des disques durs de notre époque.

Les performances d'un aimant permanent résultent de plusieurs caractéristiques. Celui-ci doit bénéficier d'un fort champ coercitif H_c, *ie* le champ magnétique nécessaire pour retourner son aimantation. L'induction rémanente B_r, correspondant à l'aimantation du matériau sans champ magnétique appliqué, doit être maximisée pour rayonner une forte induction magnétique à l'extérieur du matériau. Enfin, l'ensemble des performances d'un aimant est résumé dans le produit énergétique maximum $(BH)_{max}$. Celui-ci représente l'énergie disponible au sein de l'aimant et qu'il peut restituer à l'extérieur.

De nombreuses catégories de matériaux ferromagnétiques durs existent et sont représentées sur la Figure 1. On y trouve deux grandes familles : les matériaux à base de terre-rare (Nd et Sm) et ceux qui n'en contiennent pas (ferrite et AlNiCo). Les ferrites, produites partout dans le monde par broyage mécanique sont principalement sous forme de $BaFe_{12}O_{19}$ et de $SrFe_{12}O_{19}$. Leurs produits énergétiques sont faibles (un maximum de 30 $kJ.m^{-3}$) mais elles sont très largement utilisées pour leur facilité d'exploitation et leur faible coût en matières premières, notamment dans les haut-parleurs et les moteurs électriques. Les aimants en Alnico sont des alliages composés principalement d'aluminium, de nickel et de cobalt, conçus par frittage et résistants à de fortes températures, jusqu'à 500 °C. Ces aimants présentent des $(BH)_{max}$ intermédiaires de 50 $kJ.m^{-3}$. Pour des aimants permanents performants, dont le produit énergétique maximum dépasse la centaine de $kJ.m^{-3}$, l'utilisation de terre-rare est nécessaire. Le SmCo présente un fort produit énergétique, atteignant 200 $kJ.m^{-3}$, et résiste bien à la corrosion, à l'oxydation et à la tenue à haute température mais est fragile mécaniquement. Enfin, le NdFeB, obtenu soit par frittage, soit par broyage mécanique et trempe,

atteint les valeurs les plus élevées de produit énergétique (jusqu'à 450 kJ.m^{-3}) mais résiste peu à l'oxydation et à de hautes températures. La température critique est de 200 °C pour les frittés et 100 °C pour les liés.

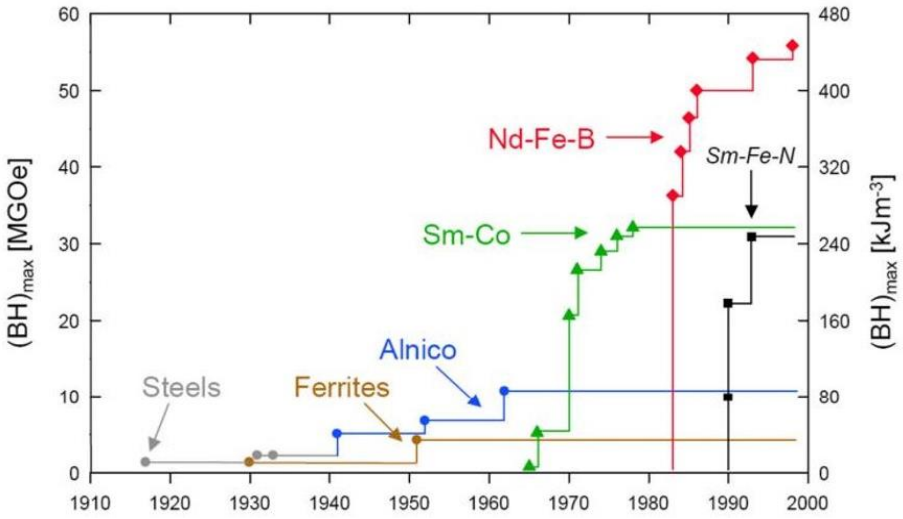
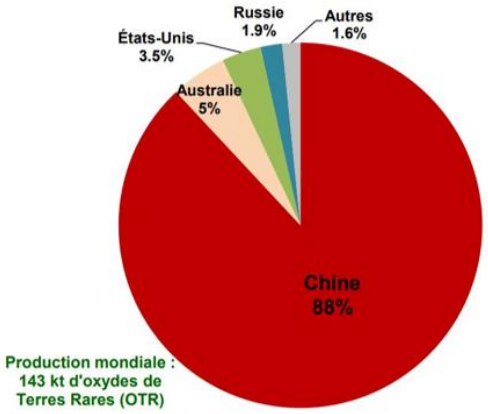


Figure 1 : Marché des aimants permanents [2]

Grâce à leurs hautes performances, les terres rares sont donc particulièrement utilisées dans les aimants permanents. Mais les conditions d'extraction, d'exploitation et de production posent des problèmes, tant sur le plan environnemental que sur la dépendance géopolitique vis-à-vis de la Chine. Un rapport public réalisé par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) en 2014 détaille les moyens de production et le marché des terres rares dans le monde. En 2013, la production de Nd_2O_3 était de 19,75 kt en Chine, pour un total de 21,67 kt dans le monde. La Figure 2.a illustre la part de production de terres rares s'effectuant en Chine, atteignant 88% de la part mondiale. La faible législation environnementale présente dans ces exploitations minières jusqu'en 2011 a permis de conserver un prix stable et relativement bas des terres rares.

L'extraction des terres rares se réalise par concassage, broyage et criblage de minéraux rocheux. Afin d'obtenir les minéraux concentrés en terre rare, plusieurs opérations se succèdent. La flottation sépare les particules en fonction de leur degré d'hydrophobicité, en utilisant divers réactifs chimiques, puis des lavages et une lixiviation supprime le Ba, Sr et Ca sous forme de chlorures. Enfin, un processus de calcination, rejetant du dioxyde de carbone, permet d'obtenir des oxydes de terre rare à 90%, avant de les envoyer dans des usines de traitement et de séparation des terres rares [3]. La Figure 2.b représente la substituabilité des terres rares selon leurs applications. Nous pouvons aisément observer l'enjeu présent à se passer de ces matériaux dans l'élaboration d'aimants permanents. Ceci nous permettrait de limiter l'impact environnemental et de s'affranchir d'une possible hausse notable du coût des terres rares suite à un changement de législation en Asie.

Répartition de la production minière de terre-rare en 2014 (Source : Roskill, 2015)



Degré de substitution des terre-rares selon leurs applications (Source : Erecon, mars 2015)

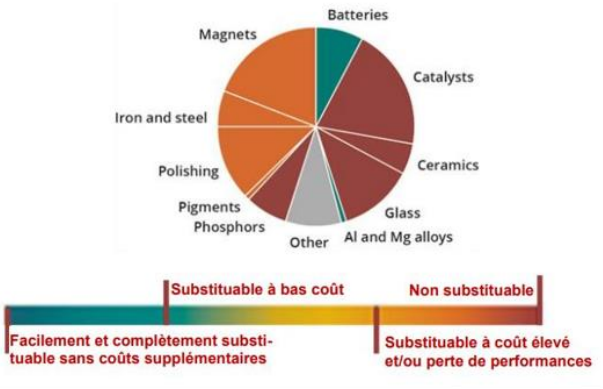


Figure 2 : (a) Répartition de la production minière de terre rare en 2014 ; (b) Degré de substitution des terres rares selon leurs applications

b) Dispositifs MEMS : Fonctionnement et exemples

En parallèle des avancées scientifiques liées aux sources magnétiques, le progrès des technologies dans le domaine des transports (automobile et aéronautique), de la communication, de la santé et d'une large gamme de produits de consommation, fait appel à des capteurs, des actionneurs et des générateurs toujours plus perfectionnés et miniaturisés. Dans les années 1970, les technologies de fabrication liées à l'industrie microélectronique ont engendré l'essor de microsystèmes électromécaniques (abrégé MEMS pour *Micro-Electro Mechanical System*) permettant de gagner en sensibilité tout en diminuant le temps de réponse et la consommation d'énergie. Les MEMS sont des dispositifs à l'échelle micrométrique comprenant une partie mécanique, libre de se mouvoir, couplée à une partie électronique. Ils peuvent être classés en trois catégories : les générateurs, les actionneurs et les capteurs. Les capteurs convertissent un travail mécanique en une information électrique, qui est ensuite traitée et analysée. On peut mentionner les capteurs inertiels (notamment les accéléromètres présents dans les airbags), les capteurs de pression ou encore les capteurs biochimiques. Les actionneurs, quant à eux, délivrent une action mécanique de la partie mobile à partir d'une information électrique. Les actionneurs les plus utilisés au quotidien se situent dans les imprimantes, par l'intermédiaire de buses jet d'encre, et dans les vidéoprojecteurs, grâce à des micro-miroirs dirigeant la lumière composant chaque pixel. Enfin, les générateurs fonctionnent sur le principe de la loi de Faraday, en convertissant successivement l'énergie mécanique en énergie magnétique puis en énergie électrique alimentant d'autres dispositifs.

Parmi ces MEMS, certains utilisent un champ magnétique externe afin d'être actionnés par la force de Lorentz : un champ magnétique appliqué perpendiculairement à un courant électrique génère une

force orthogonale au plan sur la partie conductrice. Cette force est notamment utilisée pour mettre en résonance des dispositifs tels que des membranes ou des bras de leviers détecteurs d'analytes biologiques, ou bien encore des relais permettant la commutation d'un état ouvert à un état fermé d'une piste électrique. Afin de produire une force importante sur le MEMS tout en limitant le courant d'actionnement, un fort champ magnétique est nécessaire. Pour cela, deux moyens sont possibles : l'utilisation d'un aimant ou d'une bobine. J. Delamare *et al* [4] ont montré que l'utilisation d'un aimant permanent est plus favorable à une échelle réduite. Mais contrairement à l'échelle macroscopique, l'élaboration et la structuration d'aimants permanents sub-millimétriques, de surcroit obtenus par un procédé compatible avec la fabrication de MEMS, sont peu maitrisées.

c) Objectifs de la thèse et structure de ce manuscrit

En définitive les enjeux de cette thèse sont doubles :

(i) Développer un matériau ferromagnétique dur à hautes performances s'affranchissant des matériaux terres rares, en exploitant les compétences en chimie de synthèse de l'équipe *Nanostructures et Chimie Organométallique* du LPCNO (Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets) de Toulouse.

(ii) Elaborer un procédé de fabrication compatible avec celui de l'élaboration de dispositifs MEMS, en tirant parti du savoir-faire technologique de l'équipe *MEMS* du LAAS-CNRS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) de Toulouse.

Le premier chapitre est dédié à un état de l'art. Il concerne d'abord les MEMS magnétiques, mettant en avant le besoin d'augmenter le champ magnétique généré par un aimant permanent tout en miniaturisant celui-ci. Nous aborderons ensuite les caractéristiques et les performances des aimants permanents ainsi que les différents procédés de dépôt de couches magnétiques. Ce chapitre se conclut sur les critères de performances et les objectifs à atteindre durant cette thèse.

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration et la caractérisation d'assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt. Le protocole de synthèse des nano-bâtonnets, briques de base du matériau, est présenté puis optimisé en jouant sur divers paramètres. L'alignement des nanobâtonnets en un matériau dense est abordé, avant de réaliser la preuve de concept du projet : l'actionnement d'un dispositif MEMS à l'aide de cet aimant.

Le troisième chapitre présente la structuration de la couche magnétique. Un bref état de l'art introduit les différentes techniques d'assemblage de nanoparticules rencontrées dans la littérature. Puis, l'effet de magnétophorèse, qui est la méthode de structuration choisie, est décrite. En vue d'une future intégration, cette technique est optimisée sur substrat, et l'actionnement de MEMS par de tels aimants est démontré.

Bibliographie de l'introduction

[1] J. M. . Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

[2] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, et J. P. Liu, « Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 821-842, 2011.

[3] K. Bru, P. Christmann, J. F. Labbé, et G. Lefebvre, « Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares ». BRGM/RP-65330-FR, 2015.

[4] O. Cugat, J. Delamare, et G. Reyne, « Magnetic micro-actuators and systems (MAGMAS) », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, n° 6, p. 3607-3612, 2003.

Chapitre 1. Etat de l'art : MEMS, magnétisme et élaboration d'aimants

Afin de situer les objectifs de ce projet vis-à-vis des récentes avancées, un état de l'art concernant les dispositifs MEMS, le magnétisme et les principales méthodes d'élaboration d'aimants est tout d'abord réalisé. Une large gamme de microsystèmes nécessitant un champ magnétique sera présentée afin de mettre en exergue l'importance de la réalisation d'aimants permanents performants pour ce type de dispositifs. Une seconde partie rappellera les notions élémentaires liées au magnétisme, qui seront nécessaires pour comparer les principales méthodes d'élaboration de couches magnétiques présentées dans une troisième partie.

I. Dispositifs magnétiques conçus par microfabrication

Le développement croissant des technologies appliquées au domaine de la santé, de l'optique ou encore de l'énergie s'est accompagné de l'essor d'un nouveau marché depuis les années 1980 : celui des dispositifs micrométriques. Ils sont classiquement réalisés en salle blanche qui est un environnement dans lequel la concentration de particules, la température, et le taux d'humidité sont contrôlés afin de minimiser l'introduction d'impuretés au sein des étapes de fabrication et d'assurer la reproductibilité des procédés. Le développement de nouveaux matériaux étant généralement réalisé parallèlement, leur intégration dans un procédé industriel doit prendre en compte les contraintes dues à l'environnement de fabrication.

Les capteurs et actionneurs MEMS font appel à divers moyens de transduction qui permettent de les mettre en mouvement et de détecter leurs déplacements. Parmi les moyens de transduction les plus utilisés, comme la transduction électrostatique, thermique, ou piézorésistive, la transduction électromagnétique offre une large bande passante, un comportement linéaire, et un actionnement bidirectionnelle à faible tension [1]. Ces types de transduction sont de plus caractérisés par des résolutions et des gammes de déplacements ainsi que des forces spécifiques. Par exemple, les actionneurs électrostatiques offrent une force exercée relativement faible, se situant entre 1 µN et 1 mN, mais de larges déplacements, jusqu'à 200 µm, tandis que les actionneurs piézoélectriques exercent des forces comprises entre 10 µN et 1 mN avec un déplacement maximal compris entre 0,1 µm et 1 mm. Dans le cas de l'actionnement magnétique, ce déplacement est compris entre 10 µm et 1 mm, tandis que la force exercée se situe entre 0,1 µN et 0,1 mN. Cette gamme de force relativement faible

des dispositifs électromagnétiques actuels est due au manque de matériau intégrable présentant une forte énergie magnétique [2].

Les applications des systèmes issus de la microélectronique nécessitant un matériau magnétique sont répertoriées ci-dessous de manière non exhaustive, en fonction de la force ou de l'effet magnétique employé.

I.1 - MEMS actionnés par la force de Lorentz

On peut distinguer une première catégorie de MEMS actionnés par la force de Lorentz. Pour obtenir cette force, un courant circule dans un conducteur placé sur la structure mobile perpendiculairement à un champ magnétique statique appliqué dans le plan qui crée une force orthogonale au plan (représentée sur la Figure 1-1) vérifiant la relation :

$$\vec{F} = q.\vec{v} \wedge \vec{B} \qquad \textbf{(1.1)}$$

avec : q la charge de la particule, $\vec{v}$ la vitesse des charges (ici les électrons) et $\vec{B}$ l'induction magnétique locale

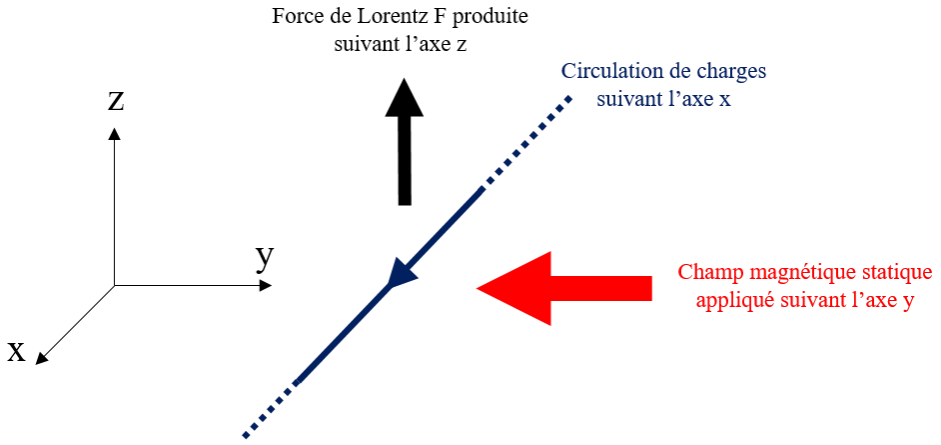


Figure 1-1 : Illustration de la force de Lorentz créée par la circulation d'un courant perpendiculairement à un champ magnétique statique

Pour un courant d'actionnement constant, une augmentation de l'induction magnétique permet donc d'augmenter la force produite sur l'élément conducteur situé à une certaine distance de la source d'aimantation. Cette force est utilisée pour actionner des relais, des micro-miroirs ou encore des résonateurs et bénéficie d'une forte amplitude à longue distance, comparée à des actionnements de type électrostatique [3].

a. Relais magnétiques

Un relais est un composant permettant la commutation d'un état ouvert à un état fermé d'une piste électrique afin de contrôler sa conductivité. Les relais de type MEMS utilisent un effet mécanique en basculant un élément mobile entre deux parties conductrices pour réaliser ou non un contact ohmique [4]. Ces relais mécaniques offrent l'avantage d'une faible consommation en énergie ainsi que d'un bon maintien de l'état ouvert pour des signaux hautes fréquences comparé à des dispositifs semi-conducteurs. Leurs inconvénients reposent sur leur faible vitesse d'actionnement et leur peu de fiabilité sur le long terme, principalement due aux dommages occasionnés sur le contact métallique suite à des impacts répétés. La miniaturisation complète du dispositif fait également face à un verrou technologique : un flux d'induction magnétique important est nécessaire, mobilisant à l'heure actuelle des aimants permanents de taille centimétrique.

Les travaux de Cho *et al* [5] [6] montrent la réalisation de relais combinant un actionnement électromagnétique à un maintien électrostatique (Figure 1-2). Cette méthode permet d'assurer un bon blocage tout en consommant peu d'énergie.

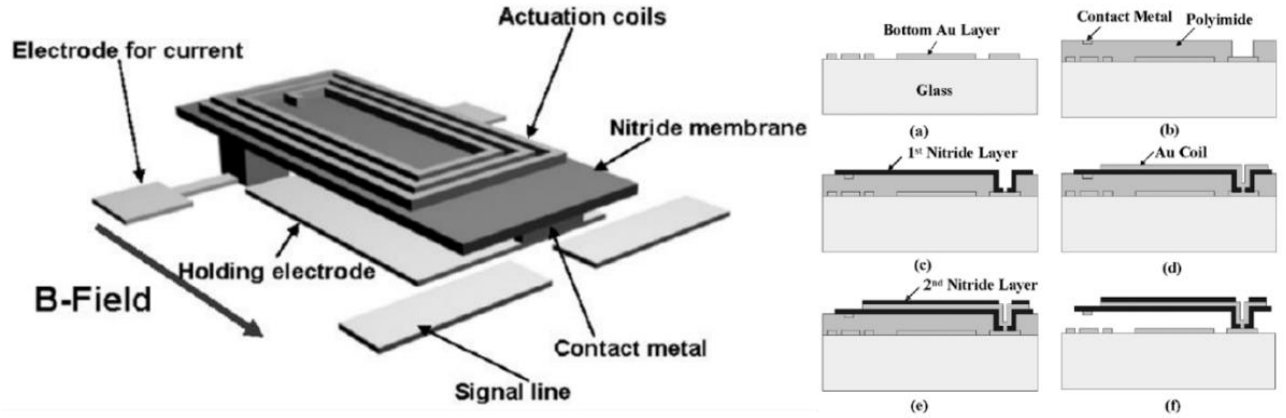


Figure 1-2 : Représentation schématique du relais (à gauche) et son procédé de fabrication (à droite) (issu de [5])

La piste d'actionnement alimente une bobine déposée sur la membrane. Celle-ci présente une partie métallique sur le côté opposé créant, lors de la flexion, un contact entre deux pistes métalliques parcourues par des signaux. Une électrode, déposée sous la membrane, permet d'assurer un bon maintien électrostatique de celle-ci en position fléchie. Deux aimants permanents externes génèrent une induction magnétique de 220 mT sur le dispositif, nécessaire pour appliquer une force électromagnétique de 20 µN sur la membrane parcourue par un courant d'actionnement de 50 mA. L'énergie consommée pour chaque cycle est d'environ 88 µJ en appliquant une tension électrostatique inférieure à 3,7 V.

b. Micro-miroirs

Une autre application de la force de Lorentz consiste à maitriser la direction de propagation de la lumière via un réseau de micro-miroirs de taille sub-millimétriques arrangés de façon périodique. Ils présentent divers degrés de liberté, contrôlant ainsi la réflexion de la lumière à la surface [7]. Ils sont à l'origine de nombreuses applications dans le domaine de l'optique et des télécommunications, et leur miniaturisation a permis le développement des vidéoprojecteurs à bas coût pour le grand public.

Nagasawa *et al* [8] ont élaboré des micro-miroirs résonants réalisant des rotations autour des axes x et y et une translation suivant l'axe z à l'aide d'une seule piste d'actionnement (Figure 1-3). Pour cela, deux bras maintiennent la partie mobile et présentent des fréquences de résonance différentes. Un signal déphasé parcourt la piste et possède une amplitude différente pour chaque fréquence. Un couple s'applique alors sur la partie mobile grâce au couplage entre le courant et l'induction magnétique de 320 mT générée par un aimant permanent extérieur placé en diagonale dans le plan (xy).

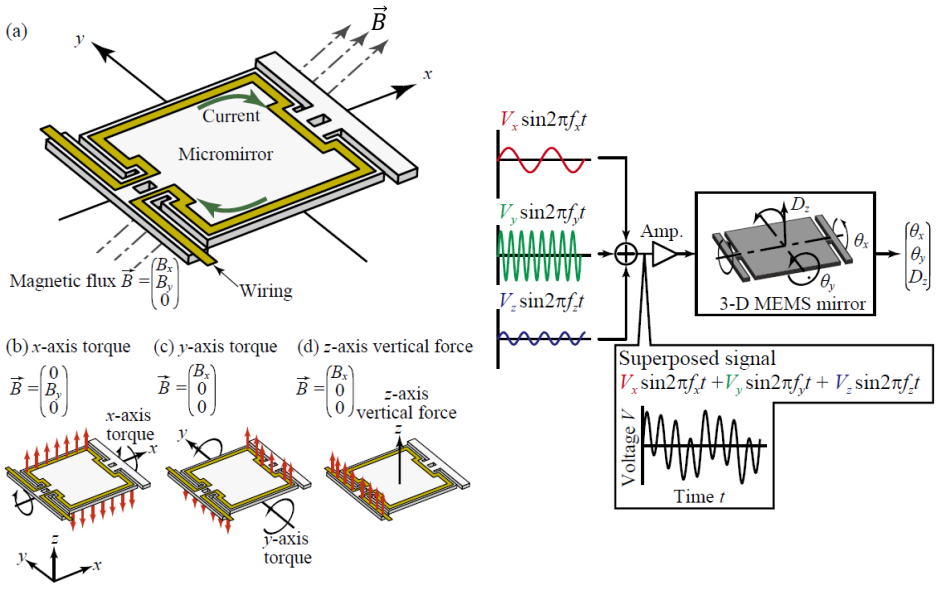


Figure 1-3 : Schéma du MEMS ainsi que de chaque composante du couple appliqué sur le dispositif et principe de fonctionnement de la modulation en amplitude (issu de [8])

Un deuxième exemple de micro-miroirs utilisés en mode dynamique est développé par Cho *et al* [9] dans le but d'aligner des systèmes optiques avec les mêmes degrés de liberté que précédemment. Le micro-miroir présente une première bobine sur sa partie mobile et est maintenu à l'aide d'un bras de levier relié à une deuxième bobine. Deux pistes distinctes sont utilisées et un champ magnétique de 160 mT est appliqué par un aimant permanent externe. A l'aide d'un courant d'actionnement de 115 mA, atteint des angles de déviation statique de ±4,2° et ±9,2° suivant l'axe x et y respectivement et une translation de 42 µm suivant l'axe z sont atteints.

c. Capteurs de force

La force de Lorentz est également utilisée pour mesurer des forces à l'aide de résonateurs MEMS dont la fréquence de résonance est proportionnelle à la masse de l'élément mobile. Un ajout de masse Δm entraine un décalage de fréquence de résonance Δf, comme représenté sur la Figure 1-4. Dans le cas d'un bras de levier de longueur L, de module d'élasticité E, de moment inertiel I et de constante de vibration K soumis à une charge uniforme w, la fréquence de résonance est donnée par [10] :

$$f_n = \frac{K_n}{2\pi}\sqrt{\frac{EIg}{wL^4}} \qquad \textbf{(1.2)}$$

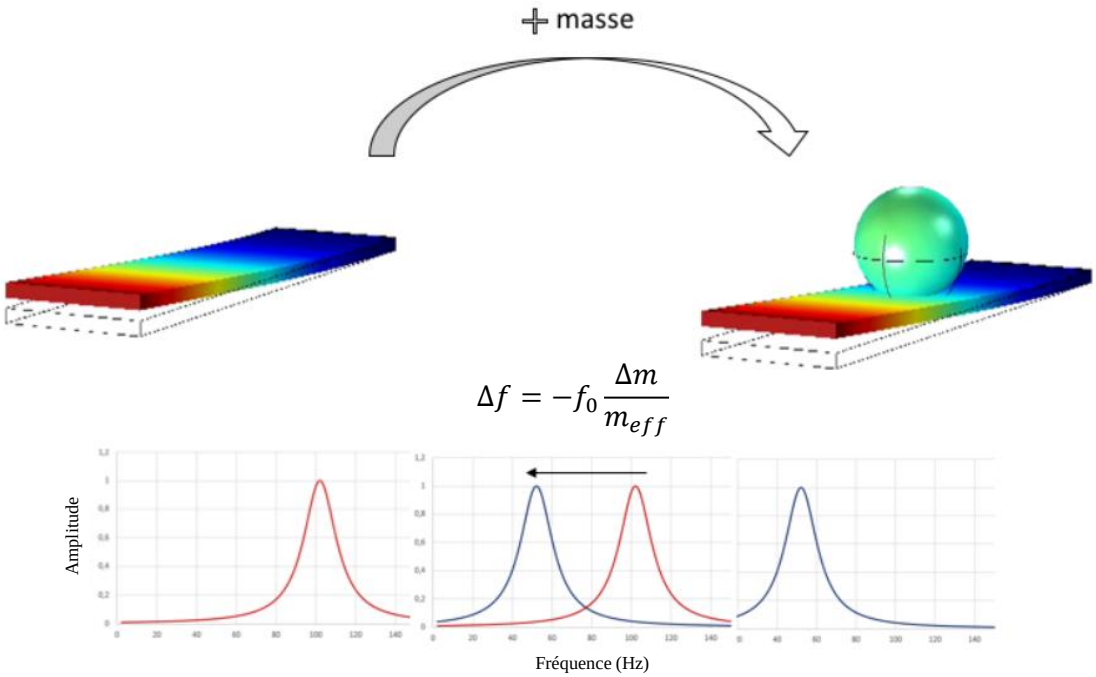


Figure 1-4 : Principe de la détection de masse par variation de fréquence de résonance à l'aide d'un bras de levier mobile (issu de [11])

Ce type de capteurs est notamment utilisé pour mesurer les propriétés rhéologiques de fluide [12] [13]. En effet, un élément mobile, par exemple un bras de levier, immergé dans un fluide ressent une force hydrodynamique. Celle-ci est due à une force de pression perpendiculaire au déplacement de l'élément vibrant et une force de cisaillement appliquée sur les surfaces parallèles au bras de levier.

Ces dispositifs sont de taille micrométrique, mais l'aimant permanent utilisé pour actionner ce type de dispositif est toujours macroscopique, comme le témoigne l'actionneur MEMS développé par Lv *et al*, qui nécessite un champ magnétique de 140 mT sur le dispositif [14]. La Figure 1-5 représente le banc de mesures utilisé pour l'actionnement du dispositif MEMS et l'on peut facilement observer la place importante que nécessite l'aimant permanent, situé sous le circuit imprimé.

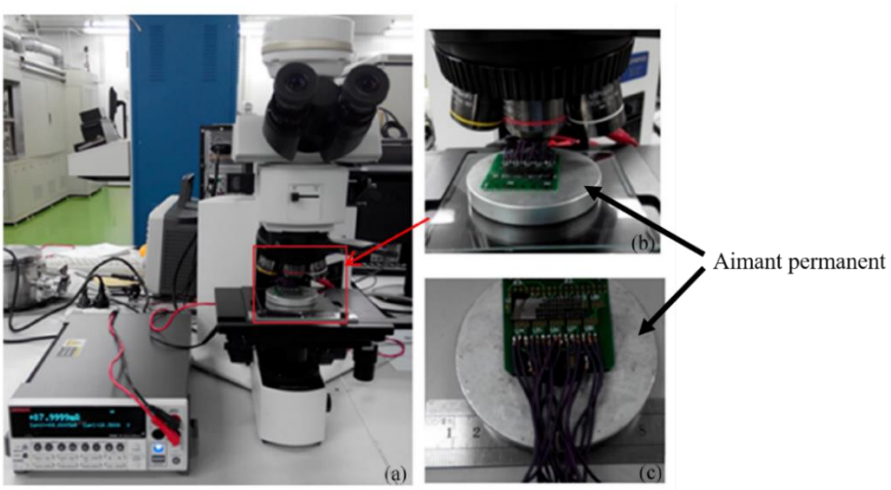


Figure 1-5 : Banc de mesures photographié en (a) vue large et (b) vue proche. (c) Circuit imprimé et aimant permanent (issu de [14])

I.2 - MEMS exploitant la force électromotrice par la loi de Faraday

Une deuxième catégorie de MEMS récupère l'énergie issue de vibrations pour la fournir à d'autres dispositifs, portatifs notamment. Ce sont des collecteurs d'énergie fonctionnant grâce à la loi de Lenz-Faraday, constitués d'un oscillateur mécanique, d'un transducteur et d'une source d'énergie. Les vibrations, générées par un environnement extérieur, font résonner l'oscillateur mécanique, sur lequel est déposé un aimant permanent. Cette variation de flux d'induction magnétique ϕ en fonction du temps crée, au sein d'une bobine de faible résistance interne placée à proximité de l'élément mobile, une force électromotrice e vérifiant :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} \qquad \textbf{(1.3)}$$

Le développement de tels dispositifs à l'échelle macroscopique est maitrisé et permet d'atteindre de hautes performances comparées à d'autres moyens de transduction (piézoélectrique, électrostatique ou encore triboélectrique) [15] [16] [17]. Mais leur élaboration à l'échelle micrométrique reste à l'heure actuelle un challenge. En effet, les pertes au sein des bobines augmentent à cette échelle, et les aimants permanents, nécessitant une aimantation hors du plan, présentent de faibles performances à ces dimensions [18]. Il est tout de même possible de répertorier quelques réalisations tirées de la littérature [19] [20] [21] [22].

En 2012, Tao *et al* [19] [23] présentent un collecteur d'énergie MEMS entièrement intégré avec des aimants permanents à base de poudre structurée, présenté en Figure 1-6.a. Les oscillations hors plan entrainent une vibration de l'aimant permanent, maintenu à l'aide de ressorts, lequel génère une variation de flux d'induction magnétique au sein de la bobine en cuivre électrodéposée sur le substrat.

Ce dispositif génère une tension pic à pic de 20,9 µV à une fréquence de résonance de 365 Hz, en utilisant un aimant structuré présentant un produit énergétique de 18,4 kJ.m^{-3}.

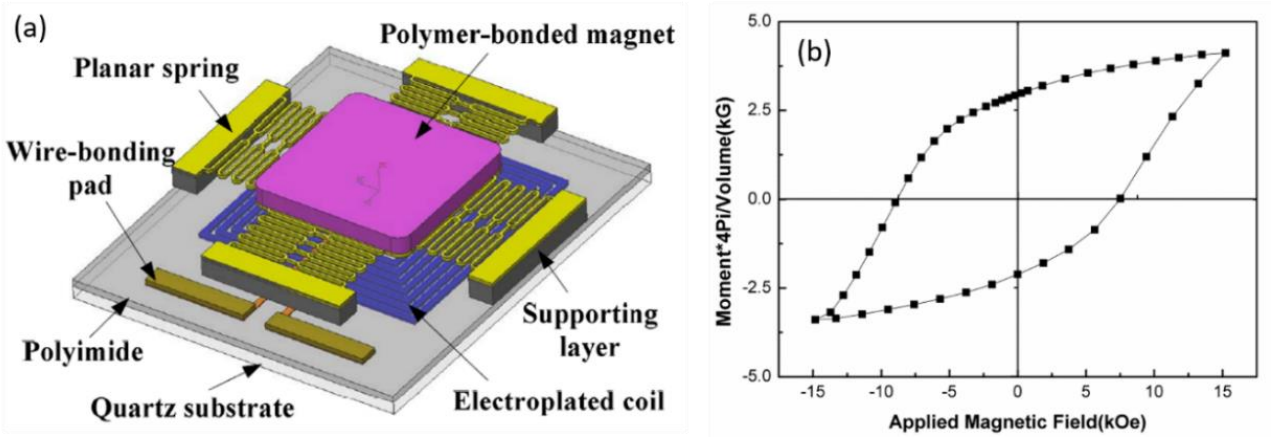


Figure 1-6 : (a) Structure schématique du collecteur d'énergie électromagnétique, (b) Cycle en aimantation de l'aimant encapsulé utilisé par le prototype (issu de [19])

En 2014, Han *et al* [20] développent un collecteur d'énergie fonctionnant par vibrations dans le plan, à l'aide d'un réseau d'aimants permanents aimantés suivant l'axe z et d'une bobine électrodéposée de manière asymétrique à une distance de 10 µm du réseau d'aimants. Contrairement à un aimant permanent unique de grande taille, ce réseau d'aimants permet d'augmenter la variation de flux magnétique grâce à la présence de forts gradients de champ magnétique entre chaque aimant. Ce dispositif, représenté sur la Figure 1-7.a, génère une tension de 0,98 mV à une fréquence de résonance de 48 Hz, atteignant une puissance de 11,2 nW.

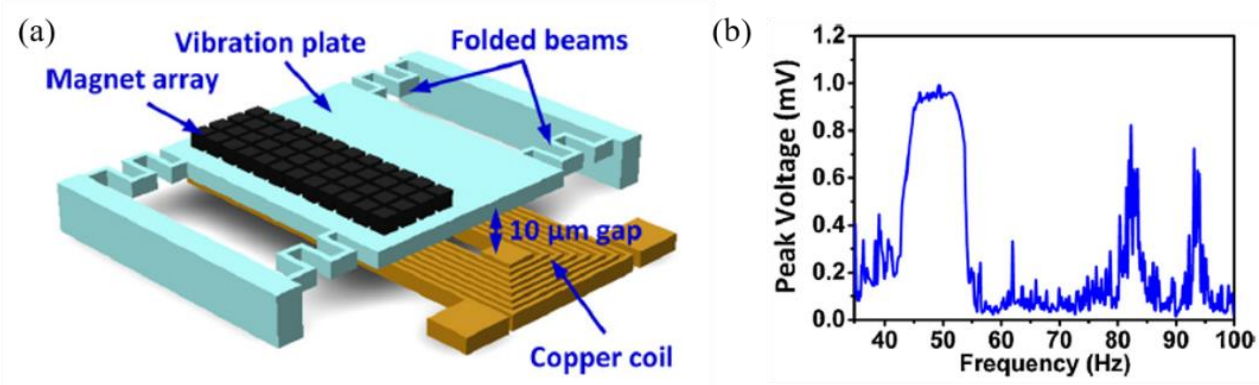


Figure 1-7 : (a) Collecteur d'énergie composé d'un réseau d'aimants intégrés suspendu au-dessus d'une bobine, (b) Réponse fréquentielle du collecteur d'énergie (issu de [20])

I.3 - Dispositifs magnéto-optiques : utilisation de l'effet Faraday

Les aimants permanents sont également nécessaires au sein de dispositifs magnéto-optiques tels que les isolateurs optiques utilisés dans les télécommunications. Ils permettent la propagation dans un sens unique d'un faisceau lumineux au sein d'un guide d'onde afin d'éviter son éventuel retour vers la source, qui serait alors endommagée. Les isolateurs optiques fonctionnent à partir de l'effet Faraday (Figure 1-8). La lumière polarisée issue de la source réalise une rotation d'un angle β par interaction avec un champ magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière. La relation liant l'induction magnétique B, issue d'un aimant présentant une aimantation planaire, avec la polarisation de la lumière traversant un matériau magnéto-optique de longueur d est donnée par :

$$\beta = \nu . d . B \qquad \textbf{(1.4)}$$

avec ν la constante de Verdet caractéristique du matériau considéré, d'unité rad.T^{-1}.m^{-1}. La Figure 1-8.b représente un isolateur optique commercial. Nous pouvons facilement observer que la présence de l'aimant permanent est un facteur limitant la miniaturisation du dispositif complet.

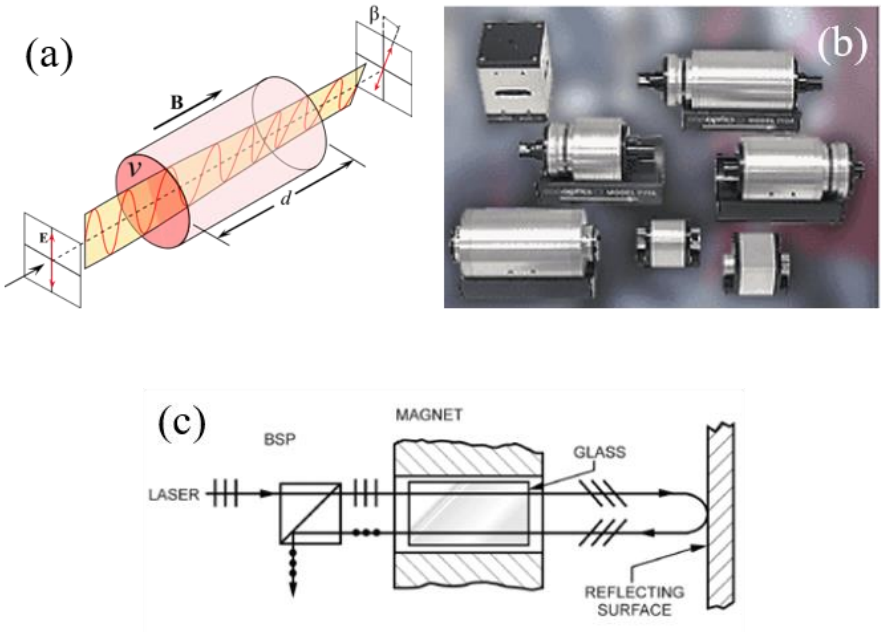


Figure 1-8 : (a) Effet Faraday, (b) Isolateur optique commercial, (c) Schéma de la structure d'un isolateur commercial (issu de [24])

II. Caractéristiques et performances des aimants permanents

Après avoir mis en évidence le besoin d'aimants permanents miniaturisés pour diverses applications, intéressons-nous désormais à l'origine physique du ferromagnétisme dur et à ses diverses caractéristiques afin de définir les critères de performance des aimants. Les différentes notions abordées dans cette partie se réfèrent aux livres *Magnetism and Magnetic Materials* de J. Coey [25] et *Magnétisme I : Fondements* de E. Du Tremolet De Lacheisserie [26].

II.1 - Caractéristiques issues du cycle en aimantation M(H)

Un aimant permanent est constitué d'un ensemble de moments magnétiques $\vec{m}$ associés à l'interaction d'échange entre le spin des électrons ainsi qu'à une contribution du moment orbital des électrons autour du noyau de chaque atome formant le matériau. L'ensemble de ces moments magnétiques locaux, intégré sur le volume de l'aimant, crée une aimantation $\vec{M}$ au sein de celui-ci.

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{dV} \tag{1.5}$$

Cette aimantation, nulle à l'extérieur du matériau, est source d'un champ magnétique, noté $\overrightarrow{H_d}$, à l'intérieur de celui-ci, et d'un champ magnétique de fuite, $\overrightarrow{H_f}$, à l'extérieur. $\overrightarrow{H_d}$ est appelé champ démagnétisant, il est opposé à l'aimantation et son intensité dépend de la forme de l'aimant. L'ensemble de ces champs sont représentés sur la Figure 1-9. La relation entre le champ démagnétisant et l'aimantation dans le cas d'une ellipsoïde uniformément aimantée est donnée par :

$$\overrightarrow{H_d} = -[N].\vec{M} \tag{1.6}$$

avec $[N]$ le tenseur des coefficients de champ démagnétisant.

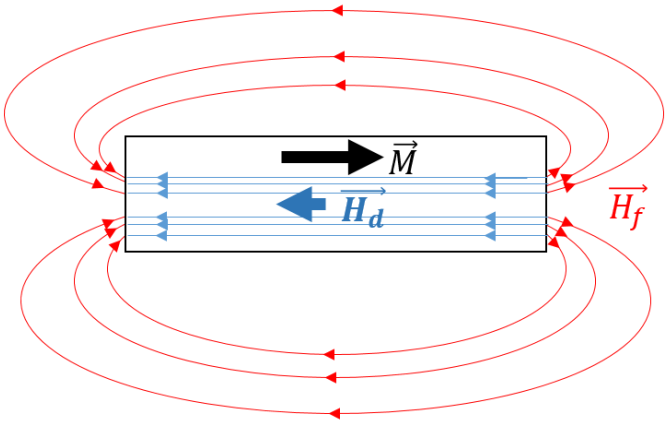


Figure 1-9 : Représentation schématique du champ de fuite $\overrightarrow{H_f}$ généré par un aimant d'aimantation $\vec{M}$ créant un champ démagnétisant $\overrightarrow{H_d}$ au sein de celui-ci

La forme diagonalisée de ce tenseur dans les trois directions de l'espace permet d'accéder aux facteurs démagnétisants N_x, N_y et N_z. Ce tenseur vérifie une trace unitaire : seulement deux de ces coefficients sont indépendants.

$$N_x + N_y + N_z = 1 \qquad \textbf{(1.7)}$$

Les coefficients démagnétisants pour les formes simples sont répertoriés dans le Tableau 1-1 [25].

Tableau 1-1 : Facteurs démagnétisants pour des formes simples

Forme	*Direction d'aimantation*	*N*
Aiguille de longueur infinie	Parallèle à l'axe	0
	Perpendiculaire à l'axe	$^1/_2$
Sphère	Toutes les directions	$^1/_3$
Couche mince	Parallèle au plan	0
	Perpendiculaire au plan	1
Ellipsoïde de révolution	Suivant l'axe c	$N_c = (1 - 2N_a)$

Ces valeurs N_c, représentées sur la Figure 1-10, sont connues dans le cas d'une ellipsoïde de révolution d'axes principaux (a, a, c). En considérant $\alpha = c/a$ nous pouvons calculer :

$$N_c = \frac{1}{(\alpha^2-1)}\left[\frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2-1}}\cosh^{-1}(\alpha) - 1\right] \text{ pour } \alpha > 1 \qquad \textbf{(1.8)}$$

$$N_c = \frac{1}{(1-\alpha^2)}\left[1 - \frac{\alpha}{\sqrt{1-\alpha^2}}\cos^{-1}(\alpha) - 1\right] \text{ pour } \alpha < 1 \qquad \textbf{(1.9)}$$

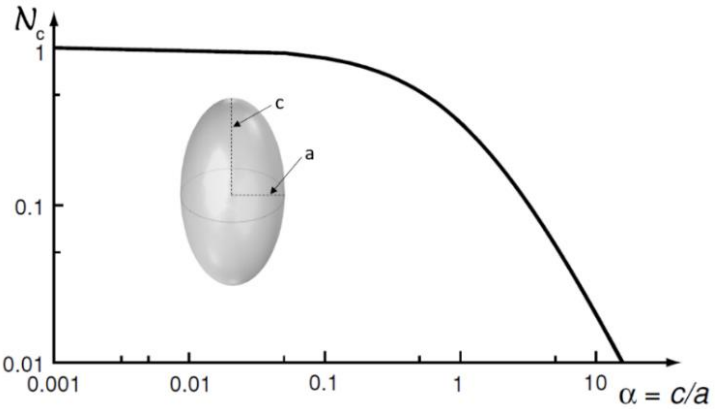


Figure 1-10 : Facteur démagnétisant N_c selon l'axe c en fonction du rapport α (tiré de [25])

En présence d'un champ magnétique externe, noté $\overrightarrow{H_{ext}}$, le champ magnétique interne total de l'aimant, noté $\vec{H}$, augmente et vaut :

$$\vec{H} = \overrightarrow{H_d} + \overrightarrow{H_{ext}} \quad \textbf{(1.10)}$$

L'aimantation d'un aimant permanent dépend de la nature du matériau et du champ magnétique auquel il est soumis. Afin de caractériser ses performances, un PPMS (*Quantum Design Physical Property Measurement System*) utilisé en configuration VSM (*Vibrating-Sample Magnetometer*) permet d'obtenir le cycle en aimantation M(H) par mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Deux méthodes peuvent être employées pour remonter au champ interne connaissant le champ externe H_{ext}. La première consiste à s'affranchir du champ démagnétisant en mesurant l'aimantation d'une aiguille ou d'une couche mince aimantée dans le plan, en effet H_d = 0. La deuxième méthode consiste à corriger le cycle d'aimantation connaissant la forme de l'aimant.

Le cycle en aimantation, représentée sur la Figure 1-11, se divise en quatre quadrants :

- Le premier quadrant représente la capacité du matériau à s'aimanter, jusqu'à atteindre son aimantation à saturation M_s. L'aimantation rémanente M_r est obtenue après avoir ramené le champ magnétique à zéro. Dans cet état, le matériau est aimanté et produit un champ magnétique sans source d'énergie extérieure.
- Le second quadrant représente la courbe de désaimantation et reflète la capacité du matériau à conserver son aimantation dans une direction. En appliquant un champ magnétique opposé à l'aimantation, les moments magnétiques se retournent successivement, diminuant l'aimantation globale. L'aimantation s'annule au moment où le champ coercitif $-H_c^m$ est appliqué.
- Le troisième et le quatrième quadrant sont en général symétriques par rapport à l'origine : l'aimantation atteint une valeur à saturation négative, jusqu'à augmenter à nouveau en appliquant un champ magnétique positif.

Afin de maximiser l'aimantation d'un matériau ferromagnétique dur, il est donc nécessaire de maximiser ses propriétés intrinsèques, c'est à dire son aimantation à saturation ainsi que sont aimantation rémanente. En outre, sa résistance à la désaimantation sera d'autant meilleure que ses propriétés extrinsèques auront été améliorées au travers d'un fort champ coercitif et d'une courbe de désaimantation se rapprochant d'un aspect rectangulaire. Cette dernière caractéristique appelée coefficient de rectangularité sera notée $\mathcal{R}$ et s'exprime comme l'aire sous la courbe de désaimantation mesurée, $\mathcal{A}$, divisée par l'aire sous la courbe de désaimantation d'un aimant idéal :

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{A}}{M_s . H_c^M} \quad \textbf{(1.11)}$$

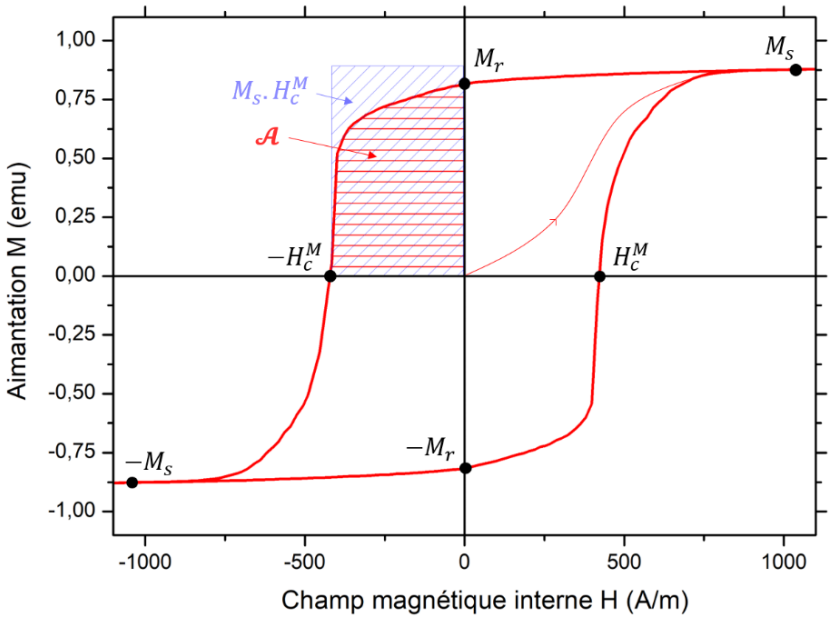


Figure 1-11 : Cycle d'hystérésis en aimantation M(H) représentatif d'un aimant permanent

II.2 - Cycle en induction B(H) : obtention du produit énergétique maximum

Afin de comprendre comment un aimant est capable de fournir de l'énergie, considérons le cas d'un aimant uniformément aimanté dans un milieu quelconque. Son champ magnétique interne $\vec{H}$ produit un flux d'induction magnétique $\vec{B}$, aussi appelé induction magnétique, lié à la perméabilité magnétique μ du milieu, exprimée en H.m^{-1} :

$$\vec{B} = \mu.\vec{H} \qquad \textbf{(1.12)}$$

La perméabilité du milieu s'exprime également en fonction de la perméabilité du vide, μ_0, et de la perméabilité relative μ_r par :

$$\mu = \mu_0.\mu_r \qquad \textbf{(1.13)}$$

En considérant un milieu homogène, linéaire et isotrope, l'aimantation est colinéaire au champ et s'écrit :

$$\vec{M} = \chi.\vec{H} \qquad \textbf{(1.14)}$$

avec χ la susceptibilité magnétique du milieu vérifiant $\mu_r = 1 + \chi$

Au sein de la matière aimantée, l'équation est alors réécrite :

$$\vec{B} = \mu_0.(\vec{H} + \vec{M}) \qquad \textbf{(1.15)}$$

A partir du cycle en aimantation M(H) et de la relation (1.15), le cycle d'hystérésis en induction B(H) est tracé sur la Figure 1-12 pour obtenir les propriétés d'utilisation de l'aimant.

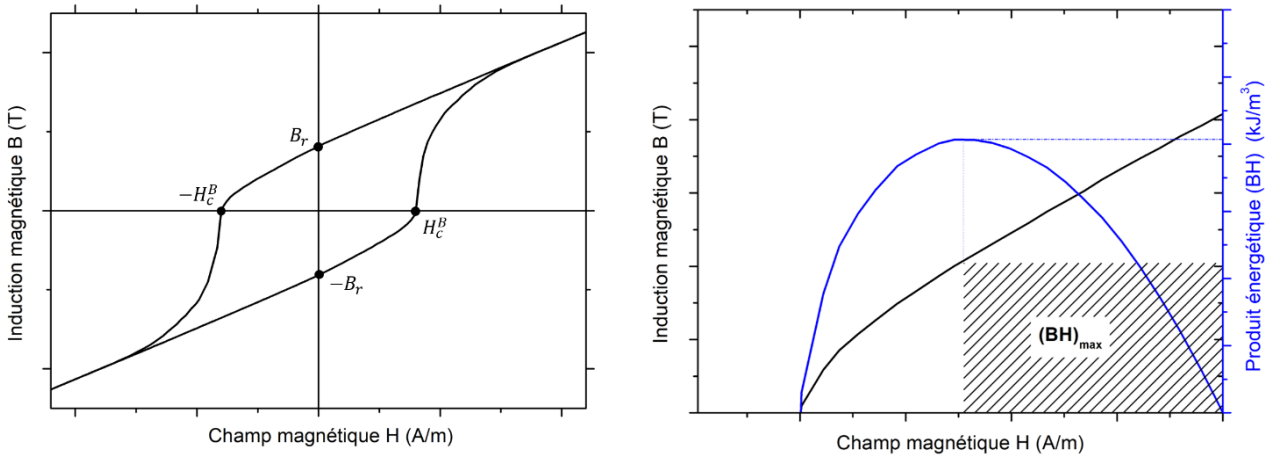


Figure 1-12 : Cycle d'hystérésis en induction B(H) représentatif d'un aimant permanent et zoom sur le second quadrant pour représenter le $(BH)_{max}$

Comme précédemment, les informations qui nous intéressent se situent dans le second quadrant. L'induction rémanente B_r est obtenue après avoir aimanté le matériau et relâché le champ magnétique appliqué. Le second paramètre important est le champ coercitif en induction H_c^B, représentant le champ magnétique à appliquer pour obtenir une induction magnétique négative.

Afin d'utiliser des dispositifs MEMS actionnés par la force de Lorentz, une forte induction magnétique B est nécessaire, à une distance donnée de l'aimant. Afin de maximiser ces deux paramètres, raisonnons en terme d'énergie E délivrée par le champ de fuite $\overrightarrow{H_f}$. Considérons V le volume de l'échantillon n'étant soumis à aucun champ magnétique externe et $\mathbb{R}^3$ l'espace complet, incluant l'échantillon. Cette énergie magnétostatique E s'écrit :

$$E = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3 - V} \mu_0 . \overrightarrow{H_f}^2 dr^3 \qquad \textbf{(1.16)}$$

Nous montrons dans l'annexe 1 que celle-ci se réécrit :

$$E = -\frac{1}{2}\int_{V} \overrightarrow{B}.\overrightarrow{H_d}.dr^3 \qquad \textbf{(1.17)}$$

Maximiser l'énergie magnétostatique du champ de fuite issu de l'aimant revient donc à maximiser le produit scalaire $\overrightarrow{B}.\overrightarrow{H_d}$. Ce produit sera appelé produit énergétique (BH) d'unité le kJ.m^{-3}, et présente un maximum noté $(BH)_{max}$.

Déterminons la forme idéale de l'aimant afin d'obtenir un $(BH)_{max}$ le plus important possible. Plaçons-nous dans le cas d'un ellipsoïde et utilisons les formules 1.6, 1.15 et 1.17 :

$$E = -\frac{1}{2}\int_V \left(\mu_0\left(\overrightarrow{H_d} + \vec{M}\right)\right).\left(-[N].\vec{M}\right).dr^3 \quad \textbf{(1.18)}$$

Donc :

$$E = \frac{1}{2}\int_V \mu_0.M^2.[N].(1-[N]).dr^3 \quad \textbf{(1.19)}$$

Pour maximiser cette énergie, un facteur démagnétisant égal à 0,5 est nécessaire. Il s'agit d'une ellipse de révolution de rapport d'aspect c/a égal à 0,5.

En conclusion, la maximisation de l'induction magnétique dans l'espace entourant l'aimant nécessite un fort produit énergétique. Celui-ci se maximise en jouant sur les propriétés du matériau (son champ coercitif, son aimantation à saturation et son aimantation rémanente) et sur la forme de l'aimant permanent. Ce dernier point est un critère essentiel pour parvenir à récupérer l'énergie maximale que peut fournir l'aimant. Cette structuration est maitrisée par voie métallurgique en préparant des poudres isotropes, alignées suivant leur axe de facile aimantation et compactées pour obtenir un matériau dense. Mais cette technique ne peut s'appliquer à des échelles sub-millimétriques et de manière intégrée à un procédé de microfabrication. Nous allons donc maintenant nous intéresser aux diverses techniques de dépôt de couches magnétiques, en mettant en évidence leurs avantages ainsi que leurs inconvénients.

III. Dépôt de couches magnétiques : procédés et performances

Plusieurs méthodes de dépôt de couches magnétiques dures adaptées à une utilisation en microélectronique sont rencontrées dans la littérature, dont les performances sont spécifiques et varient en fonction de la nature du matériau déposé. Chacune de ces techniques permet une structuration (forme et épaisseur données) différente ainsi que divers degrés d'intégrabilité dans un procédé de fabrication de MEMS. En effet, un procédé classique de microélectronique nécessite l'utilisation de température relativement basse (< 400 °C), afin de ne pas détériorer les composants préalablement réalisés sur le substrat. De plus, la vitesse de dépôt doit être suffisante (>1 µm/h) pour des questions de coût d'utilisation des équipements. Les propriétés mécaniques doivent être maitrisées afin d'éviter tout phénomène de délamination, notamment dû à des variations de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le matériau magnétique.

III.1 - Utilisation de poudres magnétiques

Afin d'obtenir une forte épaisseur de couche magnétique, une première méthode utilise des poudres magnétiques issues de procédés de métallurgie et réduites à des particules micrométriques par broyage mécanique. Suivant la nature du matériau, différentes tailles de particules sont obtenues et présentent une oxydation plus ou moins importante. Par exemple, la ferrite, résistant bien à l'oxydation, est réduite à des particules atteignant 1 µm tandis que les poudres préparées avec des composés à base de terre rare possèdent des diamètres plus importants (5 µm pour le SmCo et 10 µm pour le NdFeB) et s'oxydent plus rapidement. La poudre peut être déposée avec un liant, *i.e.* une résine assurant la stabilité du matériau, ou au fond d'une cavité puis compactée afin obtenir un bon maintien mécanique.

Dans le premier cas, la poudre est mélangée dans une résine non magnétique, lui assurant une forte tenue mécanique ainsi qu'une structuration possible pour une épaisseur comprise entre 10 µm et 1 mm. En revanche, la dilution des particules limite la fraction volumique en matériau magnétique, tandis que la forme sphérique des particules réduit fortement l'anisotropie du micro-aimant. En 2003, Pawlowski *et al* [27] élaborent ce procédé par thermoformage (*casting* en anglais), en broyant une poudre commerciale de NdFeB, en la dispersant dans une résine et en la convertissant en pâte de moulage par ajout de liants. Le matériau est structuré à l'aide d'une lame de racloir (technique de *doctor-blade*) dans une machine de thermoformage, puis durci à 120 °C pendant 2 h afin de rendre le film mécaniquement rigide. Le champ coercitif obtenu varie entre 318 $kA.m^{-1}$ et 800 $kA.m^{-1}$ tandis que la gamme d'induction rémanente se situe entre 0,35 T et 0,45 T en fonction de la nature de la poudre magnétique choisie. Cette méthode offre donc des performances magnétiques acceptables, mais présente une intégration contraignante, de par son aspect manuel, et peu compatible avec les procédés industriels classiques de microfabrication.

La deuxième méthode consiste à réaliser une cavité, d'épaisseur comprise entre 10 µm et 500 µm, au sein d'un substrat de silicium et à compacter la poudre au fond de celle-ci. En 2007, Bowers *et al* [28] développent ce procédé en remplissant les tranchées de particules et en compactant la poudre à l'aide d'un bord plat raclant la partie supérieure du substrat. Un polymère (polyimide) est déposé sur l'échantillon, puis chauffé à 350 °C afin d'encapsuler la couche et d'éviter ainsi tout phénomène d'oxydation. L'ensemble est ensuite aimanté hors du plan à l'aide d'un champ magnétique de 3 T, aboutissant à une couche magnétique présentant un champ coercitif de 141 $kA.m^{-1}$, une induction rémanente de 0,52 T et un produit énergétique maximum de 23 $kJ.m^{-3}$. Les différentes étapes de fabrication ainsi que les résultats obtenus à l'aide de ce procédé sont représentés sur la Figure 1-13.

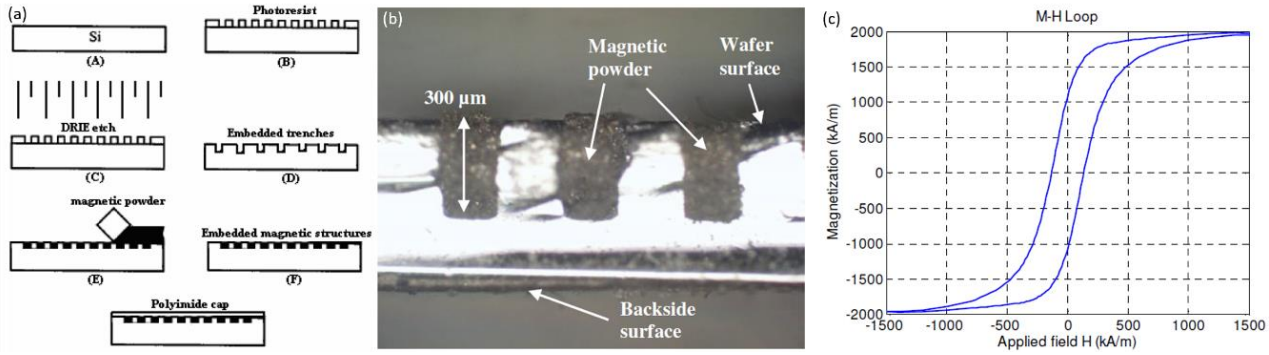


Figure 1-13 : (a) Procédé de fabrication des structures micromagnétiques, (b) Image optique des micro-aimants vue en coupe, (c) Cycle en aimantation des couches magnétiques (issu de [28])

Le Tableau 1-2 fournit les performances associées à différents exemples de dépôt et de structuration de poudre magnétique. Ces techniques n'ont toutefois pas permis l'émergence de dispositifs MEMS magnétiques à l'échelle commerciale.

Tableau 1-2 : Exemples de dépôt de couche magnétique par poudre structurée

Référence	*Matériau*	*Champ coercitif H_c ($kA.m^{-1}$)*	*Induction rémanente B_r (T)*	*Epaisseur (µm)*	*$(BH)_{max}$ ($kJ.m^{-3}$)*	*Température (°C)*
[27] (2003)	NdFeB	318 – 800	0,35 – 0,45	100 – 800	-	120
[28] (2007)	SmCo	141	0,52	15 - 500	23	300
[29] (2011)	NdFeB	772,4	0,26	50 – 500	22,6	-
[30] (2012)	NdFeB	680	0,69	315	45	Ambiante
[31] (2013)	NdFeB	720	0,43	10 - 1000	30	-
[32] (2016)	NdFeB	127 - 1040	0,22 – 0,59	400	10 – 53	
[23] (2017)	NdFeB	772,4	0,26	10 - 1000	18,4	-

III.2 - Dépôt par voie électrochimique

Nous allons donc désormais nous intéresser à un procédé classiquement utilisé en salle blanche. Le dépôt par voie électrochimique est fréquemment utilisé pour son faible coût et son intégration facile dans les étapes de microélectronique. Une épaisseur importante de couche magnétique peut être obtenue par ce procédé, mais les matériaux déposés ne présentent généralement pas de propriétés ferromagnétiques dures. Nous pouvons citer le permalloy, qui est un alliage de Fe

et de Ni, offrant des propriétés ferromagnétiques douces. Au contraire, certains alliages peuvent former des aimants permanents sur des épaisseurs limitées, tels que CoNiMnP et CoNiP, mais également CoPt et FePt. Ces derniers peuvent également être recuits à haute température pour atteindre la phase ordonnée $L1_0$ qui est une phase magnétique très dure.

En 2009, S. Kulkarni *et al* [33] développent des couches magnétiques de CoPtP d'épaisseur atteignant 83 µm pour des dispositifs MEMS. Pour cela, ils associent l'électrodéposition pulsée-inversée à l'ajout dans le bain d'additifs diminuant les contraintes. Grâce à ce procédé, la couche magnétique présente une anisotropie hors plan offrant un champ coercitif de 91 $kA.m^{-1}$, une induction rémanente de 0,35 T et un produit énergétique maximum atteignant 5 $kJ.m^{-3}$.

Afin de maximiser les performances magnétiques, l'alliage CoPt est obtenu en phase $L1_0$ [34] au moyen d'une forte température de recuit. Cet alliage est déposé par voie électrochimique sur un substrat de silicium présentant une couche d'accroche de cuivre d'épaisseur 100 nm. Un recuit thermique entre 400 °C et 800 °C est réalisé afin d'obtenir la phase $L1_0$ du CoPt de forte anisotropie magnétocristalline, égale à 4,9 $MJ.m^{-3}$ [25]. En fonction de la température appliquée, la couche magnétique révèle un champ coercitif passant de 25 $kA.m^{-1}$ à 850 $kA.m^{-1}$, avec une rectangularité de cycle comprise entre 0,08 et 0,8, et atteint un produit énergétique maximum de 150 $kJ.m^{-3}$ pour une température de recuit égale à 700 °C. La Figure 1-14.c met en évidence une réponse magnétique globalement isotrope de l'alliage, malgré une structure légèrement anisotrope visible sur la Figure 1-14.a. La couche magnétique atteint ici une épaisseur de 15 µm : dépasser cette valeur reste un challenge dû à la différence des coefficients de dilatation thermique entre CoPt et Si.

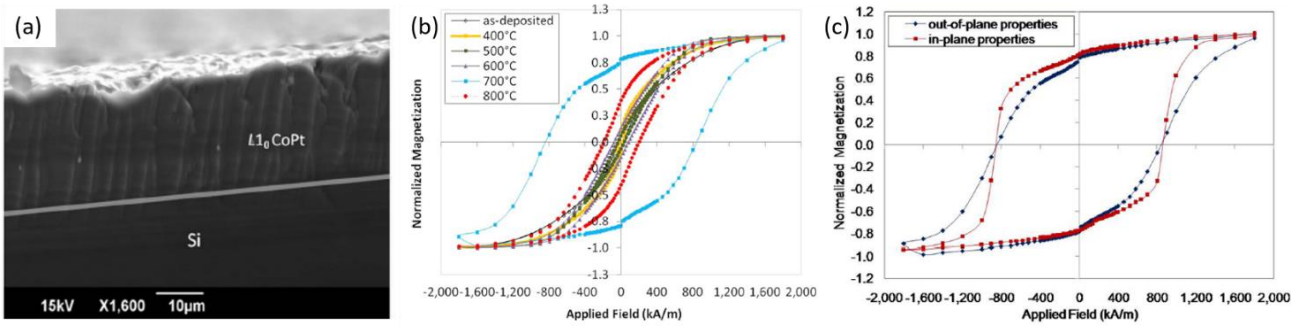


Figure 1-14 : (a) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une vue en coupe, (b) Cycle d'hystérésis hors plan en fonction de la température, (c) Cycle d'hystérésis dans le plan et hors plan de CoPt $L1_0$ recuit à 700 °C (issu de [34])

Enfin, pour pallier ces contraintes d'épaisseur, Wu *et al* ont développé en 2015 un procédé compatible CMOS par dépôt de façon pulsée d'un alliage de CoNiMnP au sein d'une matrice en alumine préparée par anodisation (AAO *anodic alumina oxide*) de diamètre 200 nm et de hauteur 36 µm [35]. Cet alliage présente une aimantation hors plan avec un champ coercitif atteignant 196 $kA.m^{-1}$, une induction rémanente de 0,4 T et un produit énergétique maximum de 16,1 $kJ.m^{-3}$. Un empilement de

ces couches magnétiques, séparées chacune de 20 µm de résine SU8, est ensuite réalisé afin d'obtenir un aimant permanent d'épaisseur 1 mm. Ce procédé astucieux, représenté sur la Figure 1-15, permet d'atteindre toute une gamme de dimensions, mais au détriment des performances magnétiques dues à la diminution de la fraction volumique en matériau magnétique.

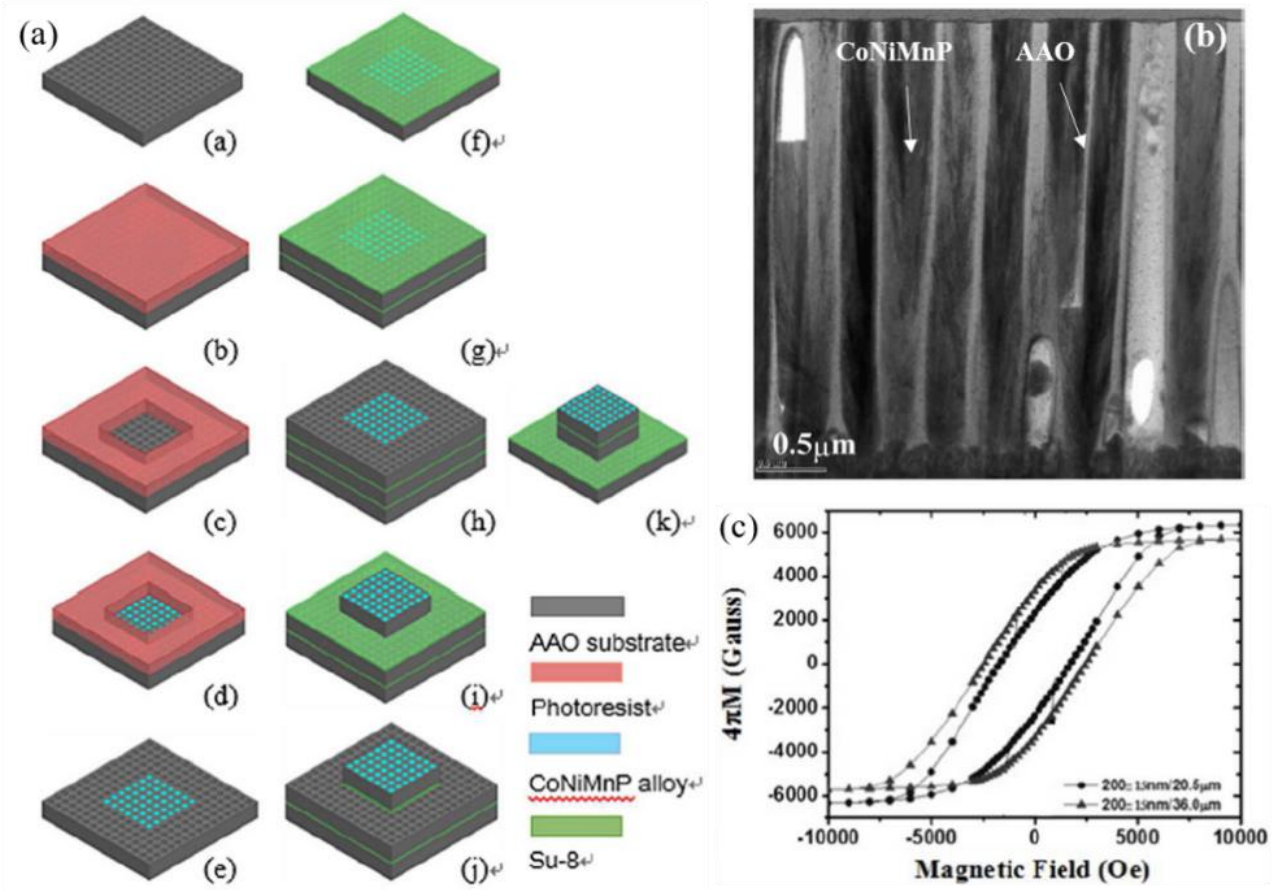


Figure 1-15 : (a) Procédé de fabrication d'un empilement de couches magnétiques d'épaisseur 36 µm, (b) Image de microscopie électronique à transmission (MET) en champ clair d'une coupe transverse d'une couche de CoNiMnP d'épaisseur 36 µm, (c) Cycle en aimantation de la couche magnétique pour une épaisseur de 20,5 µm et de 36 µm (issu de [35])

Le Tableau 1-3 récapitule différents procédés de fabrication de couches magnétiques par voie électrochimique. Cette technique est couramment utilisée en microélectronique, mais conduit à des couches présentant des performances magnétiques ainsi que des épaisseurs limitées.

Tableau 1-3 : Exemples de dépôt de couches magnétiques par voie électrochimique

Référence	*Matériau*	*Champ coercitif H_c ($kA.m^{-1}$)*	*Induction rémanente B_r (T)*	*Epaisseur (µm)*	*$(BH)_{max}$ ($kJ.m^{-3}$)*	*Température (°C)*
[36] (2008)	CoPt	260	1,0	10	69	65
[37] (2009)	FePt - $L1_0$	915	1,14	0,45	-	650
[33] (2009)	CoPtP	91	0,35	83	5	40
[38] (2011)	CoNiMnP	60	0,89	~10	17,4	Ambiant
[34] (2013)	CoPt - $L1_0$	850	0,8	15	150	700
[35] (2015)	CoNiMnP	196	0,4	36	16,13	100
[39] (2016)	CoNiP-Cu	51	0,94	80	17	Ambiant
[40] (2016)	CoPt - $L1_0$	800	0,8	< 10 µm	100	700
[41] (2018)	CoPt - $L1_0$	850	0,5	20	46	675

III.3 - Dépôt par ablation laser pulsée

Des couches magnétiques à plus hautes performances sont obtenues par ablation laser pulsée. Ce procédé consiste, via un laser pulsé à haute énergie, à irradier une cible de matériau magnétique qui se vaporise et se dépose sur le substrat. Cette méthode présente généralement une vitesse de dépôt relativement lente, inférieure à 1 µm/h, mais les travaux de Nakano *et al* montrent la possibilité d'atteindre des vitesses de dépôt allant jusqu'à 50 µm/h [42] [43] à partir d'une cible de NdFeB pour obtenir une épaisseur de 160 µm. Néanmoins, cette technique est limitée par de nombreux paramètres : la structuration est effectuée à la scie diamantée, le produit énergétique maximum ne dépasse pas 80 $kJ.m^{-3}$, la surface déposée reste de faible dimension (2,5 cm^2) et la température de dépôt est supérieure à 600 °C. Les aimants obtenus ainsi que le cycle en aimantation associé sont représentés sur la Figure 1-16.

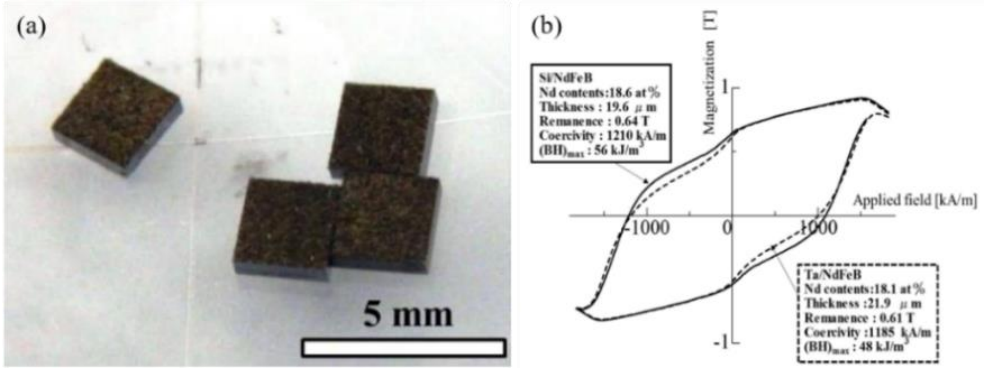


Figure 1-16 : (a) Photographie d'aimants d'épaisseur 113 µm obtenus après découpe à la scie diamantée, (b) Cycle en aimantation d'une couche magnétique de NdFeB déposée sur Si et sur Ta respectivement (issu de [43])

Tableau 1-4 : Exemples de dépôt par ablation laser pulsée sur de fortes épaisseurs

Référence	*Matériau*	*Champ coercitif H_c ($kA.m^{-1}$)*	*Induction rémanente B_r (T)*	*Epaisseur (µm)*	*$(BH)_{max}$ ($kJ.m^{-3}$)*	*Température (°C)*
[42] (2006)	NdFeB	1000	0,55	120	77	650
[43] (2015)	NdFeB	1160	0,5	160	50-80	600
[44] (2016)	PrFeB	320	-	50	-	600

III.4 - Dépôt par pulvérisation cathodique

Nous allons maintenant nous intéresser à un procédé très utilisé en microélectronique et offrant des performances magnétiques proches des aimants terre rare élaborés par les procédés de métallurgie : le dépôt par pulvérisation cathodique (*sputtering* en anglais). Les particules ionisées du plasma entrent en collision avec la cathode sous l'effet d'une différence de potentiel entre la cible métallique et le réacteur. Les atomes de la cible sont pulvérisés et se condensent sur le substrat pour former une couche mince. Cette méthode permet généralement d'obtenir des dépôts de faibles épaisseurs, mais A. Walther, N. Dempsey *et al* ont montré en 2007 et 2008, à travers de nombreux articles [45] [46] [47], la possibilité de déposer des couches magnétiques de SmCo et de NdFeB sur des épaisseurs atteignant quelques micromètres.

Dans le cas du NdFeB, le matériau est déposé sur un substrat de silicium de diamètre 10 cm à une vitesse de 18 µm/h. Lorsque le dépôt est réalisé à une température inférieure ou égale à 450 °C, la couche magnétique est amorphe et présente une microstructure granulaire avec des pores dont le diamètre est compris entre 10 et 50 nm. L'augmentation de la température de recuit resserre la distribution angulaire des réflexions (006) de la phase $Nd_2Fe_{14}B$ en accord avec la texture colonnaire des films dont la figure de pôle est représentée sur la Figure 1-17.a. Par conséquent, un cycle d'aimantation plus carré est obtenu, signe d'une augmentation progressive de l'anisotropie du film. Finalement, une coercivité de 1273 $kA.m^{-1}$ est obtenue, avec une rémanence de 1,4 T et un produit énergétique maximum s'élevant à 400 $kJ.m^{-3}$, comparable aux meilleures performances d'aimants NdFeB issus de la métallurgie.

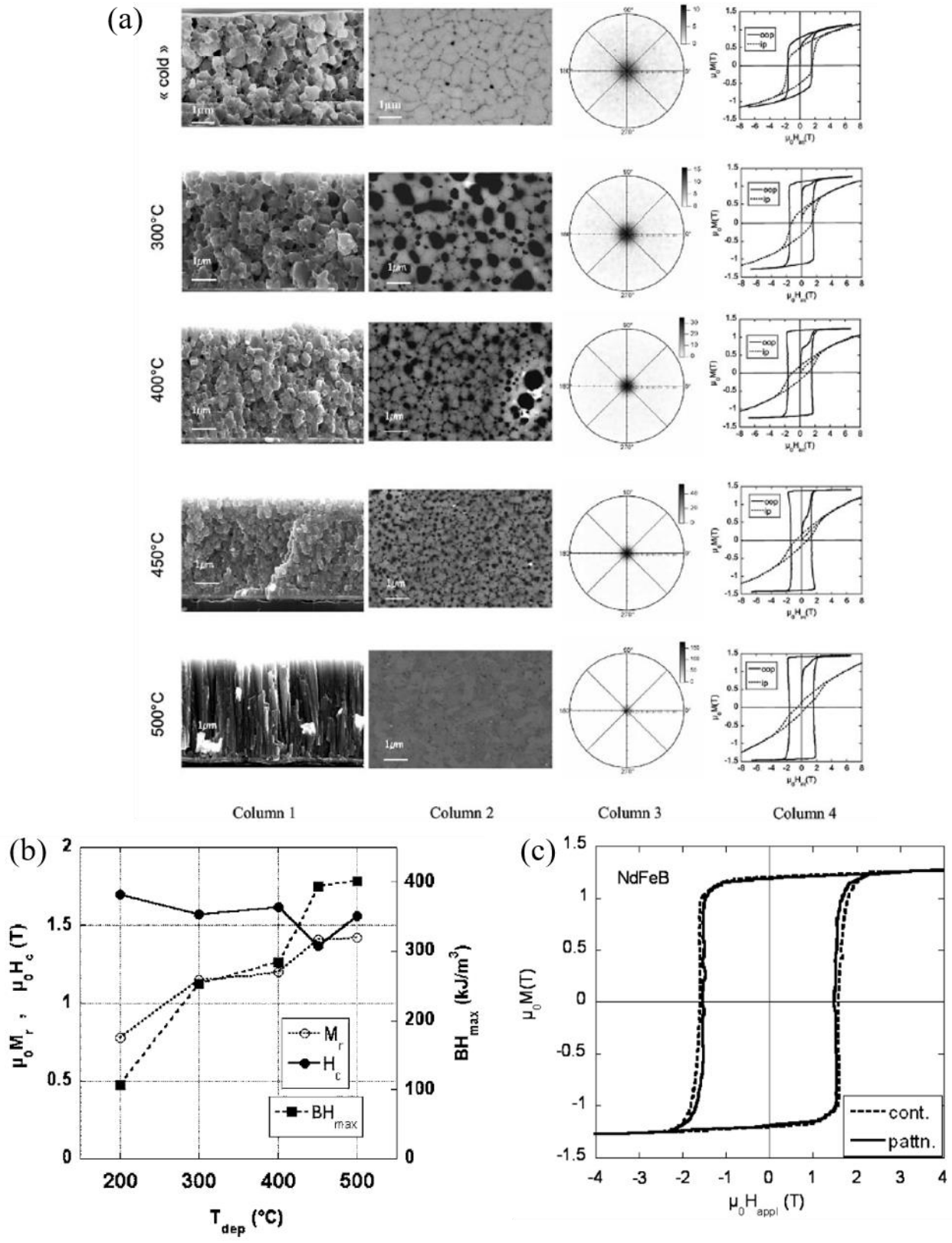


Figure 1-17 : (a) Evolution de la microstructure du NdFeB en fonction de la température de dépôt : vue en coupe (colonne 1), vue de dessus (colonne 2), figure de pôle du pic (006) de la phase $Nd_2Fe_{14}O_2$ (colonne 3) et cycles d'aimantation dans le plan et hors plan (colonne 4), (b) Variation de la coercivité, de la rémanence et du produit énergétique maximum en fonction de la température de dépôt. A noter qu'un recuit à 750 °C pendant 10 min est toujours réalisé, (c) Cycle d'aimantation hors plan sans structuration et avec structuration (issu de [47])

Deux méthodes de structuration sont proposées : la première par dépôt au sein de tranchées, nécessitant ensuite une phase de polissage, et une deuxième par gravure humide. Cette méthode sélective attaque la couche magnétique à une vitesse de 1,25 µm/min à température ambiante dans un bain d'acide contenant du $(NH_4)_2S_2O_8.H_2O$ et du H_2SO_4. Les résultats obtenus suite à ces gravures sont représentés en image MEB sur la Figure 1-18. Ce procédé de dépôt et de gravure humide global offre des performances très intéressantes dans les applications MEMS, mais présente une température de recuit importante (750°C) pouvant détériorer les composants ainsi qu'une épaisseur pour l'instant limitée à une dizaine de microns.

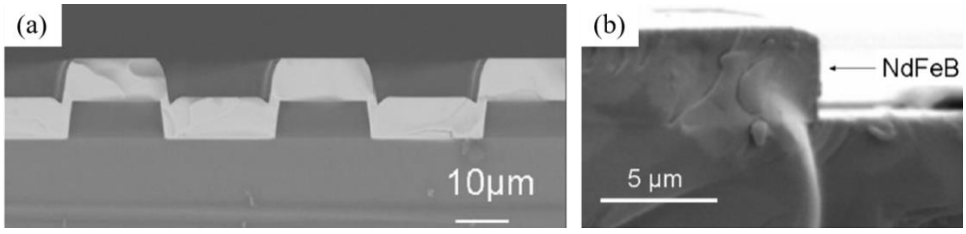


Figure 1-18 : (a) Image MEB d'une coupe transverse de NdFeB déposé sur un substrat structuré en tranchées de largeur 20 µm, (b) Coupe transverse imagée au MEB d'un dépôt structuré par gravure humide (issu de [45])

Le dépôt de l'alliage $SmCo_7$, offrant des caractéristiques magnétiques différentes, est réalisé de manière similaire. La couche magnétique est déposée sur une épaisseur de 5 µm à une température comprise entre 230 °C et 500 °C et à une vitesse de 18 µm/h. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une température de dépôt de 400 °C sans apparition de phénomène de délamination. L'anisotropie apparaît hors du plan, comme le montre le cycle en aimantation représenté sur la Figure 1-19. La couche magnétique offre un champ coercitif de 1035 $kA.m^{-1}$, une induction rémanente de 0,8 T et un produit énergétique maximum de 140 $kJ.m^{-3}$. Ce procédé présente des propriétés magnétiques plus faibles que le dépôt de NdFeB, mais est réalisé sans recuit thermique à 700 °C, augmentant donc son degré d'intégrabilité dans la fabrication de dispositifs MEMS.

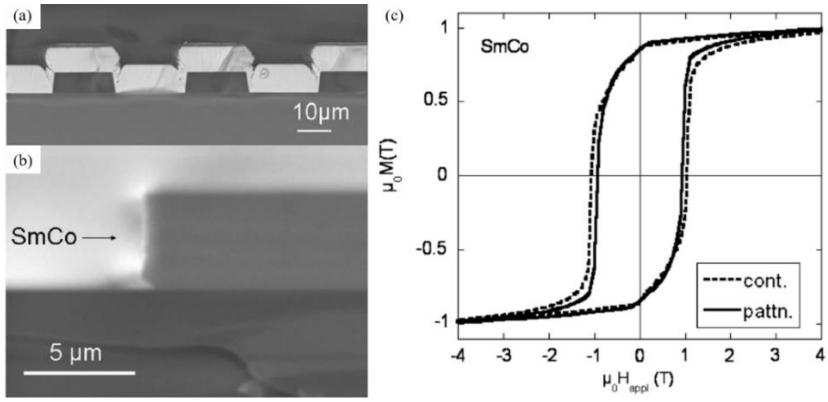


Figure 1-19 : (a) Image MEB d'une coupe transverse de SmCo déposé sur un substrat structuré en tranchées de largeur 20 µm, (b) Coupe transverse imagée au MEB d'un dépôt structuré par gravure humide, (c) Cycle d'aimantation dans le plan sans structuration et avec structuration (issu de [45])

Le Tableau 1-5 résume plusieurs procédés de dépôts par pulvérisation cathodique issus de la littérature. Nous pouvons observer les hautes performances des couches magnétiques déposées, mais également la température élevée nécessaire à ces réalisations et les faibles épaisseurs obtenues (mis à part pour la référence [48] mais qui ne présente pas une filière silicium) .

Tableau 1-5 : Exemples de dépôts par pulvérisation cathodiques sur de fortes épaisseurs

Référence	*Matériau*	*Champ coercitif H_c ($kA.m^{-1}$)*	*Induction rémanente B_r (T)*	*Epaisseur (µm)*	$(BH)_{max}$ *($kJ.m^{-3}$)*	*Température (°C)*
[48] (2006)	SmCo	1200	0,75	50	90	560
[47] (2007)	NdFeB	1280	1,4	5	400	750
[49] (2007)	NdFeB	371	1,06	6	160	650
[47] (2008)	NdFeB	1273	1,4	5	400	750
[46] (2008)	SmCo	1035	0,8	5	140	400

III.5 - Assemblage *bottom-up* de nanoparticules synthétisées par voie chimique

Les différentes méthodes décrites jusqu'à présent ont mis en évidence la difficulté à obtenir, à température ambiante, un matériau magnétique d'épaisseur importante offrant de hautes performances. Ces raisons ont conduit des équipes de chimie à élaborer de nouveaux matériaux par une approche dite *bottom-up*. Celle-ci consiste à synthétiser des nanoparticules et à les assembler, comme briques élémentaires, pour obtenir un matériau dense présentant des propriétés spécifiques suivant la nature et les dimensions des éléments le constituant. C'est ainsi que E. Anagnostopoulou *et al* [50] ont développé en 2016 des couches magnétiques à partir de nanobâtonnets (NBs) de cobalt alignés dans une direction, atteignant un produit énergétique maximum de 165 $kJ.m^{-3}$, un champ coercitif de 370 $kA.m^{-1}$, une induction rémanente égale à 0,96 T et une rectangularité de cycle de 0,96. Les particules synthétisées, l'alignement réalisé ainsi que les caractéristiques magnétiques sont représentés sur la Figure 1-20.

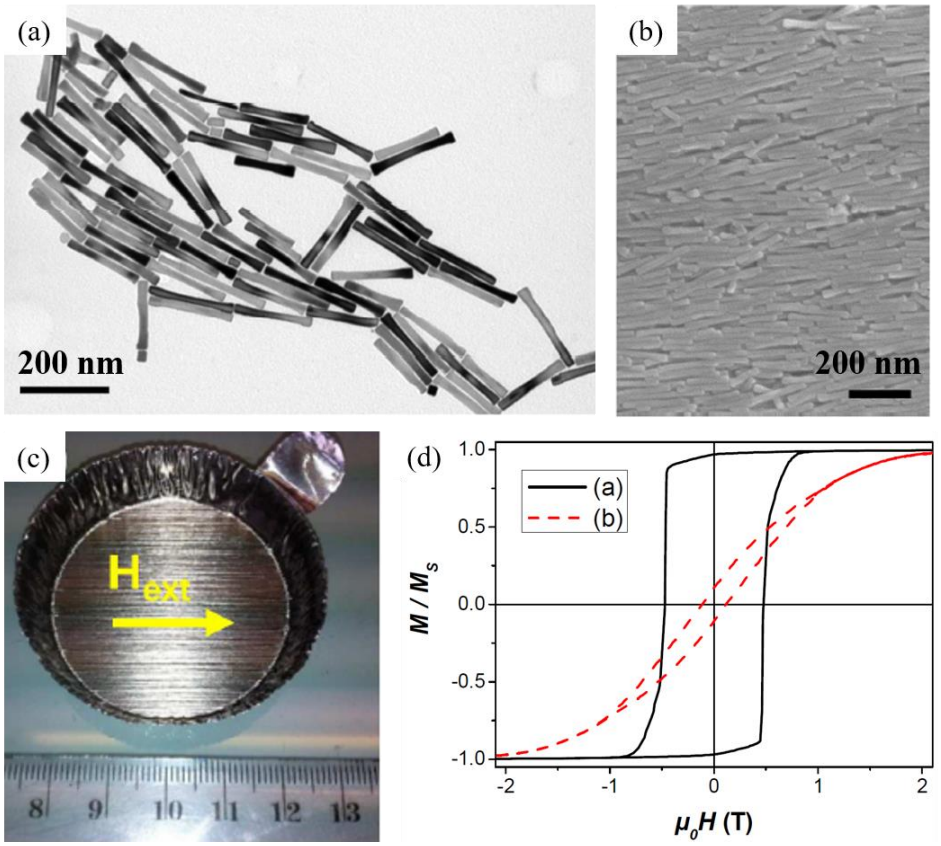


Figure 1-20 : (a) Image MET des NBs synthétisés, (b) Image MEB d'un alignement dense de NBs orientés selon la direction du champ magnétique appliqué, (c) Image optique du matériau macroscopique obtenu, (d) Cycle en aimantation normalisé de l'alignement dans la direction facile (trait noir) et difficile (trait rouge pointillé) (issu de [50])

Le cobalt a été choisi pour sa forte aimantation à saturation (M_s = 1440 kA.m^{-1}) ainsi que pour son importante anisotropie magnétocrystalline (K_1 = 410 kJ.m^{-3}) provenant de l'organisation des atomes en un réseau hexagonal compact (hcp) lui assurant une forte coercivité. Pour réaliser ce matériau, les nanoparticules ont été synthétisées par voie polyol selon un protocole décrit en 2009 par Soumare *et al* [51]. Cette méthode permet d'obtenir, au sein d'une solution de 1,2-butanediol, des nanobâtonnets de diamètre compris entre 10 nm et 30 nm et d'une longueur comprise entre 100 nm et 250 nm dont l'axe de croissance correspond à l'axe *c* du réseau cristallin hcp. Les nanobâtonnets sont ensuite alignés magnétiquement. Pour ce faire, une suspension concentrée de bâtonnets est évaporée sous un champ magnétique externe. Les bâtonnets sont alignés suivant la direction du champ magnétique et contractés lors de l'évaporation du solvant.

L'influence de la forme des NBs et de leur rapport d'aspect (*ie* la longueur des NBs divisée par leur diamètre) sur le champ coercitif a été étudiée par F. Ott *et al* [52]. Les simulations micromagnétiques montrent que le champ coercitif augmente lorsque le rapport d'aspect évolue de 3 à 10, puis sature pour des valeurs supérieures. Le rapport d'aspect favorise donc l'anisotropie de forme des objets synthétisés. De plus, pour un rapport d'aspect constant, l'extrémité des NBs joue un rôle primordial

sur la coercivité qui double en passant d'un NB dont les extrémités sont évasées à un NB de forme ellipsoïdale (Figure 1-21.a). Ceci s'explique par le mode de retournement de l'aimantation : la nucléation du retournement de l'aimantation s'initie à l'extrémité du bâtonnet et le retournement se produit par propagation d'une paroi magnétique le long de ce dernier, comme représenté sur la Figure 1-21.b [53].

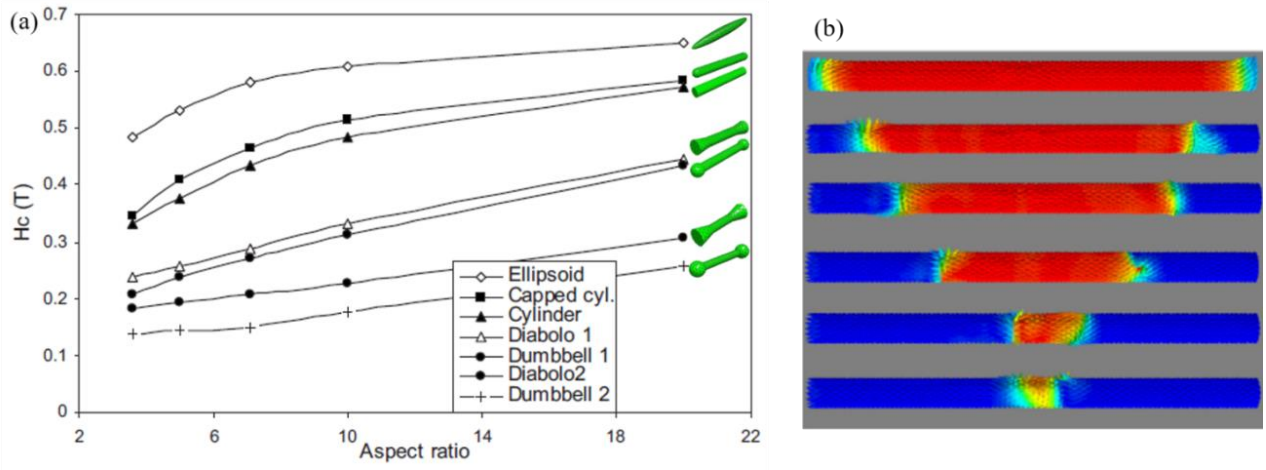


Figure 1-21 : (a) Evolution du champ coercitif d'un NB en fonction de sa forme et de son rapport d'aspect, (b) Succession de clichés du retournement d'aimantation, en fonction du temps, dans un cylindre de Co, de diamètre 20 nm et de longueur 160 nm. La variation de couleur correspond à l'aimantation dans la direction de l'axe du cylindre. (issu de [53])

L'évolution du produit énergétique maximum a également été simulée en fonction du diamètre des nanobâtonnets de cobalt ainsi qu'en fonction de l'épaisseur de leur couche d'oxyde. La Figure 1-22 montre qu'éviter l'oxydation superficielle en travaillant sous atmosphère inerte permettrait de passer d'un $(BH)_{max}$ de 165 kJ.m^{-3} à 265 kJ.m^{-3}, se rapprochant ainsi des performances des aimants permanents issus de terre rare et réalisés par voie métallurgique. En définitive, des NBs de diamètre 20 nm, de longueur 100 nm et de forme ellipsoïdale sont recherchés afin d'obtenir de hautes performances magnétiques, *i.e.* un fort champ coercitif H_c et une forte aimantation à saturation M_s.

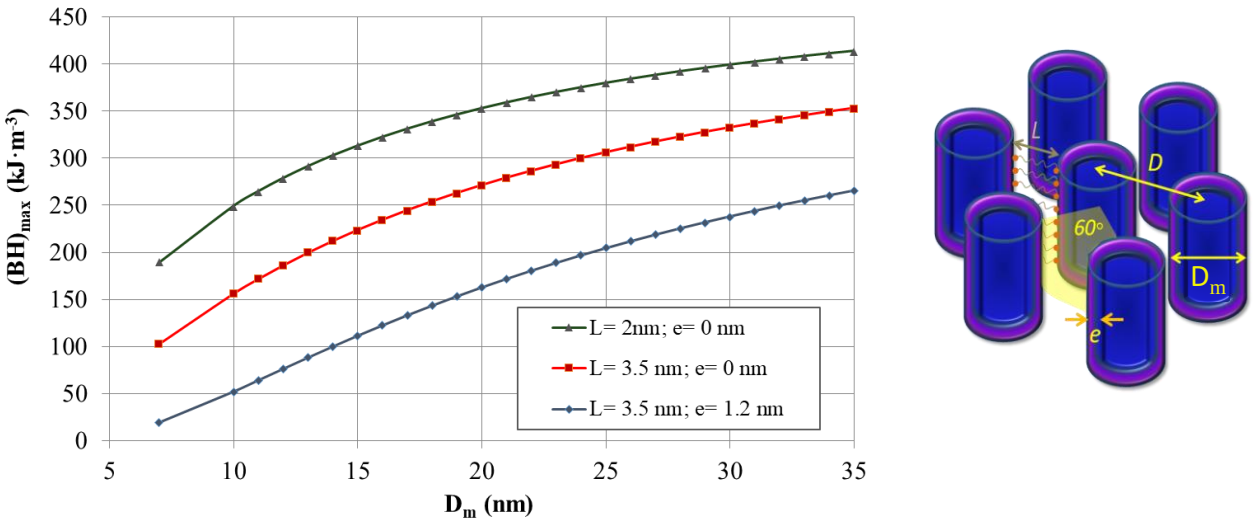


Figure 1-22 : Variation du produit énergétique maximum en considérant des bâtonnets organisés en réseau hexagonal, en fonction du diamètre D_m des NBs, de l'épaisseur de la couche d'oxyde de cobalt e et de la distance inter-bâtonnets L (issu de [54])

La structuration à l'échelle centimétrique d'aimants permanents à base de NBs de Co (représentés sur la Figure 1-23) a été obtenue en 2018 [55] en compactant des assemblées de nanobâtonnets au sein d'une presse mécanique. Cette méthode permet d'augmenter la fraction volumique en cobalt métallique, passant d'une valeur de 55 % à 64 %, mais décroit le champ coercitif de 288 kA.m^{-1} à 224 kA.m^{-1}, l'induction rémanente à 0,82 T et le produit énergétique maximum à 65 kJ.m^{-3}. Malgré cette diminution, il s'agit d'une preuve de concept de la faisabilité d'aimant permanent macroscopique à partir de particules nanométriques.

Figure 1-23 : Image optique d'aimants permanent composés de NBs de diamètre 10,9 nm compactés à 300 MPa, 180 °C (I), 450 MPa, 180 °C (II), 1 GPa, température ambiante (III), et de diamètre 28,3 nm et compacté à 450 MPa, 180 °C (IV) (issu de [55])

Cette approche *bottom-up* de synthèse chimique et d'assemblage fournit ainsi des matériaux dont les performances magnétiques sont comparables à ceux issus des techniques de microfabrication, tout en étant réalisés à température ambiante sur une large gamme d'épaisseur. Leur structuration à l'échelle micrométrique n'est néanmoins pas encore maitrisée, et leurs caractéristiques sont améliorables.

IV. Conclusion : critères de performance et degré d'intégrabilité

Ce premier chapitre a mis en évidence le besoin d'obtenir des aimants permanents de taille sub-millimétrique pour l'actionnement de microsystèmes utilisés dans des domaines variés. Ce besoin est contraint par les procédés de fabrication de tels dispositifs à l'échelle industrielle. Ceux-ci nécessitent l'intégration du protocole d'élaboration des micro-aimants en salle blanche, ainsi qu'une faible température de dépôt, inférieure à 400 °C, afin d'éviter toute détérioration des composants préalablement réalisés sur le substrat. Parallèlement à ces contraintes de procédés, l'aimantation nécessite d'être présente dans le plan en vue d'actionner un dispositif MEMS résonant hors du plan par force de Lorentz ou pour générer l'effet Faraday au sein d'isolateurs optiques. De plus, la couche magnétique doit offrir de hautes performances pour limiter le courant d'actionnement de ces dispositifs en permettant leur utilisation avec un faible apport d'énergie extérieure. L'ensemble des caractéristiques intrinsèques de l'aimant est regroupé au sein de son produit énergétique maximum, qui doit dépasser 50 $kJ.m^{-3}$ pour être compétitif avec les aimants permanents intégrés actuels. De plus, la mise en forme macroscopique du matériau doit être maitrisée et dépasser une épaisseur de 50 µm afin de présenter un volume suffisant et générer une induction magnétique à longue distance. Enfin, pour des raisons tant écologiques que géopolitiques, ce nouveau procédé d'élaboration cherchera à être conçu en s'affranchissant des matériaux à base de terres rares.

L'ensemble de ces contraintes nous amène à choisir l'approche *bottom-up*, couplant synthèse chimique et assemblage, pour élaborer des aimants permanents à hautes performances intégrables dans un procédé de fabrication compatible MEMS et offrant une aimantation planaire. De nombreux aspects de cette approche sont maitrisés et offrent des résultats encourageants, notamment au niveau de la synthèse chimique, tandis que d'autres ne sont encore que peu développés et nécessitent des innovations, en particulier concernant la mise en forme macroscopique de l'aimant et l'actionnement de dispositifs MEMS.

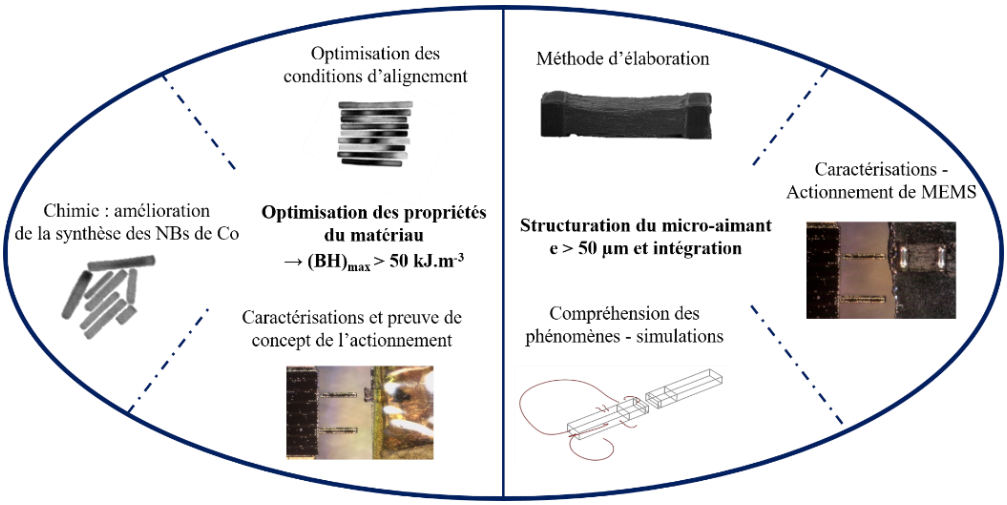


Figure 1-24 : Structure schématique de cette thèse

Bibliographie du chapitre 1

[1] R. Abdolvand, B. Bahreyni, J. Lee, et F. Nabki, « Micromachined Resonators: A Review », *Micromachines*, vol. 7, n° 9, p. 160, 2016.

[2] D. J. Bell, T. J. Lu, N. A. Fleck, et S. M. Spearing, « MEMS actuators and sensors: observations on their performance and selection for purpose », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 15, n° 7, p. S153-S164, 2005.

[3] D. Niarchos, « Magnetic MEMS: key issues and some applications », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 106, n° 1-3, p. 255-262, 2003.

[4] G. Schiavone, M. Desmulliez, et A. Walton, « Integrated Magnetic MEMS Relays: Status of the Technology », *Micromachines*, vol. 5, n° 3, p. 622-653, 2014.

[5] Il-Joo Cho, Taeksang Song, Sang-Hyun Baek, et Euisik Yoon, « A low-voltage and low-power RF MEMS series and shunt switches actuated by combination of electromagnetic and electrostatic forces », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 53, n° 7, p. 2450-2457, 2005.

[6] I.-J. Cho et E. Yoon, « Design and fabrication of a single membrane push-pull SPDT RF MEMS switch operated by electromagnetic actuation and electrostatic hold », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, n° 3, p. 035028, 2010.

[7] Y. Song, R. M. Panas, et J. B. Hopkins, « A review of micromirror arrays », *Precis. Eng.*, vol. 51, p. 729-761, 2018.

[8] T. Nagasawa, Y. Oguchi, et E. Iwase, « Operation of three-dimensional MEMS mirror by single superposed driving signal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, n° 6S1, p. 06GN12, 2017.

[9] I.-J. Cho et E. Yoon, « A low-voltage three-axis electromagnetically actuated micromirror for fine alignment among optical devices », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 19, n° 8, p. 085007, 2009.

[10] R. J. Roark, W. C. Young, et R. G. Budynas, *Roark's formulas for stress and strain*, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2002.

[11] J. Cacheux, « Développement d'un système autonome de détection et de quanti-cation des microARNs avec une plateforme nano/uidique pour la prise en charge du cancer du pancréas », Thèse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2018.

[12] I. Dufour *et al.*, « The Microcantilever: A Versatile Tool for Measuring the Rheological Properties of Complex Fluids », *J. Sens.*, vol. 2012, p. 1-9, 2012.

[13] S. Cerimovic, R. Beigelbeck, H. Antlinger, J. Schalko, B. Jakoby, et F. Keplinger, « Sensing viscosity and density of glycerol–water mixtures utilizing a suspended plate MEMS resonator », *Microsyst. Technol.*, vol. 18, n° 7-8, p. 1045-1056, 2012.

[14] X. Lv, W. Wei, X. Mao, Y. Chen, J. Yang, et F. Yang, « A novel MEMS electromagnetic actuator with large displacement », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 221, p. 22-28, 2015.

[15] S. P. Beeby *et al.*, « A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, n° 7, p. 1257-1265, 2007.

[16] S. Roy, P. Podder, et D. Mallick, « Nonlinear Energy Harvesting Using Electromagnetic Transduction for Wide Bandwidth », *IEEE Magn. Lett.*, vol. 7, p. 1-4, 2016.

[17] Q. Zhang, Y. Wang, et E. S. Kim, « Power generation from human body motion through magnet and coil arrays with magnetic spring », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 6, p. 064908, 2014.

[18] S. Roy, D. Mallick, et K. Paul, « MEMS-Based Vibrational Energy Harvesting and Conversion Employing Micro-/Nano-Magnetics », *IEEE Trans. Magn.*, p. 1-15, 2019.

[19] K. Tao, G. Ding, P. Wang, Z. Yang, et Y. Wang, « Fully integrated micro electromagnetic vibration energy harvesters with micro-patterning of bonded magnets », in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2012 IEEE 25th International Conference on*, p. 1237–1240, 2012.

[20] M. Han, Z. Li, X. Sun, et H. Zhang, « Analysis of an in-plane electromagnetic energy harvester with integrated magnet array », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 219, p. 38-46, 2014.

[21] N. Wang et D. P. Arnold, « Fully batch-fabricated MEMS magnetic vibrational energy harvesters », *Proc Power-MEMS*, p. 348–351, 2009.

[22] F. Lofink *et al.*, « Magnetically driven energy-harvester with monolithically integrated high-energy-density magnets », in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 2017 19th International Conference on*, p. 351–354, 2017.

[23] K. Tao *et al.*, « Micro-patterning of resin-bonded NdFeB magnet for a fully integrated electromagnetic actuator », *Solid-State Electron.*, vol. 138, p. 66-72, 2017.

[24] « Conoptics - Optical Isolators - GMP SA ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.gmp.ch/optics-and-lab.-mechanicals/optical-isolators/conoptics-optical-isolators. [Consulté le: 13-avr-2019].

[25] J. M. . Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

[26] L. Néel, *Magnétisme. I, Fondements*. Les Ulis, France: EDP Sciences, 2001.

[27] B. Pawlowski, S. Schwarzer, A. Rahmig, et J. Töpfer, « NdFeB thick films prepared by tape casting », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 265, n° 3, p. 337-344, 2003.

[28] B. J. Bowers, J. S. Agashe, et D. P. Arnold, « A method to form bonded micromagnets embedded in silicon », in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, 2007. TRANSDUCERS 2007. International*, p. 1585–1588, 2007.

[29] K. Tao, G. F. Ding, Z. Q. Yang, Y. Wang, et P. H. Wang, « Fabrication and Characterization of Bonded NdFeB Microstructures for Microelectromechanical Systems Applications », *Adv. Mater. Res.*, vol. 211-212, p. 561-564, 2011.

[30] O. D. Oniku et D. P. Arnold, « High-energy-density permanent micromagnets formed from heterogeneous magnetic powder mixtures », in *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), 2012 IEEE 25th International Conference on*, p. 436–439, 2017.

[31] O. D. Oniku, B. J. Bowers, S. B. Shetye, N. Wang, et D. P. Arnold, « Permanent magnet microstructures using dry-pressed magnetic powders », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, n° 7, p. 075027, 2013.

[32] N. Jackson, F. J. Pedrosa, A. Bollero, A. Mathewson, et O. Z. Olszewski, « Integration of Thick-Film Permanent Magnets for MEMS Applications », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 25, n° 4, p. 716-724, 2016.

[33] S. Kulkarni et S. Roy, « Deposition of thick Co-rich CoPtP films with high energy product for magnetic microelectromechanical applications », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 9-12, p. 1592-1596, 2010.

[34] O. D. Oniku, B. Qi, et D. P. Arnold, « Electroplated L10 CoPt thick-film permanent magnets », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 17, p. 17E521, 2014.

[35] P. R. Wu, T. Y. Chao, et Y. T. Cheng, « Stacked pulse-electroplated CoNiMnP–AAO nanocomposite permanent magnets for MEMS », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 25, n° 12, p. 125026, 2015.

[36] Naigang Wang et D. P. Arnold, « Thick Electroplated Co-Rich Co-Pt Micromagnet Arrays for Magnetic MEMS », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, n° 11, p. 3969-3972, 2008.

[37] F. M. F. Rhen et J. M. D. Coey, « Electrodeposition of coercive L10 FePt magnets », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, n° 9-12, p. 1572-1575, 2010.

[38] X. Sun, Q. Yuan, D. Fang, et H. Zhang, « Electrodeposition and characterization of CoNiMnP permanent magnet arrays for MEMS sensors and actuators », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 188, p. 190-197, 2012.

[39] Y. Li, J. Kim, M. Kim, A. Armutlulu, et M. G. Allen, « Thick Multilayered Micromachined Permanent Magnets With Preserved Magnetic Properties », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 25, nº 3, p. 498-507, 2016.

[40] O. D. Oniku, B. Qi, et D. P. Arnold, « Electroplated thick-film cobalt platinum permanent magnets », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 416, p. 417-428, 2016.

[41] J. Ewing, Y. Wang, et D. P. Arnold, « High-current-density electrodeposition using pulsed and constant currents to produce thick CoPt magnetic films on silicon substrates », *AIP Adv.*, vol. 8, nº 5, p. 056711, 2018.

[42] M. Nakano, S. Sato, H. Fukunaga, et F. Yamashita, « A method of preparing anisotropic Nd–Fe–B film magnets by pulsed laser deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, nº 8, p. 08N301, 2006.

[43] M. Nakano *et al.*, « Nd–Fe–B Film Magnets With Thickness Above 100 µm Deposited on Si Substrates », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, nº 11, p. 1-4, 2015.

[44] R. Fujiwara *et al.*, « Micromachining and micro-magnetization of Pr-Fe-B magnets fabricated using pulsed laser deposition for MEMS applications », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 251, p. 219-224, 2016.

[45] A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord, et N. M. Dempsey, « Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into micro-electro-mechanical-systems », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, nº 6, p. 590-594, 2009.

[46] A. Walther, D. Givord, N. M. Dempsey, K. Khlopkov, et O. Gutfleisch, « Structural, magnetic, and mechanical properties of 5µm thick SmCo films suitable for use in microelectromechanical systems », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, nº 4, p. 043911, 2008.

[47] N. M. Dempsey, A. Walther, F. May, D. Givord, K. Khlopkov, et O. Gutfleisch, « High performance hard magnetic NdFeB thick films for integration into micro-electro-mechanical systems », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, nº 9, p. 092509, 2007.

[48] T. Budde et H. H. Gatzen, « Thin film SmCo magnets for use in electromagnetic microactuators », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, nº 8, p. 08N304, 2006.

[49] W. F. Liu, S. Suzuki, et K. Machida, « Magnetic properties of Nd–Fe–B film magnets prepared by RF sputtering », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, nº 1, p. 126-130, 2007.

[50] E. Anagnostopoulou, B. Grindi, L.-M. Lacroix, F. Ott, I. Panagiotopoulos, et G. Viau, « Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets », *Nanoscale*, vol. 8, nº 7, p. 4020-4029, 2016.

[51] Y. Soumare *et al.*, « Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 12, p. 1971-1977, 2009.

[52] F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, et G. Viau, « Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 1, p. 013915, 2009.

[53] M. Pousthomis *et al.*, « Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios », *Nano Res.*, vol. 8, n° 7, p. 2231-2241, 2015.

[54] E. Anagnostopoulou, « A new route for rare-earth free permanent magnets: synthesis, structural and magnetic characterizations of dense assemblies of anisotropic nanoparticles », PhD Thesis, INSA de Toulouse, 2016.

[55] S. Ener *et al.*, « Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets », *Acta Mater.*, vol. 145, p. 290-297, 2018.

Chapitre 2. Elaboration et caractérisation d'assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt

L'état de l'art concernant la fabrication d'aimants permanents, présenté dans le chapitre 1, a montré la possibilité d'auto-assembler des particules anisotropes de cobalt pour réaliser des couches magnétiques performantes s'affranchissant de terres rares. Dans ce chapitre, nous allons aborder la synthèse des nanobâtonnets (NBs) de cobalt ainsi que son optimisation en vue de réaliser des aimants permanents performants. Ces particules sont ensuite alignées sous champ magnétique externe pour obtenir un matériau dense présentant un fort produit énergétique. De nouveaux moyens de caractérisation, structuraux et magnétiques, sont utilisés afin d'optimiser le protocole d'alignement et de lavages des particules. Enfin, nous évaluerons les performances magnétiques des aimants d'un point de vue applicatif à travers la mise en actionnement d'un dispositif MEMS électromagnétique.

I. Synthèse de nanobâtonnets de cobalt

I.1 - Etat de l'art

La synthèse de particules magnétiques par une approche *bottom-up* est basée sur l'utilisation d'un précurseur moléculaire, qui peut être un ion ou un complexe métallique, pour produire par réaction chimique des atomes de métal. Suite aux étapes de nucléation et de croissance, des nanoparticules sont obtenues. Dans un premier temps, les principales méthodes contrôlant la croissance de particules anisotropes de cobalt seront décrites en s'intéressant plus particulièrement à la maîtrise de leur diamètre, de leur cristallinité et de leur organisation. Deux grandes techniques permettent d'obtenir ce type de particules : la première consiste à utiliser une membrane, *i.e.* un matériau poreux, constituée de pores unidimensionnels dans lesquels croissent les particules, tandis que la seconde méthode s'affranchit de cette membrane. Les méthodes de synthèse sans moule sont elles-mêmes classées en deux catégories : les réactions en phase vapeur et les réactions en phase liquide. Les réactions en phase liquide offrent un bon contrôle de la forme, de la taille et de la cristallinité tout en étant faciles à mettre en œuvre.

a. Electrochimie au sein de membranes nanoporeuses

La méthode consiste à réaliser la croissance électrochimique de matériau métallique dans les pores d'une membrane organique, inorganique ou biologique. De nombreuses références concernant cette méthode pour les fils magnétiques peuvent être tirées de [1]. Une membrane très utilisée est la membrane d'oxyde d'aluminium (abrégé AAO pour *Anodic Aluminium Oxide*), représentée schématiquement sur la Figure 2-1.a [2] [3] qui résulte de l'anodisation (oxydation) contrôlée d'un film d'aluminium. Dans cette dernière référence, les membranes offrent des longueurs de pores comprises entre 100 nm et 2000 nm ainsi qu'un diamètre d'environ 70 nm. Les nanofils peuvent croître à l'intérieur de celle-ci par dépôt chimique en phase vapeur ou par dépôt électrochimique. Cette dernière technique, que nous allons détailler, est la plus souvent utilisée pour la croissance de nanofils de cobalt.

Ce procédé consiste à réduire un ion métallique en solution électrolytique pour former un dépôt solide au niveau de la cathode d'une cellule électrochimique. Avant d'être utilisée au sein d'un bain électrochimique, une des faces de la membrane doit préalablement être rendue conductrice pour jouer le rôle de cathode lors de la réduction des cations métalliques de l'électrolyte. Ainsi une couche d'or ou de cuivre est déposée sous la membrane AAO. En appliquant une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, le dépôt électrochimique du métal est initié à partir de la surface métallique de la membrane et s'effectue au sein des pores. Ce procédé est illustré sur la Figure 2-1.a, et un exemple de nanofils obtenus par cette méthode et après dissolution de la membrane est donné à la Figure 2-1.b. Sur l'exemple de la Figure 2-1.c le cliché de diffraction électronique montre que la croissance de ces nanofils s'est produite suivant l'axe $(10\bar{1}0)$, perpendiculaire à l'axe (0002).

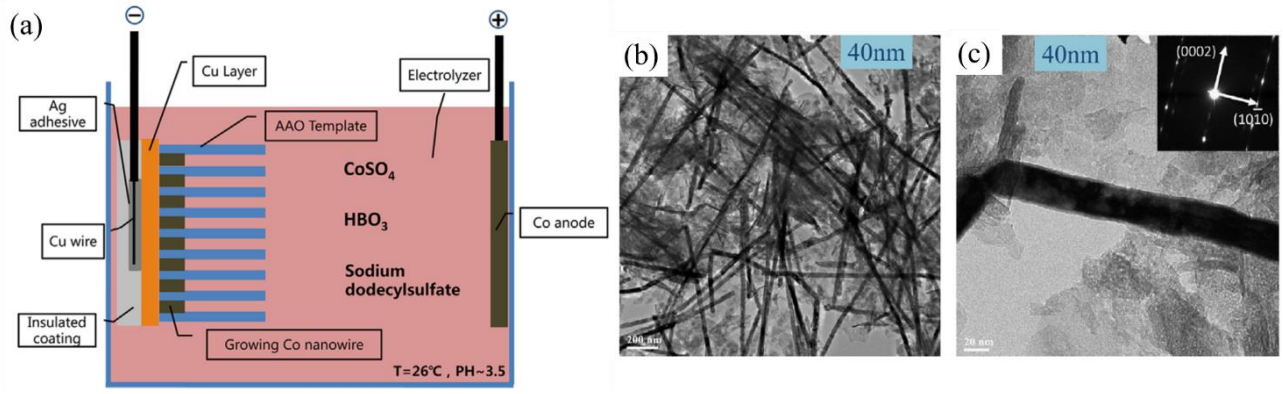


Figure 2-1 (a) Représentation schématique du dépôt électrochimique de Co à l'aide d'une membrane AAO, (b) Clichés MET de nanofils de Co à faible grandissement et (c) à fort grandissement avec son cliché de diffraction (issu de [4])

En 2013, L. G. Vivas *et al* [5] réalisent des nanofils de cobalt par cette méthode en utilisant un électrolyte constitué de $CoSO_4$ et de H_3BO_3 en appliquant une tension de -1V. La longueur des nanofils (3 µm < L < 30 µm) est contrôlée en jouant sur l'intensité du courant et la durée du dépôt tandis que la structure cristalline est ajustée via le contrôle de l'acidité du bain. Les propriétés magnétiques du réseau de nanofils contenus dans les pores offrent un rapport d'aimantation rémanente sur aimantation à saturation M_r/M_s égal à 0,85 ainsi qu'un champ coercitif de 127 kA.m^{-1}. Une augmentation significative du champ coercitif (H_c = 381 kA.m^{-1}) et de l'aimantation rémanente avec un rapport M_r/M_s égal à 1, ont été obtenus par Ramazani *et al* [6] [7] grâce à la croissance de nanofils de Co de longueur 250 nm et de diamètre 15 nm.

b. Réduction chimique en phase liquide

Une méthode classiquement utilisée pour réaliser des nanofils de dimensions contrôlées sans l'utilisation de membrane est la réduction chimique en phase liquide. Celle-ci fait intervenir un précurseur métallique se décomposant de façon contrôlée par un agent réducteur en présence de surfactants. Le précurseur métallique peut être un complexe organométallique, un complexe inorganique ou un sel métallique. Le solvant est utilisé pour assurer l'homogénéité du mélange durant la réaction et constitue le milieu de croissance des nanofils. L'agent stabilisant permet quant à lui de diminuer l'énergie de surface de la nanoparticule et de contrôler ses dimensions. Grâce à une adsorption spécifique sur certaines faces cristallographiques il permet aussi de favoriser certaines directions de croissance. Les surfactants sont souvent utilisés comme agents stabilisants et sont composés d'une tête polaire, s'adsorbant à la surface de la particule, et d'une longue queue apolaire, empêchant la coalescence des particules entre elles par répulsion stérique. Différentes méthodes de réduction chimique en phase liquide permettent l'obtention de nanofils : la thermo-décomposition [8], la synthèse organométallique [9] [10] et la synthèse par voie polyol [11]. Initiée par F. Fiévet *et al,* cette dernière méthode a permis récemment l'obtention de NBs de longueur contrôlée, fruits des travaux de thèse d'Evangelia Anagnostopoulou abordés durant le chapitre 1. Ce procédé, particulièrement versatile, est facile à mettre en œuvre et offre la possibilité d'obtenir une quantité importante de particules durant une même synthèse, environ 4,7 g par litre de solvant [12]. C'est pour l'ensemble de ces raisons que nous allons nous intéresser plus en détail à cette synthèse ainsi qu'aux résultats préalablement établis.

c. Synthèse par voie polyol

La synthèse par voie polyol consiste à réduire un sel métallique dans une solution basique de polyol liquide, le plus souvent un α-diol, tels que le 1,2-ethanediol, le 1,2-propanediol ou le 1,2-butanediol. Les avantages de ces solvants sont nombreux. En effet, ils dissolvent aisément les sels par leur forte polarité et présentent un caractère réducteur des cations métalliques. De plus, ils possèdent un haut point d'ébullition, autour de 190-200 °C, permettant de réaliser des réactions à haute température, et sont adaptés pour des volumes de synthèse importants. Le polyol est donc le solvant, le réducteur et le milieu de croissance des particules.

De nombreux métaux sont synthétisés par cette méthode, en allant des métaux nobles jusqu'aux composés magnétiques tels que le cobalt, le nickel ainsi que d'autres alliages. La première étape fait intervenir la dissolution partielle du sel métallique au sein du polyol. A haute température et en milieu basique, on observe la formation d'une phase intermédiaire solide. Cette phase agit comme un réservoir de cations, sa dissolution relâche en effet progressivement les cations au sein de la solution. Ceux-ci sont réduits en atomes métalliques, avant de nucléer et de croître. Une description schématique de cette synthèse est représentée sur la Figure 2-2.

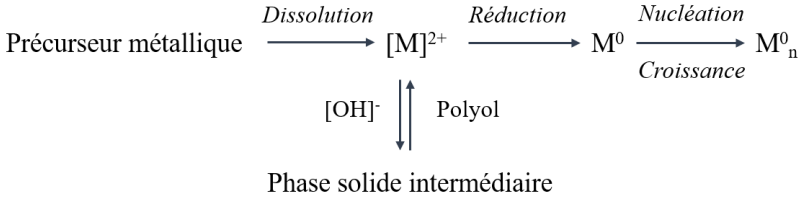


Figure 2-2 : Description générale des étapes constituant la synthèse par voie polyol avec $[M]^{2+}$: cation au degré d'oxydation 2, M^0 : atome métallique et M_n^0 : nanoparticule (issu et modifié de [13])

Dans le cas de l'élaboration de nanobâtonnets de cobalt, le précurseur le plus souvent utilisé est le laurate de cobalt $Co^{II}(C_{11}H_{23}COO)_2$, qui est synthétisé préalablement puis réduit à 175 °C pendant 20 min au sein d'une solution de 1,2-butanediol en présence de NaOH. Un agent nucléant, le chlorure de ruthénium $RuCl_3.xH_2O$, est ajouté au milieu réactionnel au début de la synthèse en faible quantité, généralement selon un rapport atomique Ru/Co égal à 2,5%. Son rôle est de former *in situ* des germes de ruthénium métallique à partir desquels la croissance du cobalt se réalise. L'équation de la réaction s'écrit donc :

$$Co(C_{11}H_{23}COO)_2 + NaOH + \text{1,2-butanediol} + RuCl_3{\cdot}xH_2O \xrightarrow[20\ min]{13°C{\cdot}min^{-1},\ 175°C} \text{Co NRs} \qquad \textbf{(2.1)}$$

L'influence de la basicité du milieu, favorisant la formation de la phase intermédiaire, a été étudiée par Y. Soumare *et al* [13]. Les résultats, représentés sur la Figure 2-3, montrent que des NBs ont été obtenus pour une concentration en soude comprise entre 0,02 M et 0,1 M tandis que des particules

cubiques sont synthétisées pour une concentration supérieure. La morphologie finale des particules est donc liée à la nature de la phase intermédiaire qui dépend de la basicité du milieu.

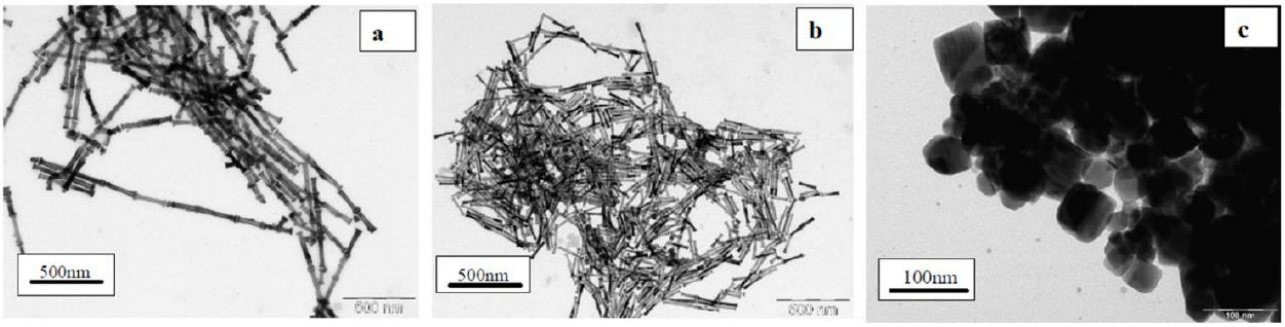


Figure 2-3 : Evolution de la morphologie des NBs en fonction de la basicité : (a) [NaOH] = 0,02 M (L = 220 nm, D = 28 nm), (b) [NaOH] = 0,1 M (L = 126 nm, D = 15 nm) et (c) [NaOH] = 0,2 M (issu de [13])

La synthèse a ensuite été étudiée et optimisée dans le cadre de la thèse d'Evangelia Anagnotopoulou en fixant la basicité à [NaOH] = 0,075 M [14] [15] [16]. L'importance de la nature du chlorure de ruthénium, utilisé comme agent nucléant, sur la forme finale des NBs de cobalt a été mise en évidence. En utilisant 2,5 % de $RuCl_3$ hydraté (réf. Sigma Aldrich 463779), les NBs présentent un diamètre moyen compris entre 16 nm et 25 nm et une longueur moyenne entre 200 nm et 350 nm (Figure 2-4.a). Le rapport d'aspect, *i.e.* le rapport de la longueur d'un NB sur son diamètre, est alors supérieur à 10. En changeant la référence du chlorure de ruthénium hydraté comme agent nucléant (réf. Sigma Aldrich 84050), des NBs plus courts sont obtenus offrant un rapport d'aspect compris entre 7 et 12 (Figure 2-4.b). Enfin, l'utilisation d'un chlorure de ruthénium anhydre entraîne la formation de NBs présentant un rapport d'aspect proche de 3 (Figure 2-4.c). La morphologie des NBs est donc en partie contrôlée par la nature de l'agent nucléant. En fonction de celui-ci, le nombre de germes formés varie fortement et comme la quantité de cobalt à réduire est constante cela modifie la taille finale des particules.

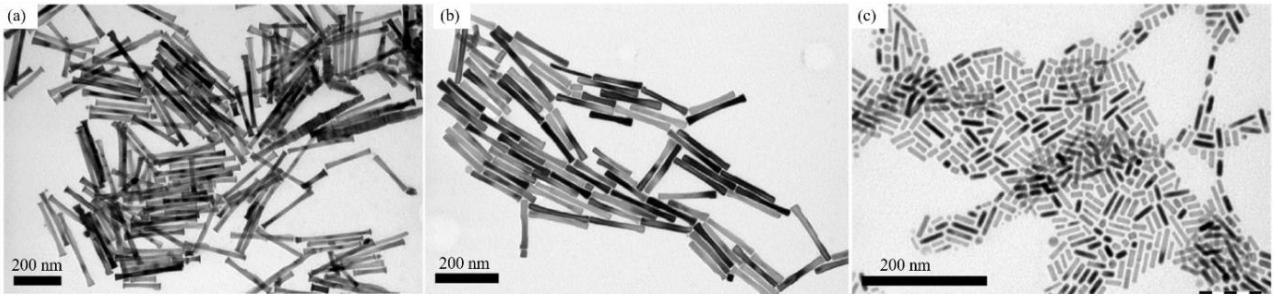


Figure 2-4 : Clichés MET des NBs de Co synthétisés par (a) une montée en température de 8 °C.min^{-1} avec 2,5 % de $RuCl_3$ hydraté (réf. Sigma Aldrich 463779), (b) une montée en température de 8 °C.min^{-1} avec 2,5 % de $RuCl_3$ hydraté (réf. Sigma Aldrich 84050), (c) chauffage micro-ondes avec une montée en température à 50 °C.min^{-1} avec 2,5 % de $RuCl_3$ anhydre (réf Sigma Aldrich 208523)

L'étude de l'influence de la vitesse d'agitation durant la synthèse des NBs a également mis en évidence des modifications importantes de morphologie. La Figure 2-5 présente des NBs synthétisés à une vitesse d'agitation comprise entre 50 et 400 tours par minute. L'augmentation de celle-ci entraîne une décroissance du rapport d'aspect moyen, passant de 17 lorsque la synthèse n'est pas agitée à 2,7 pour une agitation de 400 tours par min. Le diamètre moyen est globalement constant entre 0 et 200 tours par minute, tandis que la longueur diminue fortement. Dans tous les cas les bâtonnets cristallisent avec une structure hexagonale compacte avec l'axe c comme axe de croissance mais le degré de cristallinité le long de l'axe c diminue fortement avec la vitesse d'agitation.

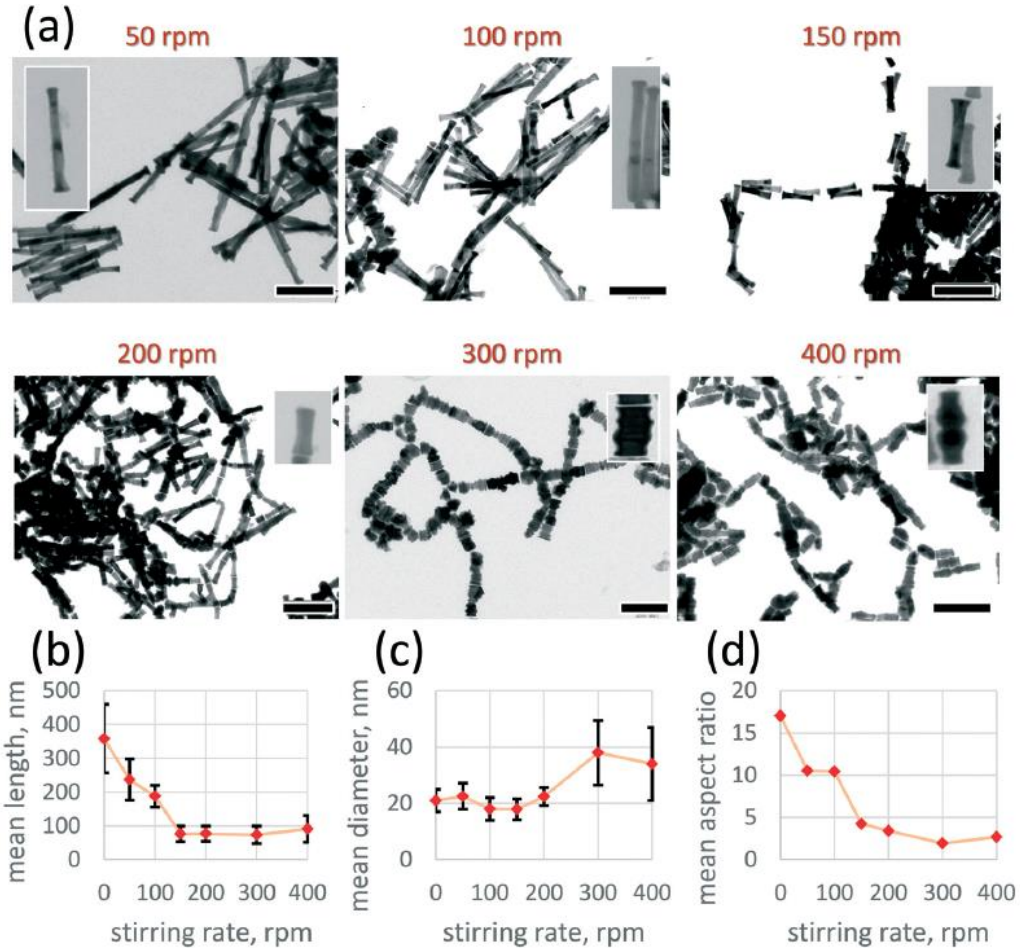


Figure 2-5 : (a) Clichés MET de NBs de Co synthétisés à différentes vitesses d'agitation, (b) Evolution de la longueur moyenne des NBs (c) du diamètre moyen et (d) du rapport d'aspect moyen en fonction de la vitesse d'agitation. La barre d'échelle est égale à 200 nm (tiré de [15])

Enfin, l'influence de la vitesse de montée en température au début de la synthèse a été étudiée notamment grâce à des expériences réalisées avec un chauffage micro-ondes. Des rampes de température très élevées peuvent être obtenues avec ce type de chauffage car les polyols liquides sont des solvants très polaires qui absorbent fortement les micro-ondes. La Figure 2-6 présente les NBs issus de synthèse à base de $RuCl_3$ anhydre pour différentes vitesses de montée en température. La

rampe de montée la plus rapide (150 °C.min^{-1}) entraîne la formation de particules assez monodisperses de faible rapport d'aspect, proche de 3. Au contraire, une faible vitesse de montée en température (8 °C.min^{-1}) conduit à des particules de rapport d'aspect égal 10 ainsi que de nombreuses sphères. Enfin, une vitesse de montée en température modérée (50 °C.min^{-1}) permet d'obtenir des NBs de rapport d'aspect optimal, proche de 10, avec une meilleure monodispersité que dans le cas précédent.

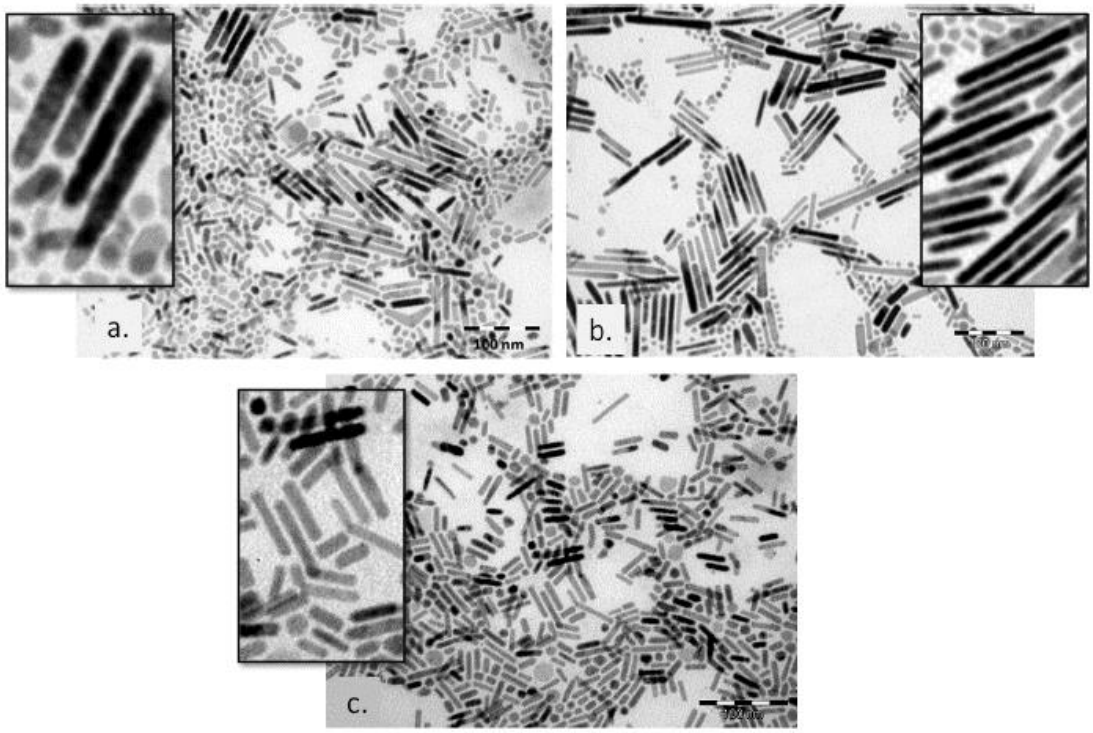


Figure 2-6 : Clichés MET de NBs synthétisés en utilisant du $RuCl_3$ anhydre et à des vitesses de montée en température de (a) 8 °C.min^{-1}, (b) 50 °C.min^{-1}, (c) 150 °C.min^{-1} (tiré de [17])

En conclusion, le procédé polyol est adapté pour obtenir des NBs de Co de diamètre compris entre 10 et 20 nm, dont l'axe de croissance est l'axe cristallographique *c* et présentant une bonne cristallinité. Cet état de l'art a présenté l'influence de nombreux paramètres, cependant d'autres paramètres restent encore à étudier. En effet, nous montrerons par la suite la nécessité de contrôler la nature du précurseur de cobalt pour assurer une bonne reproductibilité de la synthèse. Par ailleurs, nous avons aussi modifié le protocole standard pour réaliser des synthèses à l'abri de l'air et ainsi évite la formation de la couche d'oxyde à la surface des NBs, comme cela était prôné dans le chapitre 1.

I.2 - Synthèse du précurseur : caractérisation et effet sur la synthèse

a. Variation de la nature du précurseur en fonction du temps de séchage

Le précurseur métallique utilisé pour la synthèse des NBs est un laurate de cobalt de formule $Co^{II}(C_{11}H_{23}COO)_2$, synthétisé par un protocole proche de celui décrit par K. A. Atmane *et al* [18]. 160 mmol d'acide laurique (32,4 g) et 160 mmol d'hydroxyde de sodium (6,4 g) sont dissouts dans 375 mL d'eau déionisée (DI) portée à 60 °C pour former le laurate de sodium suivant l'équation :

$$C_{11}H_{23}COOH + NaOH \longrightarrow Na^+C_{11}H_{23}COO^- + H_2O \quad \textbf{(2.2)}$$

Un volume de 75 mL d'une solution aqueuse contenant 80,7 mmol (19,2 g) de chlorure de cobalt hexahydraté, soit un léger excès de Co, est ajouté au laurate de sodium. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement à l'aide d'un *Turrax* à température ambiante durant environ 45 min pour obtenir une phase solide rose de laurate de cobalt surnageant à la surface de la solution aqueuse. L'équation de la réaction s'écrit :

$$2Na^+C_{11}H_{23}COO^- + CoCl_2{,}6H_2O \longrightarrow Co(C_{11}H_{23}COO)_2{,}2H_2O + 2Na^+Cl^- \quad \textbf{(2.3)}$$

Cette phase solide est filtrée et lavée quatre fois à l'eau DI afin d'éliminer le chlorure de cobalt en excès. Le laurate est ensuite séché suivant différents protocoles détaillés dans le Tableau 2-1. Trois composés de natures différentes, notés L1-L2-L3, ont été identifiés selon les conditions de séchage. On peut observer la différence de teinte en fonction du mode de séchage. Le laurate de cobalt L1 offre une couleur rose, L2 se rapproche d'une couleur lavande tandis que L3 présente une couleur bleu-violet (Figure 2-7).

Tableau 2-1 : Laurates de cobalt synthétisés et protocoles de séchage associés

Laurate de cobalt	*Protocole de séchage*
L1	Environ 5h à 50 °C puis 2 jours à température ambiante
L2	Séchage 50/60 °C pendant 24 à 48 h
L3	Séchage une semaine à 50°C en broyant la poudre régulièrement

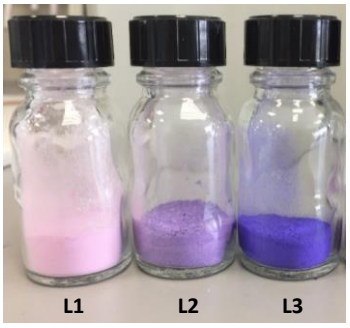


Figure 2-7 : Photographie des trois laurates de cobalt synthétisés

Des analyses thermogravimétriques (ATG) sont mises en œuvre pour connaître le degré d'hydratation de chaque composé et des mesures de diffraction des rayons X (DRX) permettent d'accéder à la nature cristallographique des échantillons.

a.1 - Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques consistent à enregistrer les variations de masse des différents laurates en fonction de la température entre 25 °C et 600 °C sous air. Le laurate L1 présente une perte de masse autour de 100 °C (Figure 2-8.a) qui correspond à la perte de l'eau d'hydratation du composé, contrairement au laurates L2 et L3 qui n'en présente pas (Figure 2-8b). Nous pouvons en conclure que le premier est un laurate de cobalt hydraté de formule $Co(C_{11}H_{23}COO)_2$, xH_2O alors que les deux autres sont des laurates de cobalt anhydre de formule $Co(C_{11}H_{23}COO)_2$.

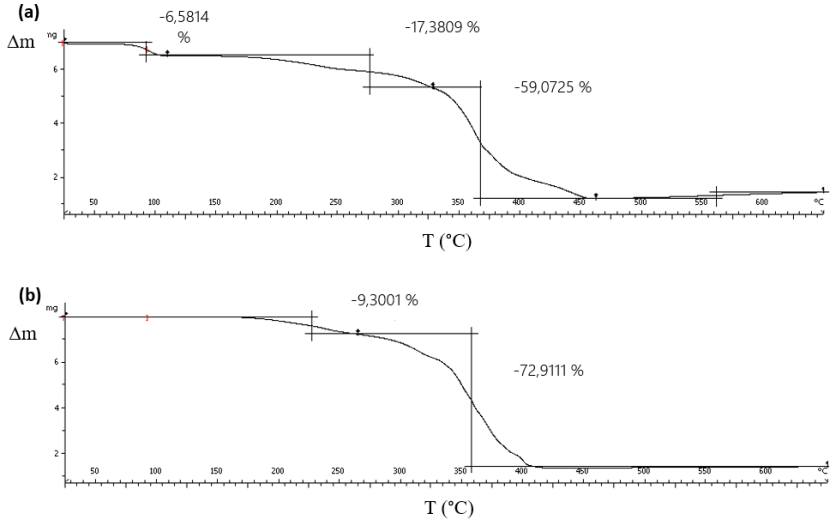


Figure 2-8 : Analyse par ATG (a) d'un laurate de cobalt hydraté et (b) d'un laurate de cobalt anhydre

L'analyse de la perte de masse totale permet de calculer la masse molaire du composé. À 600 °C sous air, le laurate de cobalt est complètement transformé en $CoO_{4/3}$ tandis que le carbone et l'hydrogène sont éliminés sous forme de CO_2 et H_2O selon l'équation bilan suivante :

$$Co(C_{11}H_{23}COO)_2 + 205/6\ O_2 \longrightarrow CoO_{4/3} + 24\ CO_2 + 23\ H_2O \qquad \textbf{(2.4)}$$

La perte de masse relative $\frac{\Delta m}{m}$ enregistrée sur la courbe ATG est reliée à la masse molaire du laurate de cobalt selon la formule suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{M(CoL_2) - M\left(CoO_{4/3}\right)}{M(CoL_2)} \qquad \textbf{(2.5)}$$

avec M la masse molaire de chacun des composés.

Pour un laurate de cobalt anhydre de formule $Co(C_{11}H_{23}COO)_2$ de masse molaire 457 g.mol^{-1} la perte de masse totale attendue est donc $\frac{\Delta m}{m}$ = 82,4 %. Pour un laurate dihydraté de formule $Co(C_{11}H_{23}COO)_2$, 2 H_2O de masse molaire 493 g.mol^{-1}, la perte de masse totale attendue est de $\frac{\Delta m}{m}$ = 83,7 % tandis que la perte des deux molécules d'eau à 100 °C représente une variation de $\frac{\Delta m}{m}$ = 7,3 %.

Les résultats d'ATG sont rassemblés dans le Tableau 2-2. On observe que les pertes de masses expérimentales du laurate L1 sont très proches de celles attendues pour la formule $Co(C_{11}H_{23}COO)_2$,2 H_2O et celles des laurate L2 et L3 très proche de la formule du laurate anhydre.

Tableau 2-2 : Résultats d'ATG des laurates de cobalt synthétisés

Laurate	*Perte de masse*	*Perte de masse*	*Formule proposée*	*Perte totale*
L1	6,6	83,1	$Co(C_{11}H_{23}COO)_2$, 2 H_2O	83,7 %
L2	0	82,9	$Co(C_{11}H_{23}COO)_2$	82,4 %
L3	0	82,2	$Co(C_{11}H_{23}COO)_2$	82,4 %

a.2 - Analyse par DRX

Les diagrammes DRX, enregistrés aux petits angles sont représentés sur la Figure 2-9. Ils montrent que les laurates cristallisent sous forme de phases lamellaires par la mise en évidence d'une série de pics d'intensité décroissante et équidistants indexés comme les réflexions (001), (002), (003). Ceci est la signature d'une phase lamellaire avec un empilement de feuillets selon l'axe c [19]. La valeur du paramètre c calculée comme la moyenne des distances mesurées sur le diagramme est de 37,2 Å pour le laurate L1, 34,9 Å pour le laurate L2 et 29,6 Å pour le laurate L3. Cette contraction de paramètre avec la durée et la température du séchage est attribuée d'abord à la perte des molécules d'eau qui occupent l'espace inter-feuillet (L1→L2) puis à une modification de la configuration des chaines alkyles des groupements laurates (L2→L3).

La structure cristalline du laurate dihydrate L1 établie à partir du diagramme de poudre par Rueff *et al.* [19] est présentée à la Figure 2-9 b. On distingue un double feuillet où les ions cobalt sont coordonnés à une couche de molécules d'eau avec de part et d'autre une double couche d'ions laurate dont les chaines s'étendent perpendiculairement aux feuillets. La structure du laurate L3 a pu être élucidée par Pierre Farger, ingénieur DRX du LPCNO, à partir d'un affinement Rietveld du diagramme de poudre (Figure 2-9.c). Elle est présentée à la Figure 2-9.d. Il s'agit d'un feuillet simple d'ions cobalt coordonnés aux ions laurates. Les molécules d'eau ont disparu en accord avec les

analyses ATG. La contraction du feuillet de cobalt et l'inclinaison des chaines alkyles par rapport au feuillet explique la forte diminution de la distance inter-feuillet du laurate L3 par rapport au laurate L1. La structure du laurate L2 n'a pas pu être déterminée car ce composé est très mal cristallisé et ne présentent pas de pics de diffraction très nets aux grands angles. Le caractère anhydre du composé et la distance inter-feuillet intermédiaire entre les laurates L1 et L3 nous amène à penser que le laurate L2 est constitué de feuillets simples d'ions cobalt coordonnés par des ions laurates adoptant une conformation perpendiculaire aux feuillets. Par la suite nous comparerons la réactivité des deux laurates anhydre L2 et L3. Les caractères amorphe ou cristallin peuvent influer sur les cinétiques de dissolution et de réduction dans les polyols.

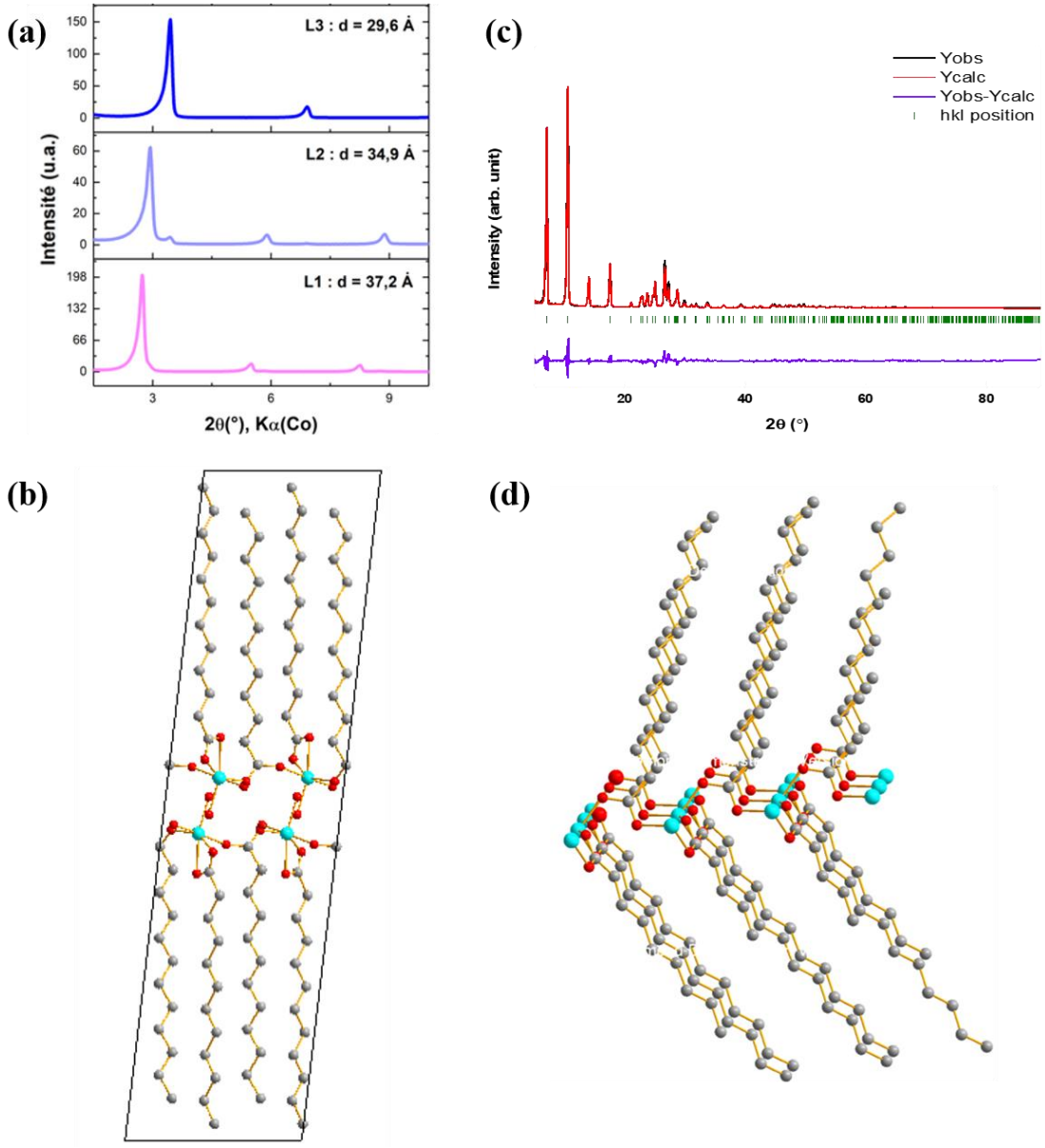


Figure 2-9 : (a) Comparaison du diagramme DRX aux petits angles des laurates de cobalt L1, L2 et L3 ; (b) Modèle structural du laurate L1 d'après [19] ; (c) Diagramme DRX du laurate L3 et affinement Rietveld du diagramme ; (d) Modèle structural du laurate L3 donné par l'affinement Rietveld

b. Influence du type de précurseur sur la forme des nanobâtonnets synthétisés

L'effet de la nature du laurate de cobalt sur la taille et la morphologie des NBs de cobalt est mis en évidence en réalisant des synthèses classiques de NBs avec une rampe de température de 8 °C.min^{-1} en présence de chlorure de ruthénium hydraté. Les images MET des NBs préparés à partir des laurates de cobalt L2 et L3 sont présentées sur la Figure 2-10. Dans le cas de NBs issus du laurate L3, les NBs présentent des extrémités relativement arrondies et ont une longueur moyenne $L_m = 90 \pm 16$ nm et un diamètre moyen $d_m = 14 \pm 1$ nm. Les NBs synthétisés à partir du laurate L2 sont caractérisés par une longueur moyenne $L_m = 255 \pm 52$ nm et un diamètre moyen $d_m = 23 \pm 4$ nm. Nous observons également un aspect légèrement irrégulier accompagné de l'apparition d'extrémités évasées.

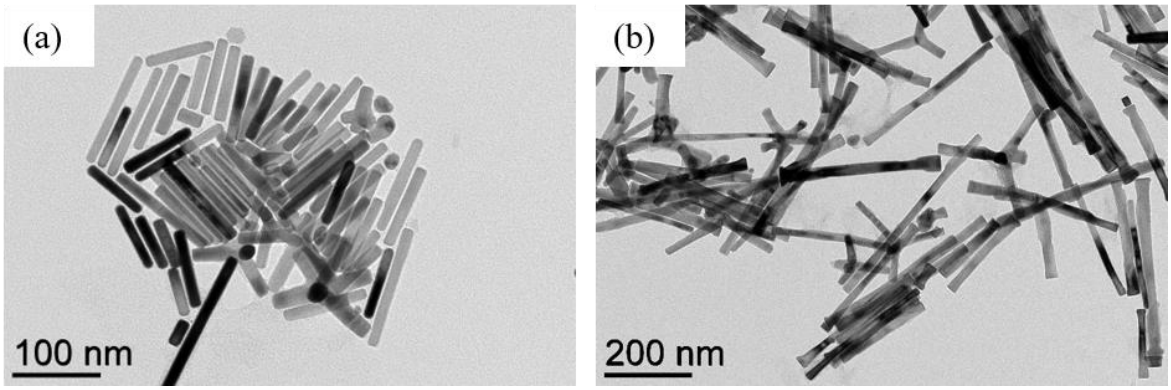


Figure 2-10 : Images MET de NBs synthétisés avec le (a) laurate L3 et (b) le laurate L2

Les diagrammes DRX des NBs préparés à partir des laurates de cobalt L2 et L3 sont reportés sur la Figure 2-11. Ces diagrammes nous confirment que les nanoparticules cristallisent avec une structure hcp.

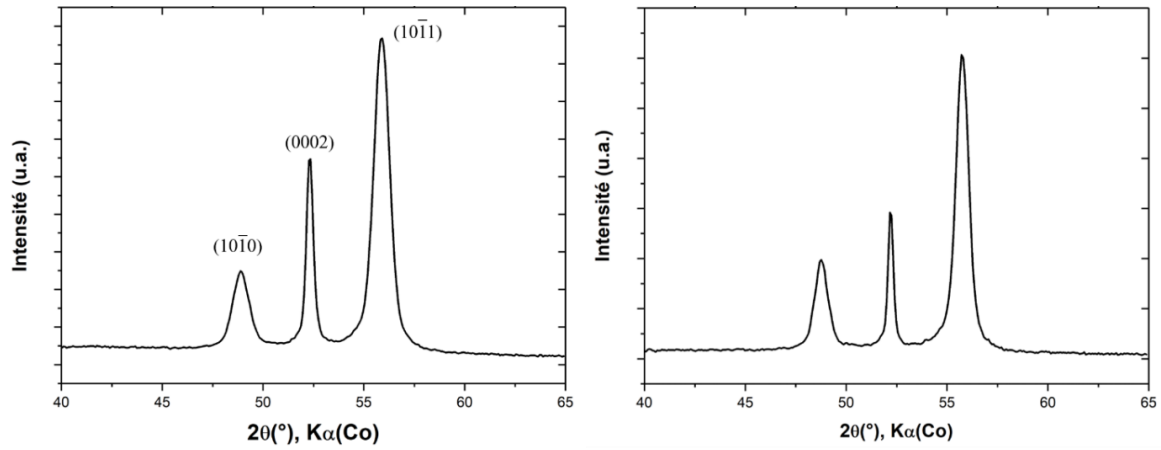


Figure 2-11 : Diagrammes DRX - effet de la nature du laurate de cobalt (a) Synthèse classique avec le laurate de cobalt L3 ; (b) Synthèse classique avec le laurate de cobalt L2

La formule de Scherrer est utilisée pour calculer les longueurs de cohérence cristallographique pour les plans $(10\bar{1}0)$ et (0002) des deux échantillons :

$$L_{(hkil)} = 0{,}94 * \frac{\lambda}{B(2\theta) * \cos(\theta)} \quad \textbf{(2.6)}$$

avec λ la longueur d'onde de la source des rayons X ($\lambda_{Co,K\alpha}$ = 1,789 Å), $B(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction corrigée de l'élargissement instrumental et 2θ l'angle de diffraction des plans $(hkil)$.

Les valeurs $L_{10\text{-}10}$ et L_{0002} sont reportées dans le Tableau 2-3. La cohérence des plans (0002) est plus importante que celle des plans $(10\bar{1}0)$, confirmant que l'axe de croissance des bâtonnets est colinéaire à l'axe cristallographique $\vec{c}$. Les résultats montrent également que les tailles des cristallites $L_{10\text{-}10}$ suivant l'axe $\vec{a}$ sont comparables aux diamètres moyens mesurés en MET, démontrant la bonne cristallinité des NBs suivant cet axe. La faible différence peut être interprétée par la présence d'une fine couche d'oxyde de cobalt autour des NBs (~1 nm). En revanche, la taille des cristallites L_{0002} suivant l'axe $\vec{c}$ est toujours inférieure à la longueur moyenne des bâtonnets mesurée sur les images MET. Cette différence provient de la présence de fautes d'empilement le long de l'axe de croissance. On note que le rapport L_{0002}/L_m est plus élevé pour les NBs préparés à partir du précurseur L3 qui présentent donc une meilleure cristallinité.

Tableau 2-3 : Mesure des dimensions des NBs par imagerie MET et DRX

Bâtonnets	Microscopie électronique		DRX		Comparaison MET/DRX	
	d_m (nm)	L_m (nm)	$L_{10\text{-}10}$ (nm)	L_{0002} (nm)	$L_{10\text{-}10}/d_m$	L_{0002}/L_m
Précurseur L2	23 ± 4	255 ± 52	20	82	87 %	32 %
Précurseur L3	14 ± 1	90 ± 16	12	39	88 %	43 %

I.3 - Synthèses sous argon

Les synthèses étant classiquement réalisées à l'air, une fine couche d'oxyde de cobalt se forme à la surface des NBs sur le Co. Cette couche, représentée sur la Figure 2-12 en bleu foncé, a une épaisseur généralement comprise entre 1,1 nm et 1,9 nm [12]. L'oxyde de cobalt étant un matériau paramagnétique à température ambiante et antiferromagnétique en dessous de sa température de Néel (290 K), sa présence diminue l'aimantation des NBs. Afin de maximiser la teneur en cobalt métallique, et donc le produit énergétique maximum de l'aimant, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de cette couche. C'est pour cette raison que des synthèses ont été effectuées sous atmosphère inerte avec un protocole identique à celui des synthèses réalisées à l'air. Intéressons-nous

dans un premier temps à la morphologie des NBs obtenus, avant d'étudier l'effet d'une atmosphère d'argon sur la teneur en oxyde de cobalt.

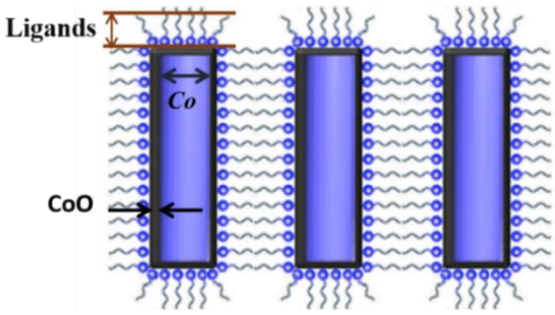


Figure 2-12 : Représentation schématique des NBs constitués d'un cœur de Co métallique entouré par une couche d'oxyde de cobalt CoO et stabilisé par une couche de ligands

Les Figure 2-13.a-b représentent les NBs obtenus après une synthèse respectivement à l'air et sous argon. Nous observons l'apparition d'extrémités légèrement plus évasées dans le cas de la synthèse en atmosphère inerte. La distribution en longueur montre que les NBs synthétisés sous argon présentent une longueur moyenne légèrement plus faible, de 145 ± 36 nm contre 160 ± 30 nm pour la synthèse à l'air. Le diamètre moyen, respectivement de 19 ± 2 nm et de 19 ± 4 nm, est quant à lui égal entre les deux méthodes, avec une dispersion légèrement plus importante à l'air. Nous pouvons en conclure que les deux morphologies obtenues sont très proches, et que la synthèse sous argon n'entraîne pas de modification notable de la forme des NBs.

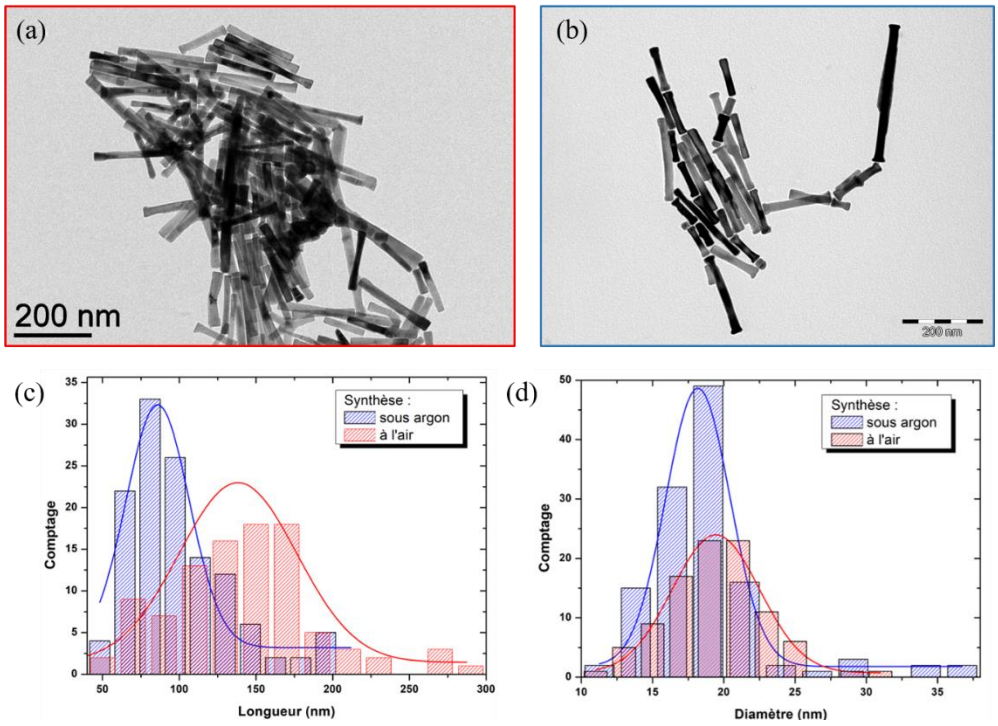


Figure 2-13 : Images MET de NBs (a) synthétisés à l'air et (b) synthétisés sous argon, (c) et (d) Distributions en longueur et en diamètre des NBs obtenus

Dans l'objectif de caractériser la teneur de Co métallique et d'oxyde de Co, des mesures magnétométriques sont effectuées après avoir lavé et séché les NBs sous argon. L'aimantation à saturation est obtenue en réalisant une mesure pour un champ magnétique appliqué de 3 T. Cette valeur est comparée à l'aimantation à saturation du cobalt métallique, égale à 160 emu.g^{-1}, pour obtenir la fraction massique f_m de Co métallique.

$$f_m = \frac{M_s}{M_{s,bulk}} \qquad \textbf{(2.7)}$$

Les courbes de première aimantation sont représentées sur la Figure 2-14.a. Nous observons que les NBs synthétisés sous argon atteignent une aimantation à saturation de 140 emu.g^{-1}, plus importante que celle issue des NBs synthétisés à l'air, égale à 120 emu.g^{-1}. Une fraction massique de Co métallique de 88 % est obtenue en travaillant sous atmosphère inerte, contre 75 % à l'air.

Afin de confirmer que la synthèse sous atmosphère inerte empêche la formation d'une couche de CoO en surface des bâtonnets, un cycle d'hystérésis de l'échantillon a été réalisé successivement à température ambiante et à 5 K après refroidissement sous champ. A basse température, l'oxyde de Co devient antiferromagnétique, et un couplage entre celui-ci et le cœur de Co métallique entraîne un décalage du cycle à basse température, appelé *exchange bias*. Ces deux cycles sont tracés sur la Figure 2-14.b. Nous observons à basse température une augmentation du champ coercitif, de 237 kA.m^{-1} à 343 kA.m^{-1}, mais aucun décalage du cycle d'hystérésis. Ceci démontre que la synthèse effectuée sous argon permet de réaliser des échantillons ne présentant pas de couche d'oxyde de cobalt. Nous pouvons enfin noter que la teneur en Co métallique n'atteint pas 100 % due à la présence des ligands. Cette optimisation sera réalisée durant l'étape de lavages, développée par la suite.

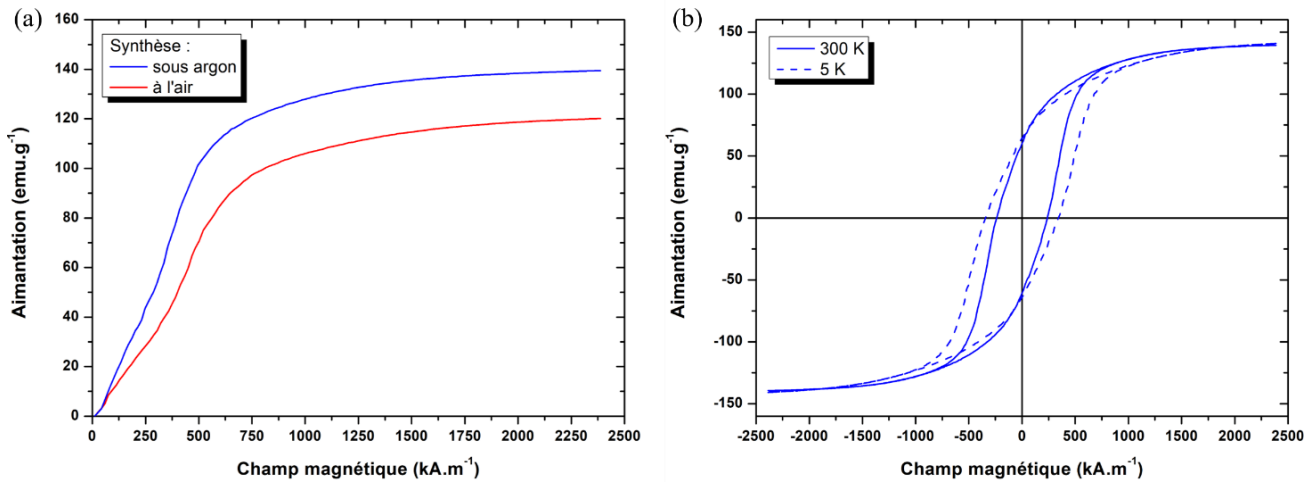


Figure 2-14 : (a) Courbe de première aimantation de poudre composée de NBs synthétisés sous argon et à l'air, (b) Cycle d'aimantation effectué à 300 K et à 5 K après refroidissement sous champ sur une poudre de NBs synthétisés sous argon

I.4 - Reproductibilité des synthèses sous air

L'étude de la reproductibilité de la synthèse des NBs est réalisée en se plaçant dans les conditions optimales afin d'obtenir des NBs de rapport d'aspect compris entre 5 et 10 et aux extrémités arrondies. Pour cela, le précurseur de cobalt L3 est utilisé et la réaction est effectuée avec une rampe de température de 8 °C.min^{-1} en présence de 2,5 % de chlorure de ruthénium hydraté (réf. Sigma Aldrich 84050). Les images MET de NBs obtenus pour quatre synthèses représentées sur la Figure 2-15, et les résultats de morphologie ainsi que de cristallinité, présentés dans le Tableau 2-4 montrent que la synthèse des NBs de cobalt dans ces conditions est une synthèse reproductible que l'on maîtrise. Les tailles de cristallites $L_{10\text{-}10}$ et L_{0002} sont reportées et comparées au diamètre moyen et à la longueur moyenne des particules (Tableau 2-4). Nous observons que dans deux cas le rapport L_{0002}/L_m dépasse 60 %. Cette valeur est supérieure à celles obtenues au cours des travaux précédents (~50%) [14]. Les bâtonnets ainsi préparés présentent donc une très bonne cristallinité.

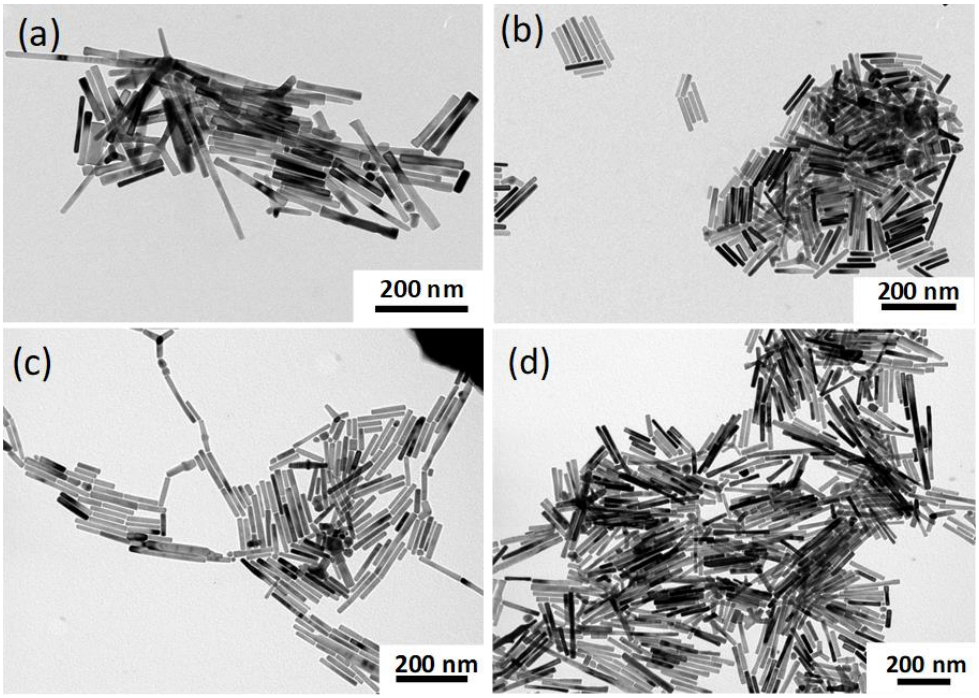


Figure 2-15 : Images MET des NBs de (a) la synthèse 1, (b) la synthèse 2, (c) la synthèse 3 et (d) la synthèse 4

Tableau 2-4 : Caractéristiques structurales des NBs synthétisés dans les mêmes conditions

Bâtonnets	Microscopie électronique		DRX		Comparaison MET/DRX	
	d_m (nm)	L_m (nm)	$L_{10\text{-}10}$ (nm)	L_{0002} (nm)	$L_{10\text{-}10}/d_m$	L_{0002}/L_m
Synthèse 1	17 ± 2	134 ± 33	15	65	93 %	48 %
Synthèse 2	14 ± 1	90 ± 16	12	39	88 %	43 %
Synthèse 3	15 ± 3	84 ± 21	13	51	89 %	61 %
Synthèse 4	17 ± 2	124 ± 29	16	80	94 %	65 %

I.5 - Conclusion sur les synthèses

En conclusion, la synthèse des NBs est maitrisée et certains paramètres influents sont désormais davantage compris. L'effet de la nature du précurseur de laurate de cobalt a été investigué. L'utilisation d'un laurate de cobalt L2 procure des NBs longs, de diamètre important et d'extrémités évasées contre des NBs de longueur plus courte (L_m = 90 ± 16 nm) et de diamètre plus faible (d_m = 14 ± 1 nm) présentant des extrémités rondes dans le cas d'un précurseur de laurate L3. Ce dernier précurseur sera donc utilisé pour maximiser le champ coercitif des NBs. Des synthèses sous argon ont montré l'augmentation de la fraction massique en cobalt métallique. Celle-ci passe d'une valeur de 75 % à 88 %, et permet donc d'augmenter l'aimantation du matériau. Enfin, la reproductibilité de la synthèse a été vérifiée au travers de quatre expériences, et permet d'obtenir des NBs de rapport d'aspect proche de 7.

II. Alignement de nanobâtonnets de cobalt

La synthèse des NBs étant désormais maîtrisée et reproductible, l'assemblage des particules en vue d'obtenir une couche magnétique dense est étudié. Dans l'objectif de maximiser l'anisotropie du matériau, l'aimant permanent est obtenu via l'alignement sous un champ magnétique externe des axes de croissance des NBs qui sont aussi les axes de facile aimantation. Le protocole d'alignement ainsi que les moyens de caractérisation mis en place seront détaillés dans un premier temps, avant de s'intéresser à l'optimisation des alignements.

II.1 - Protocole d'alignement classique

Après avoir été synthétisés, les NBs sont obtenus dans la solution mère de 1,2-butanediol à une concentration de 0,08 M. Un volume de 5 mL de cette suspension colloïdale est prélevé, puis dispersé avec 10 mL d'éthanol absolu par agitation dans un bain à ultrasons pour éliminer le polyol en excès. Les particules sont ensuite attirées à travers la paroi du flacon en approchant un aimant ce qui permet de retirer le surnageant. Les ligands restants, de longues chaînes de carboxylates entourant les NBs, sont ensuite éliminés par un lavage au chloroforme selon le même protocole. Chaque lavage est effectué classiquement à deux reprises. Enfin, les NBs sont dispersés au sein d'une solution de 300 µL de chloroforme (correspondant à une concentration d'environ 1,30 M), puis agités au sein du bain à ultrasons durant environ 5 min.

Un substrat de Si, parfaitement plan, de dimensions 4x4 mm², est placé au fond d'un moule. Trois moules différents ont été fabriqués, représentés sur la Figure 2-16, et présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Un moule en verre issu d'un pilulier sectionné de diamètre 1,4 cm

est facile à mettre en place, mais présente une perte de matière importante, d'environ 90 %, due aux faibles dimensions de la puce de Si comparées à la surface du fond du moule. Deux autres moules en téflon ont également été usinés. Le premier d'entre eux présente des ouvertures de longueur 4 cm et de largeur 5 mm, dans lesquelles un grand nombre de puces peuvent être placées, tandis que le deuxième moule en téflon offre une ouverture de longueur 10 mm et de largeur 4 mm dans laquelle peuvent être placées deux puces. Ces moules évitent la perte de matière car l'ensemble des particules se déposent sur les puces de Si, mais la couche magnétique obtenue est davantage sensible aux effets de surface des parois du moule durant l'évaporation du solvant.

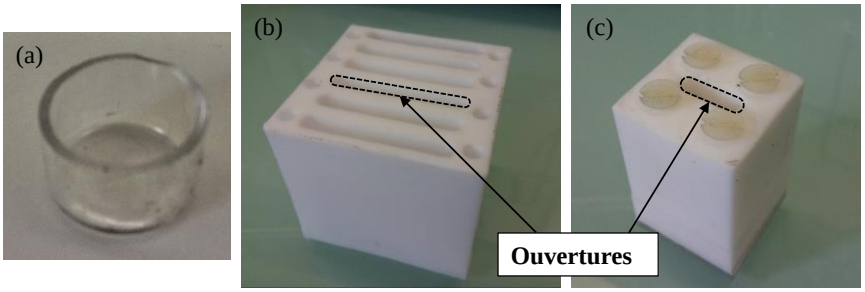


Figure 2-16 : Photographie des moules (a) en verre, (b) en téflon à larges ouvertures et (c) en téflon à faible ouverture

L'ensemble est introduit dans un électroaimant pouvant générer un champ magnétique compris entre 0 T et 1 T dans un gap utile d'environ 7 cm, représenté sur la Figure 2-17.a. La suspension colloïdale est déposée à champ magnétique nul au sein du moule. Un champ magnétique de 1 T est alors appliqué, alignant les particules dans la direction du champ. Suite à l'évaporation complète du solvant, effectuée en une durée d'environ 1h, une assemblée compacte de particules est obtenue sur la puce de Si (Figure 2-17.b). Le champ magnétique est alors coupé afin de récupérer l'échantillon.

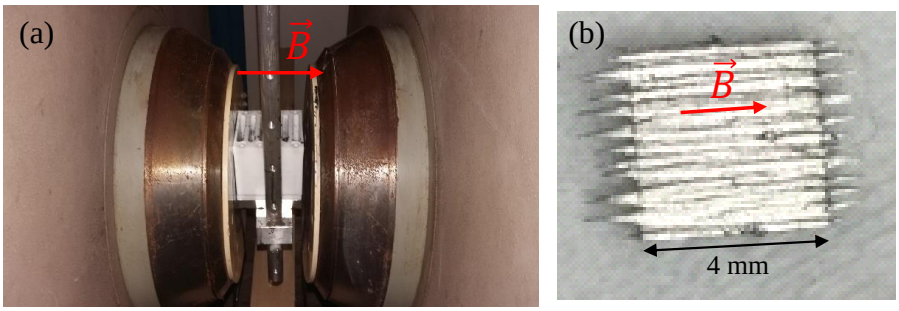


Figure 2-17 : Photographie (a) d'un moule placé au sein d'un électroaimant générant une induction magnétique $\vec{B}$ et (b) d'un alignement obtenu dans la direction du champ magnétique appliqué sur une puce de Si

Cet alignement, déposé pleine plaque sur le substrat de silicium, sera caractérisé par diffraction de rayons X et par magnétométrie. Un fragment de cet échantillon sera ensuite récupéré, sous forme d'une aiguille, à l'aide d'une pince afin de caractériser le champ magnétique rayonné par le matériau.

II.2 - Caractérisations de la texture des alignements

Avant d'optimiser le protocole d'alignement des NBs, un moyen de caractérisation spécifique doit être mis en place afin de connaître la distribution angulaire des NBs par rapport à la direction du champ magnétique appliqué. Les NBs étant cristallins, leur orientation peut être déterminée en sondant l'orientation des plans cristallins qui les constituent. Pour cela, une mesure par DRX en configuration θ-θ donne une première indication de l'orientation des plans, mais nous allons mettre en évidence ses limites ainsi que la nécessité de réaliser une caractérisation plus poussée en mode texture.

a. Diffractogramme DRX en configuration θ-θ

a.1 - Rappels cristallographiques

Chaque NB est constitué d'un réseau hexagonal compact (hcp) de cobalt présentant peu de défauts. La maille hexagonale est définie par deux vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ égaux en norme (2,5031 Å), et par un vecteur $\vec{c}$ de longueur différente (4,0605 Å). Les angles α et β, respectivement entre les vecteurs $\vec{b}$ et $\vec{c}$, et $\vec{c}$ et $\vec{a}$, valent 90° tandis que l'angle γ, défini entre $\vec{a}$ et $\vec{b}$, vaut 120°. Dans le système hexagonal il est d'usage de définir les plans cristallographiques par quatre indices de Miller $(hkil)$ tels que $i = -(h + k)$ ce qui permet de rendre compte de l'équivalence, pour des raisons de symétrie, des plans $(10\bar{1}0)$, $(01\bar{1}0)$ et $(0\bar{1}10)$ par permutation des trois premiers indices.

Les vecteurs $\overrightarrow{a^*}$ et $\overrightarrow{c^*}$ du réseau réciproque sont définis par :

$$\overrightarrow{a^*} = \frac{1}{\vec{a}.(\vec{b}.\vec{c})}\vec{b} \wedge \vec{c} \qquad \textbf{(2.8)}$$

$$\overrightarrow{c^*} = \frac{1}{\vec{a}.(\vec{b}.\vec{c})}\vec{a} \wedge \vec{b} \qquad \textbf{(2.9)}$$

Ces vecteurs sont représentés à la Figure 2-18 pour le système hexagonal. Chaque plan du réseau direct $(hkil)$ est défini par un vecteur du réseau réciproque $\overrightarrow{N^*_{hkl}} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$ qui lui est perpendiculaire. Comme représenté sur la Figure 2-18, le vecteur $\overrightarrow{a^*}$ est perpendiculaire au plan $(10\bar{1}0)$ tandis que les vecteurs $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ aux plans $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}\bar{1})$.

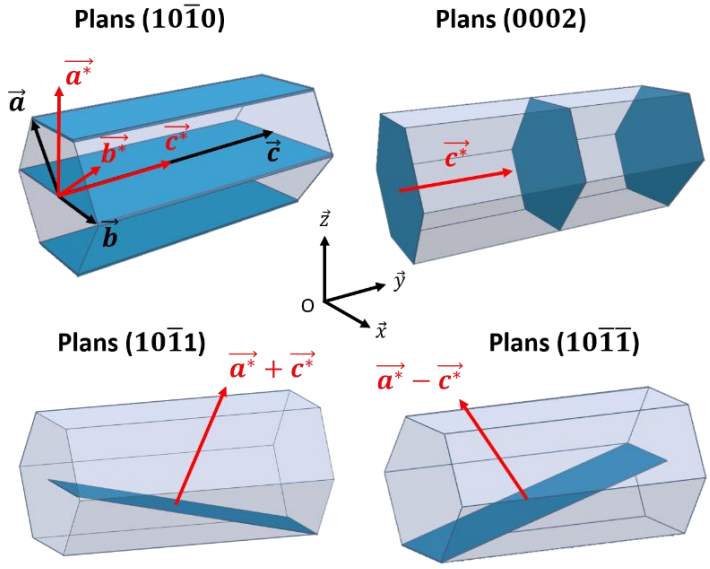


Figure 2-18 : Représentation schématique de plans issus des quatre familles de plan d'un réseau hcp

Dans la mesure de diffraction en configuration θ-θ le repère (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$) est défini de manière à ce que le substrat de silicium, sur lequel les NBs sont déposés, repose dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$) avec l'axe $\vec{y}$ correspondant à la direction du champ magnétique appliqué lors de l'alignement. Le faisceau de rayons X fait un angle θ avec le plan du substrat (Figure 2-19). Un plan ($hkil$) est en condition de diffraction si le vecteur correspondant du réseau réciproque coïncide avec le vecteur de diffusion. En configuration θ-θ ce dernier est orienté selon $\vec{z}$.

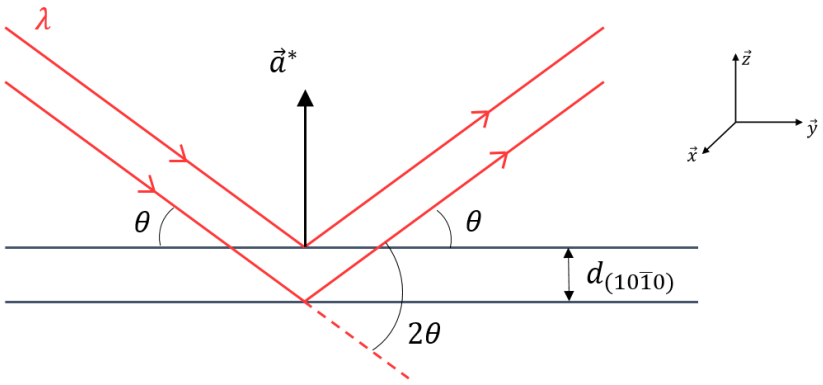


Figure 2-19 : Représentation schématique de la condition de Bragg

La diffraction des rayons X en configuration θ-θ permet de sonder les familles de plans (10$\bar{1}$0), (0002) et (10$\bar{1}$1) représentés sur la Figure 2-18. L'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ défini par l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Un signal est enregistré par le détecteur lorsque la condition de Bragg, donnée par l'équation (2.10) est vérifiée :

$$2d.\sin\theta = n.\lambda \qquad \textbf{(2.10)}$$

avec n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau, d la distance inter-plans de l'échantillon et θ la moitié de la déviation. On notera que la réflexion (0001) est éteinte en diffraction des rayons X. Les plans (0001) sont donc sondés par la réflexion au deuxième ordre (0002).

Les études antérieures du paragraphe I.2 - b montrent que l'axe $\vec{c}$ du réseau est parallèle à l'axe de croissance des NBs. L'expérience d'alignement consiste à forcer les bâtonnets à se trouver dans l'orientation où $\vec{c}$ est parallèle à $\vec{y}$. Le diffractogramme d'un alignement de NBs réalisé pour un angle 2θ variant de 40° et 65° est représenté sur la Figure 2-20. Un pic intense apparaît à 48,87° correspondant à la réflexion $(10\bar{1}0)$, indiquant qu'une forte proportion de NBs est disposée de manière à ce que les plans $(10\bar{1}0)$ soient en condition de diffraction c'est-à-dire avec l'axe $\vec{c}$ dans le plan du substrat. Un pic de faible intensité apparaît à 55,85° correspondant à la réflexion $(10\bar{1}1)$ et met en évidence qu'un faible nombre de NBs sont inclinés d'un angle de 28,07° entre l'axe $\vec{c}$ et le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$). Enfin, la réflexion (0002) à 52,27° est d'intensité très faible, démontrant que très peu de NBs sont disposés avec l'axe $\vec{c}$ perpendiculaire au plan du substrat. Chaque pic de diffraction a été ajusté à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt. La qualité de l'alignement est évaluée en mesurant le rapport des aires I(0002)/$(10\bar{1}0)$ et I$(10\bar{1}1)$/$(10\bar{1}0)$ et en les comparant aux valeurs attendues si la poudre de cobalt était orientée de façon parfaitement aléatoire. Ces rapports valent respectivement 0,035 et 0,39 pour l'alignement de la Figure 2-20 et sont faibles devant les valeurs de 3 et 5 correspondant aux rapports d'aires d'une poudre de cobalt isotrope issus de la fiche cristallographique jcpds 00-005-0727 [20].

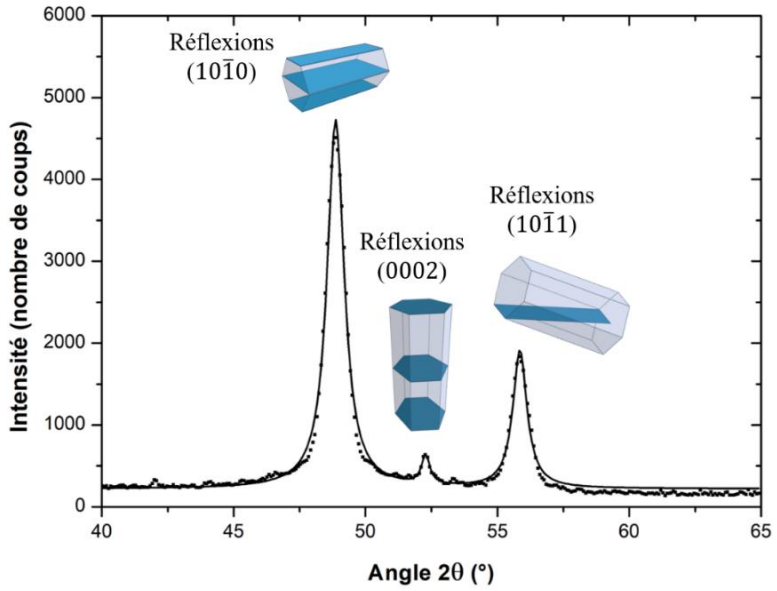


Figure 2-20 : Diffractogramme de DRX d'un alignement typique de NBs de Co et orientations cristallographiques associées à chaque pic de diffraction

a.2 - Influence du nombre de lavages au chloroforme sur l'alignement

Le nombre de lavages au chloroforme nécessaires pour diminuer la quantité de ligands et permettre un alignement de qualité est tout d'abord étudié. Pour cela, les particules sont lavées à deux reprises à l'éthanol absolu, puis entre une et huit fois au chloroforme avant d'être alignées. Le diffractogramme de DRX, présenté sur la Figure 2-21, montre qu'un lavage unique au chloroforme présente des rapports d'aires $I(0002)/I(10\bar{1}0)$ et $I(10\bar{1}1)/I(10\bar{1}0)$ égaux à 0,14 et 0,70, respectivement. Ce résultat signifie qu'un nombre important de NBs sont disposés verticalement et à 28,07° par rapport au plan horizontal. Ceci peut s'expliquer par une présence importante de matière organique autour des particules, bloquant leur mouvement dans le solvant durant l'application du champ magnétique qui vise à les aligner. En augmentant le nombre de lavages au chloroforme à deux, nous observons une forte diminution des rapports d'aire (Tableau 2-5), signifiant qu'un meilleur alignement des NBs est obtenu. La proportion de particules désorganisées augmente ensuite légèrement en passant à un nombre de lavages à 4 et à 8. Ceci peut s'expliquer par l'élimination importante des ligands de surface, entraînant une déstabilisation des NBs et une agrégation importante des particules, empêchant ainsi leur alignement sous champ magnétique.

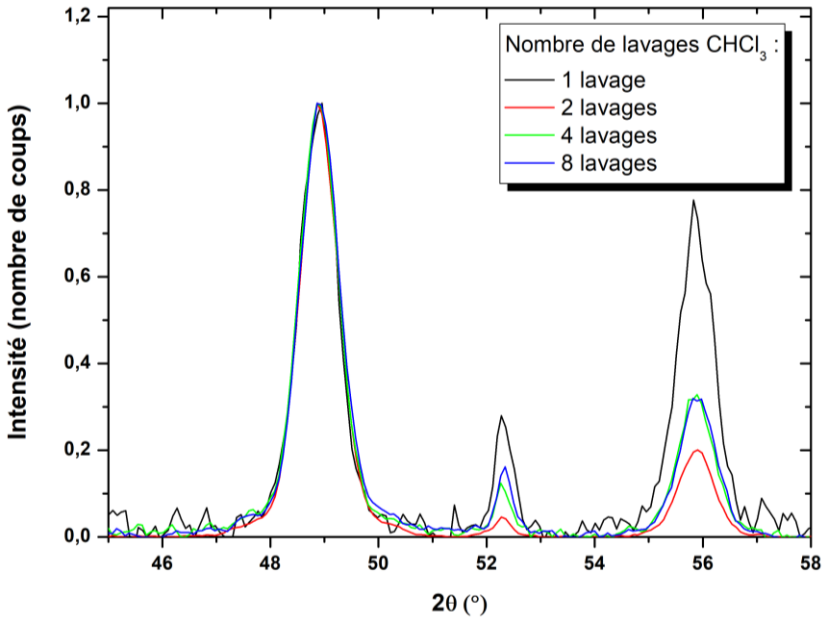


Figure 2-21 : Diffractogrammes de DRX obtenus après alignement de NBs de Co ayant subis de 1 à 8 lavages au chloroforme

Tableau 2-5 : Récapitulatif du rapport d'aires entre les pics (0002) et (10$\bar{1}$0) ainsi qu'entre les pics (10$\bar{1}$1) et (10$\bar{1}$0)

Nombre de lavages $CHCl_3$	1	2	4	8
$I(0002)/I(10\bar{1}0)$	0,14	0,03	0,05	0,07
$I(10\bar{1}1)/I(10\bar{1}0)$	0,70	0,24	0,28	0,25

En conclusion, deux lavages à l'éthanol suivis de deux lavages au chloroforme permettent d'obtenir le meilleur résultat d'alignement entre les NBs.

b. Analyse de la texture par diffraction des rayons X

b.1 - Limites de la mesure en configuration θ-θ pour une orientation fixe

La mesure en configuration θ-θ avec l'échantillon fixe dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$) sonde l'ensemble des plans cristallographiques en condition de diffraction c'est-à-dire dans une orientation parallèle au plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$). Toutefois, ce mode ne donne aucune information sur l'ensemble des plans orientés suivant d'autres directions. Ainsi, la désorientation des bâtonnets n'est pas complètement caractérisée dans cette mesure. Pour pallier ce manque, la diffraction des rayons X en mode texture offre la possibilité de sonder l'ensemble des plans en différentes orientations. Pour cela, le porte-échantillon réalise des rotations successives autour de deux axes Y et Z. Ce mode permet de réaliser une cartographie de l'espace réciproque et ainsi de caractériser la distribution angulaire des NBs dans les trois directions de l'espace en reconstituant pour chaque pic de diffraction la figure de pôle associée.

b.2 - Principe de la mesure de texture par DRX

Le principe de la mesure par DRX en mode texture est représenté schématiquement sur la Figure 2-22. L'échantillon, constitué d'un alignement de NBs, est positionné de manière à ce que l'axe $\vec{y}$ corresponde à la direction du champ magnétique appliqué lors de l'alignement. L'angle θ est tout d'abord fixé au pic de diffraction des plans $(10\bar{1}0)$, c'est-à-dire à 2θ = 48,87°. L'intensité de cette réflexion est enregistrée pour tous les angles Φ entre 0 et 359° par rotation autour de l'axe $\vec{z}$ par pas de 1°. A l'issu d'un tour complet, l'échantillon pivote d'un angle χ = 1° autour de l'axe $\vec{y}$. L'ensemble des mesures est à nouveau réalisé par rotations successives de Φ compris entre 0 et 359° autour de l'axe $\vec{z}$. Ces étapes répétées pour χ variant entre 0 et 90° permettent alors de reconstituer la figure de pôle des plans $(10\bar{1}0)$, c'est-à-dire de représenter en projection azimutale l'ensemble des

intensités obtenues dans un graphique circulaire dans lequel figurent les angles χ et Φ. La mesure est ensuite effectuée de manière similaire pour la réflexion $(10\bar{1}1)$ à l'angle 2θ = 55,85°.

Une limite de la méthode est qu'une augmentation de la valeur en χ entraîne une diminution de l'intensité du faisceau diffracté car la surface sondée est plus faible. Ici, l'ensemble des mesures est réalisé sans prendre en compte cette décroissance d'intensité, qui devient importante pour des angles χ supérieurs à 60°.

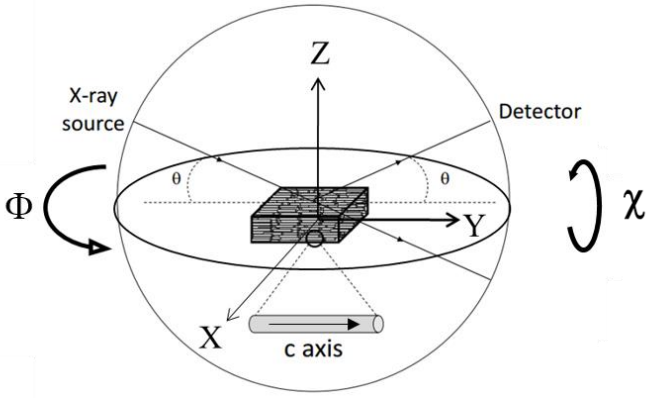


Figure 2-22 : Représentation schématique du principe de la mesure DRX en mode texture : l'échantillon réalise des rotations d'un angle Φ autour de l'axe $\vec{z}$ (0-359°) puis d'un angle χ autour de l'axe $\vec{y}$ (0-90°)

Dans le cas idéal où tous les bâtonnets sont orientés selon $\vec{y}$ et posés sur une face $(10\bar{1}0)$, le vecteur $\overrightarrow{c^*}$ est parallèle à $\vec{y}$ et le vecteur $\overrightarrow{a^*}$ est parallèle à $\vec{z}$ (Figure 2-23). La figure de pôle $(10\bar{1}0)$ va alors consister en une tâche unique en Φ = 0 et χ = 0. Dans cette situation les vecteurs $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ se trouvent dans le plan (O, $\vec{y}$, $\vec{z}$) et font respectivement un angle de ± 28,07° avec l'axe $\vec{z}$. La variation de l'angle Φ entre 0 et 359° et de l'angle χ entre 0 et 90° permet d'amener les vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ de tous les bâtonnets en condition de diffraction. La figure de pôle $(10\bar{1}1)$ est alors constituée de deux taches symétriques en χ = 28,07° et Φ = 90 et 270° (Figure 2-24).

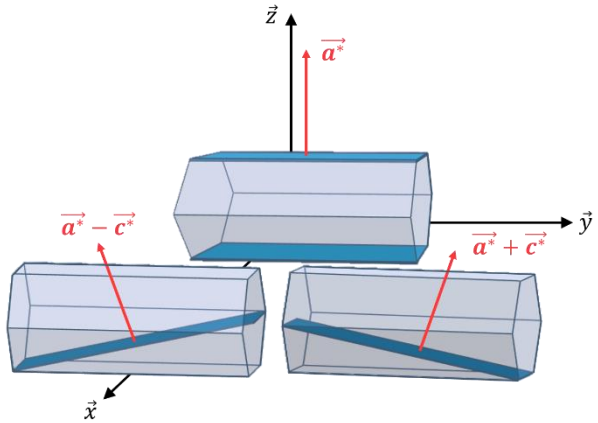


Figure 2-23 : Représentation schématique des vecteurs du réseau réciproque $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ issus de NBs alignés dans la direction $\vec{y}$

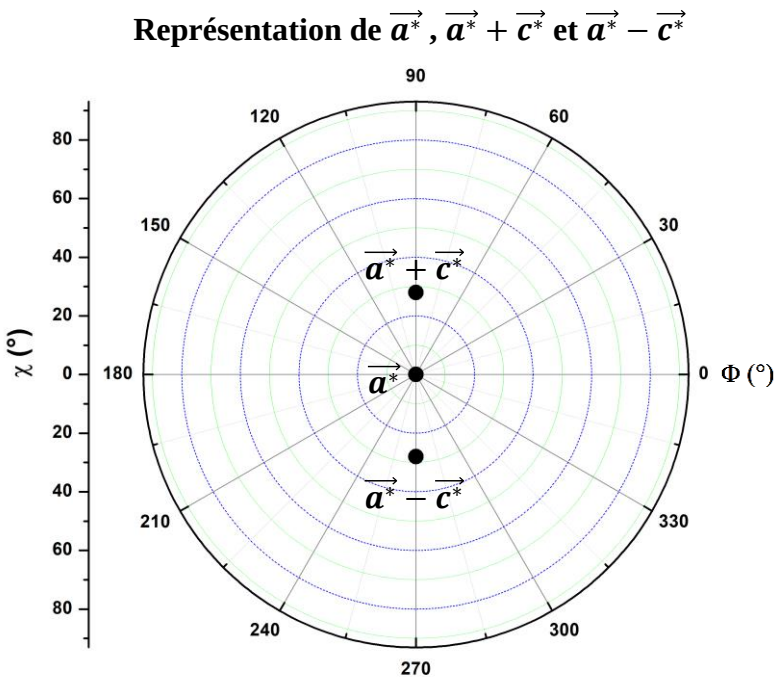


Figure 2-24 : Projection azimutale des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*}+\overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*}-\overrightarrow{c^*}$ d'un NB orienté tel que $\overrightarrow{c^*} \parallel \vec{y}$ et $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$

b.3 - Effet d'une distribution angulaire sur la projection azimutale

Afin de comprendre l'effet d'une distribution angulaire des bâtonnets sur les projections azimutales des plans $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$, des calculs théoriques sont tout d'abord présentés. Ils vont nous permettre d'analyser les figures de pôles pour distinguer les distributions angulaires des bâtonnets dans le plan d'alignement et hors du plan d'alignement.

Définissons trois repères cartésiens, représentés sur la Figure 2-25, initialement alignés avec le repère (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$), pouvant chacun réaliser une rotation autour d'un seul de leur axe. Dans le cas idéal, l'axe $\vec{c}$ du bâtonnet est aligné avec l'axe $\vec{y}$. Le repère (O, $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_1}$, $\overrightarrow{z_1}$) est obtenu en réalisant une rotation autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$ d'un angle α défini entre le vecteur $\overrightarrow{c^*}$ et l'axe $\vec{y}$. Cet angle va nous permettre de caractériser la désorientation hors plan d'un NB. Le repère (O, $\overrightarrow{x_2}$, $\overrightarrow{y_2}$, $\overrightarrow{z_2}$) est obtenu en réalisant une rotation d'un angle β autour de son axe $\overrightarrow{y_2}$, défini entre le vecteur $\overrightarrow{a^*}$ et l'axe $\vec{z}$. Cet angle va nous permettre de caractériser la répartition des bâtonnets autour de leur axe $\vec{c}$. Enfin, le repère (O, $\overrightarrow{x_3}$, $\overrightarrow{y_3}$, $\overrightarrow{z_3}$) est obtenu en réalisant une rotation d'un angle γ autour de son axe $\overrightarrow{z_3}$, défini entre le vecteur $\overrightarrow{c^*}$ et l'axe $\vec{y}$. Cet angle va nous permettre de caractériser la désorientation dans le plan du substrat.

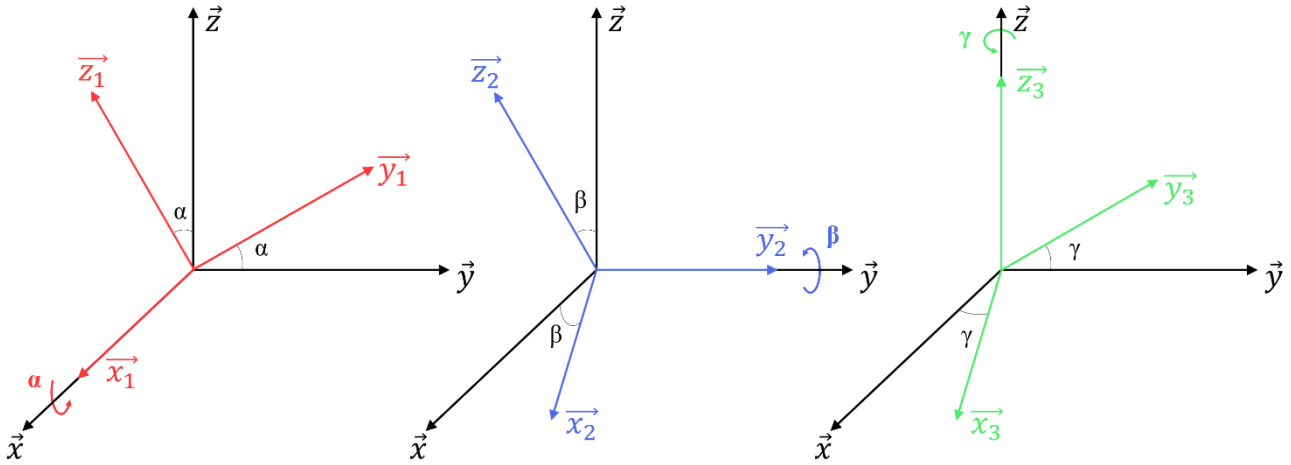


Figure 2-25 : Représentation des repères cartésiens utilisés pour représenter les rotations dans les trois directions de l'espace. Chaque repère (O, $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_1}$, $\overrightarrow{z_1}$), (O, $\overrightarrow{x_2}$, $\overrightarrow{y_2}$, $\overrightarrow{z_2}$) et (O, $\overrightarrow{x_3}$, $\overrightarrow{y_3}$, $\overrightarrow{z_3}$) peut réaliser une rotation respectivement autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_2}$ et $\overrightarrow{z_3}$ d'un angle α, β et γ

Le système de coordonnées sphériques (ρ, φ, θ), représenté sur la Figure 2-26, permet ensuite de déterminer la position des vecteurs du réseau réciproque suite à ces rotations. L'origine O est similaire à celle du système cartésien. La norme ρ est définie par la norme des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$. L'angle φ désigne l'angle entre ces vecteurs et l'axe $\vec{z}$, de valeurs comprises entre 0 et π. L'angle θ est défini comme l'angle entre la projection des vecteurs du réseau réciproque dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$) et l'axe $\vec{x}$, de valeurs comprises entre 0 et 2π, par rotation autour de l'axe $\vec{z}$.

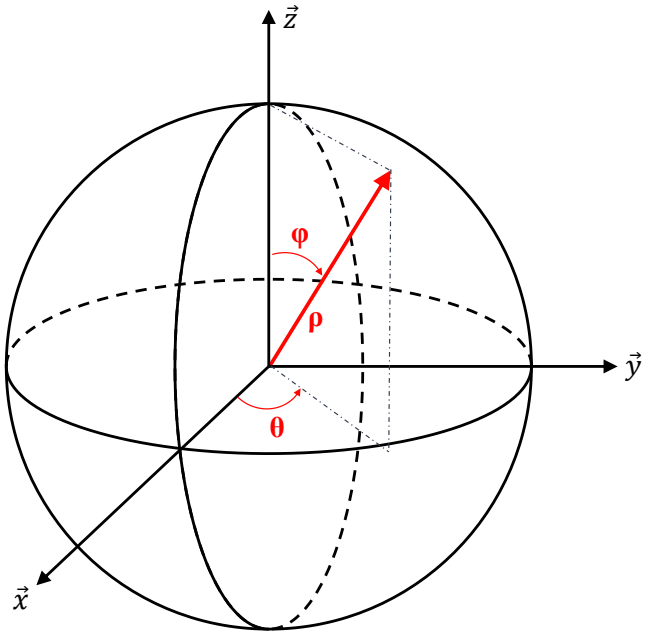


Figure 2-26 : Système de coordonnées sphériques utilisé pour repérer un vecteur du réseau réciproque

Le système de coordonnées angulaires (χ, Φ) est enfin utilisé pour réaliser une projection azimutale de la figure de pôle des réflexions associées. Ils correspondent aux angles à appliquer à l'échantillon pour amener les vecteurs du réseau réciproque en condition de diffraction. Ce système est défini par rapport au repère sphérique de la façon suivante :

Si la projection du vecteur dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$) a une coordonnée y > 0 :

$$\begin{cases} \chi = \varphi \\ \Phi = \pi - \theta \end{cases} \quad \textbf{(2.11)}$$

Si la projection du vecteur dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$) a une coordonnée y < 0 :

$$\begin{cases} \chi = \varphi \\ \Phi = 3\pi - \theta \end{cases} \quad \textbf{(2.12)}$$

Enfin, notons que la figure de pôle est symétrique par rapport à l'inversion. L'ensemble des directions des vecteurs du réseau réciproque pointant vers l'hémisphère sud est donc également obtenu dans l'hémisphère nord. Cela permet de restreindre les valeurs de φ à l'intervalle 0 - π/2.

- Cas d'une distribution d'orientation par rotation d'angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$

Intéressons-nous à la situation où les NBs subissent une rotation d'un angle β autour de leur axe $\vec{c}$. Celle-ci est illustrée sur la Figure 2-27.

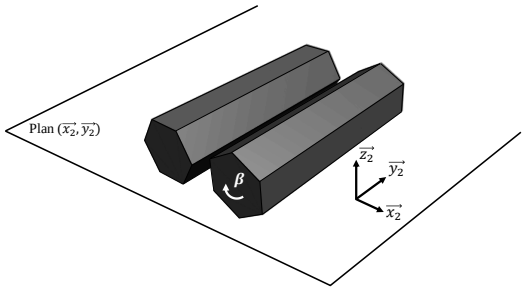


Figure 2-27 : Représentation schématique de deux NBs, l'un d'eux réalisant une rotation d'un angle $\boldsymbol{\beta}$ autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$

Dans le repère cartésien (O, $\overrightarrow{x_2}$, $\overrightarrow{y_2}$, $\overrightarrow{z_2}$), la rotation d'un vecteur quelconque d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$ s'exprime par :

$$R_{y_2}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.13)}$$

Pour remonter à l'effet de cette distribution angulaire sur les figures de pôle, les coordonnées des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ nécessitent d'être déterminées dans le repère de coordonnées sphériques (O, ρ, φ, θ) puis transformées dans le repère de coordonnées azimutales (χ, Φ). Les

vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*}+\overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*}-\overrightarrow{c^*}$ ayant subi la rotation d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$ s'expriment en coordonnées (χ, Φ) par :

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\beta, \pi - \text{acos}\left(\frac{\sin\beta}{|\sin\beta|}\right)\right] \quad \textbf{(2.14)}$$

$$\overrightarrow{a^*}+\overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.\cos(\beta)}{\sqrt{a^{*2}+c^{*2}}}\right), \pi - \text{acos}\left(\frac{a^*.\sin(\beta)}{\sqrt{a^{*2}sin^2(\beta)+c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(2.15)}$$

$$\overrightarrow{a^*}-\overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.\cos(\beta)}{\sqrt{a^{*2}+c^{*2}}}\right), \pi + \text{acos}\left(\frac{a^*.\sin(\beta)}{\sqrt{a^{*2}sin^2(\beta)+c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(2.16)}$$

Les directions de ces vecteurs sont tracées en projection azimutale sur la Figure 2-28 pour toutes les rotations de β comprises entre -90° et 90° par pas de 10°. Nous pouvons remarquer que la direction $\overrightarrow{a^*}$ prend toutes les valeurs de χ entre 0 et 90° pour Φ = 0° et Φ = 180°. Pour un NB, la valeur de χ mesurée sur la figure de pôle indique donc l'angle de rotation β autour de l'axe $\vec{y}$. La représentation du vecteur $\overrightarrow{a^*}+\overrightarrow{c^*}$ obtenue après une rotation d'un angle β autour de $\vec{y}$ compris entre -90° et 90° aboutit à une répartition des points sur une courbe qui joint les points définis par les coordonnées (χ = 90°, Φ = 28,07°) et (χ = 90°, Φ = 151,93°) en passant par le point (χ = 28,07°, Φ = 90°), et sa courbe symétrique par rapport à l'axe $\vec{y}$ pour $\overrightarrow{a^*}-\overrightarrow{c^*}$. La technique d'alignement utilisée ne nous permet pas d'espérer privilégier une orientation β par rapport à une autre. Par conséquent, nous étudierons toujours par la suite la convolution d'une désorientation des NBs avec une rotation selon β.

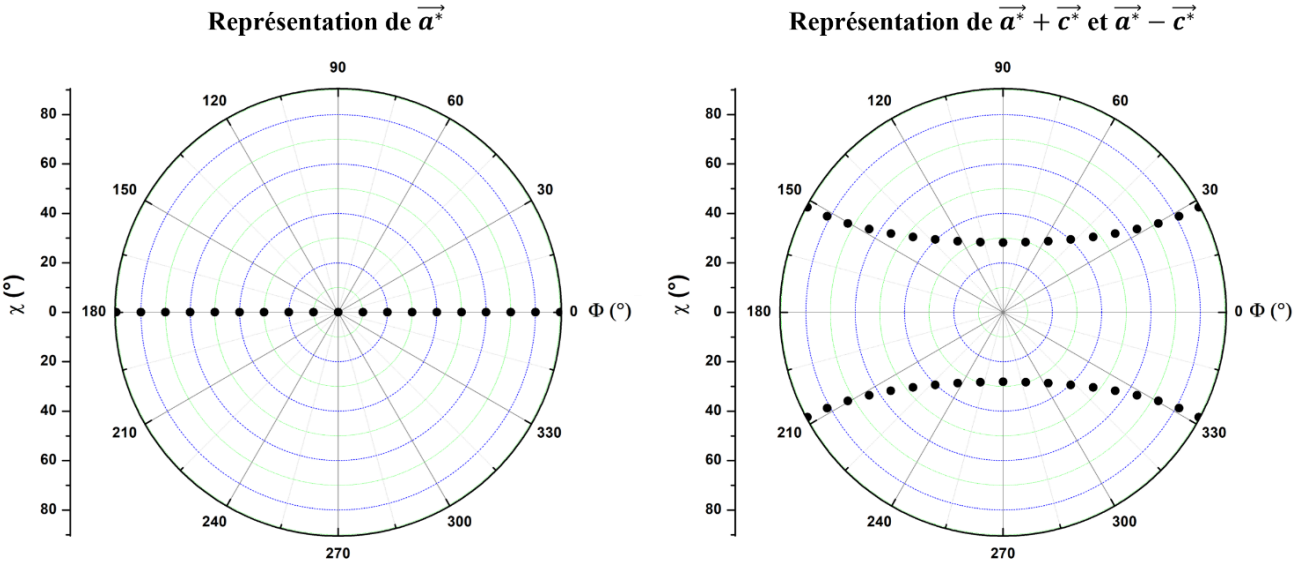


Figure 2-28 : Projection azimutale de l'ensemble des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*}+\overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*}-\overrightarrow{c^*}$ obtenus après la rotation d'un angle β autour de l'axe $\vec{y}$ entre -90° et 90° par pas de 10° d'un bâtonnet initialement orienté tel que $\overrightarrow{c^*} \parallel \vec{y}$ et $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$

- Cas d'une distribution d'orientation par rotation de $\overrightarrow{c^*}$ d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$: désorientation hors du plan

Intéressons-nous désormais à l'effet d'une rotation d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$. Celle-ci est illustrée sur la Figure 2-29.

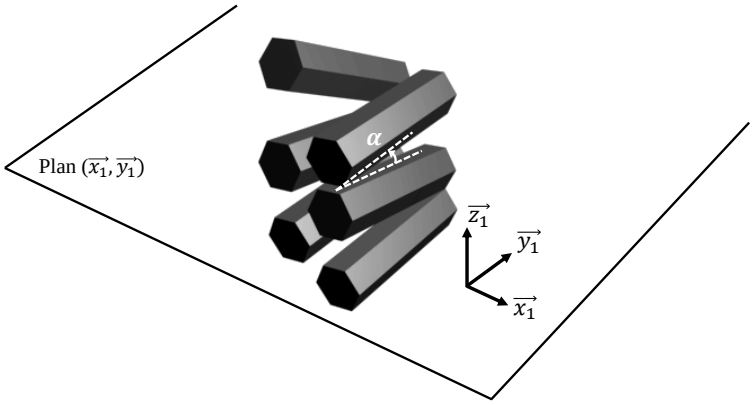


Figure 2-29 : Représentation schématique de NBs réalisant des rotations hors plan d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$

La matrice de rotation associée dans le repère cartésien s'écrit :

$$R_{x_1}(\alpha) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ 0 & \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.17)}$$

Dans la situation où un NB est également désorienté d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$, la matrice de rotation complète s'exprime comme le produit de la matrice de rotation d'un angle α et de celle d'un angle β. Ceci permet dans un premier temps de tourner le repère (O, $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_1}$, $\overrightarrow{z_1}$) grâce à $R_{x_1}(\alpha)$ pour l'aligner avec (O, $\overrightarrow{x_2}$, $\overrightarrow{y_2}$, $\overrightarrow{z_2}$). Ce repère est ensuite tourné en utilisant $R_{y_2}(\beta)$ pour lire les coordonnées des vecteurs du réseau réciproque dans le système de coordonnées sphériques.

$$R_{x_1}(\alpha).R_{y_2}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ \sin(\alpha).\sin(\beta) & \cos(\alpha) & -\sin(\alpha).\cos(\beta) \\ -\sin(\beta).\cos(\alpha) & \sin(\alpha) & \cos(\alpha).\cos(\beta) \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.18)}$$

Les coordonnées des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ sont données dans le repère de coordonnées sphériques (O, ρ, φ, θ) dans l'annexe 2-a, puis transformées dans le repère de coordonnées horizontales (χ, Φ).

La direction des vecteurs est représentée en projection azimutale sur la Figure 2-30 pour des angles α de 0° et ±10° et des angles β compris entre -90° et 90° par pas de 10°. La représentation de $\overrightarrow{a^*}$ sans angle α appliqué et similaire au résultat précédent. L'application de la rotation d'un angle α élargit

cette distribution en Φ = 90° d'une valeur χ égale à α tandis que toutes les courbes passent par les points (χ = 90°, Φ = 0°) et (χ = 90°, Φ = 180°).

Dans le cas d'une assemblée présentant une distribution d'orientation hors du plan, sans considérer de désorientation dans le plan, le tracé de l'intensité I(χ) à Φ = 90° et 270° sur la figure de pôle $(10\bar{1}0)$ nous permettra donc de connaître cette distribution angulaire. La représentation de la figure de pôle de $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et de $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ s'élargit également en Φ = 90° d'une valeur χ égale à α tandis que les courbes se rejoignent aux points (χ = 90°, Φ = ±27,08°) et (χ = 90°, Φ = ±152,92°).

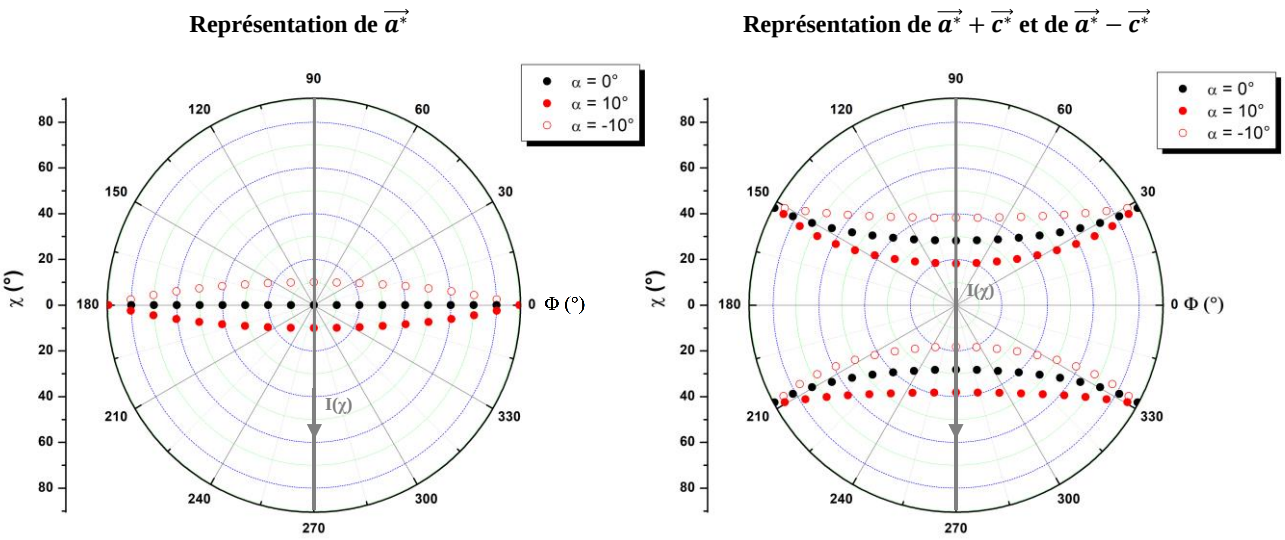


Figure 2-30 : Projection azimutale des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ obtenus après rotation d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$ de 0, et ±10° ajoutée à une rotation d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$ entre -90° et 90° par pas de 10° d'un bâtonnet initialement orienté tel que $\overrightarrow{c^*} \parallel \vec{y}$ et $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$

- Cas d'une distribution angulaire par rotation de $\overrightarrow{c^*}$ d'un angle γ autour de l'axe $\overrightarrow{z_3}$: désorientation dans le plan

Après avoir montré l'effet d'une distribution hors du plan, il s'agit désormais de s'intéresser à une distribution d'orientation dans le plan (O, $\overrightarrow{x_3}$, $\overrightarrow{y_3}$), représentée sur la Figure 2-31.

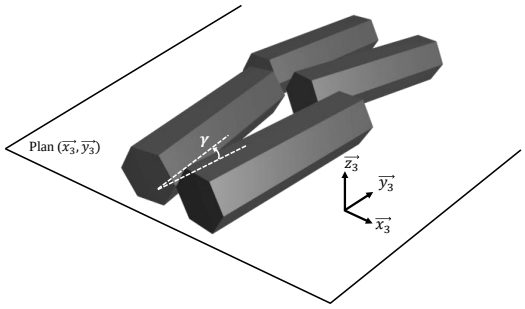


Figure 2-31 : Représentation schématique de NBs réalisant des rotations dans le plan d'un angle γ autour de l'axe $\overrightarrow{z_3}$

La matrice de rotation d'un angle γ autour de $\overrightarrow{z_3}$ s'écrit :

$$R_{z_3}(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos(\gamma) & -\sin(\gamma) & 0 \\ \sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.19)}$$

Pour un NB désorienté d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$, la matrice de rotation complète s'écrit :

$$R_{z_3}(\gamma).R_{y_2}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos(\gamma).\cos(\beta) & -\sin(\gamma) & \cos(\gamma).\sin(\beta) \\ \sin(\gamma).\cos(\beta) & \cos(\gamma) & \sin(\gamma).\sin(\beta) \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.20)}$$

Les coordonnées des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ sont données dans le repère de coordonnées sphériques (O, ρ, φ, θ) dans l'annexe 2-b, puis transformées dans le système de coordonnées azimutales. Ces vecteurs sont représentés en projection azimutale sur la Figure 2-32 pour des angles γ de 0° et ±10° et des angles β compris entre -90° et 90° par pas de 10°. Les représentations de $\overrightarrow{a^*}$, de $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et de $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ montrent qu'une rotation de $\overrightarrow{c^*}$ d'un angle γ dans le plan (O, $\overrightarrow{x_3}$, $\overrightarrow{y_3}$) entraîne une rotation des droites issues de la rotation β. L'angle γ est directement lu sur la figure de pôle $(10\bar{1}0)$ comme la valeur de Φ. Ainsi, en l'absence de désorganisation hors plan, pour connaître la distribution d'orientation des NBs dans le plan, il suffira de tracer I(Φ) pour n'importe quelle valeur de χ. Il est important de noter que nous ne tenons pas compte de l'effet d'une désorientation hors du plan sur ces projections azimutales.

Représentation de $\overrightarrow{a^*}$ **Représentation de $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et de $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$**

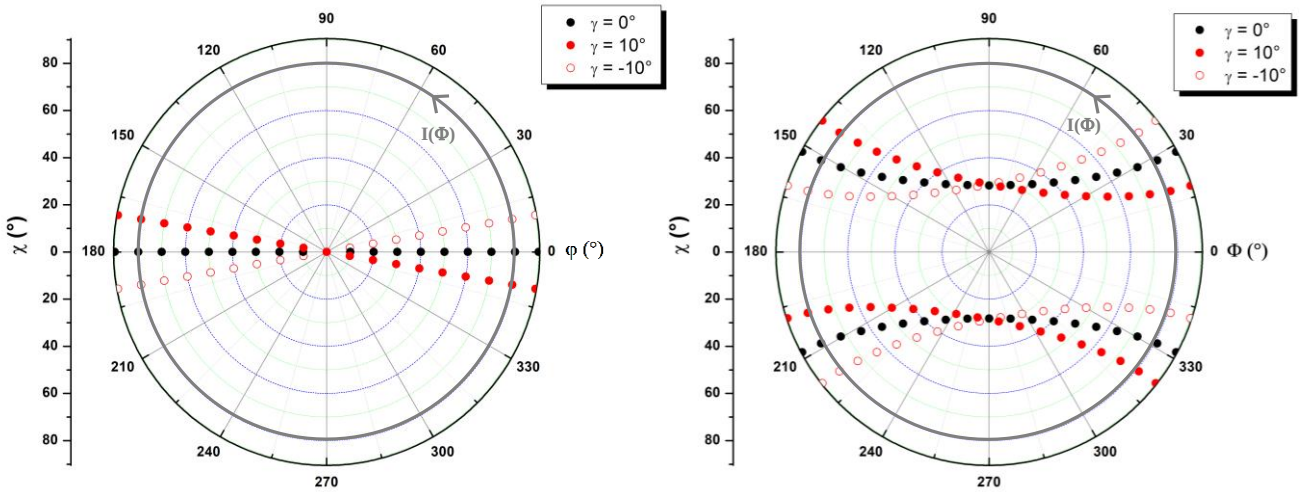


Figure 2-32 : Projection azimutale des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ obtenus après rotation d'un angle γ autour de l'axe $\overrightarrow{z_3}$ de 0° et ±10° ajoutée à une rotation d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$ entre -90° et 90° par pas de 10° d'un bâtonnet initialement orienté tel que $\overrightarrow{c^*} \parallel \vec{y}$ et $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$

- Cas d'une distribution d'orientation par rotation autour des trois axes $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_2}$ et $\overrightarrow{z_3}$

Enfin, intéressons-nous à l'influence d'une distribution angulaire hors du plan et dans le plan sur les projections azimutales du vecteur $\overrightarrow{a^*}$. Les autres vecteurs du réseau réciproque ne seront pas représentés par soucis de clarté. Une rotation d'un angle γ autour de l'axe $\overrightarrow{z_3}$ est appliquée à celle de la rotation d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$ et d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$. Afin d'alléger les formules, notons c_α, c_β et c_γ respectivement le cosinus des angles α, β et γ, et s_α, s_β et s_γ le sinus de ces angles.

$$R_{z_3}(\gamma).R_{x_1}(\alpha).R_{y_2}(\beta) = \begin{bmatrix} c_\gamma.c_\beta - s_\gamma.s_\alpha.s_\beta & -s_\gamma.c_\alpha & c_\gamma.s_\beta + s_\gamma.s_\alpha.c_\beta \\ s_\gamma.c_\beta + c_\gamma.s_\alpha.s_\beta & c_\gamma.c_\alpha & s_\gamma.s_\beta + c_\gamma.s_\alpha.c_\beta \\ -c_\alpha.s_\beta & s_\alpha & c_\alpha.c_\beta \end{bmatrix} \quad \textbf{(2.21)}$$

Les vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ sont donnés dans le repère de coordonnées sphériques (O, ρ, φ, θ) dans l'annexe 2-c puis transformés en coordonnées (χ, Φ) de la projection azimutale.

Les directions du vecteur $\overrightarrow{a^*}$ sont représentées en projection azimutale sur la Figure 2-33 pour un angle γ de ±10°, un angle α de ±20° et des angles β compris entre -90° et 90° par pas de 10°. Nous observons que la lecture de la distribution angulaire hors du plan est toujours effectuée en traçant I(χ) à Φ = 90° et Φ = 270° tandis que la distribution angulaire dans le plan est obtenue en traçant I(Φ) à χ = 90°.

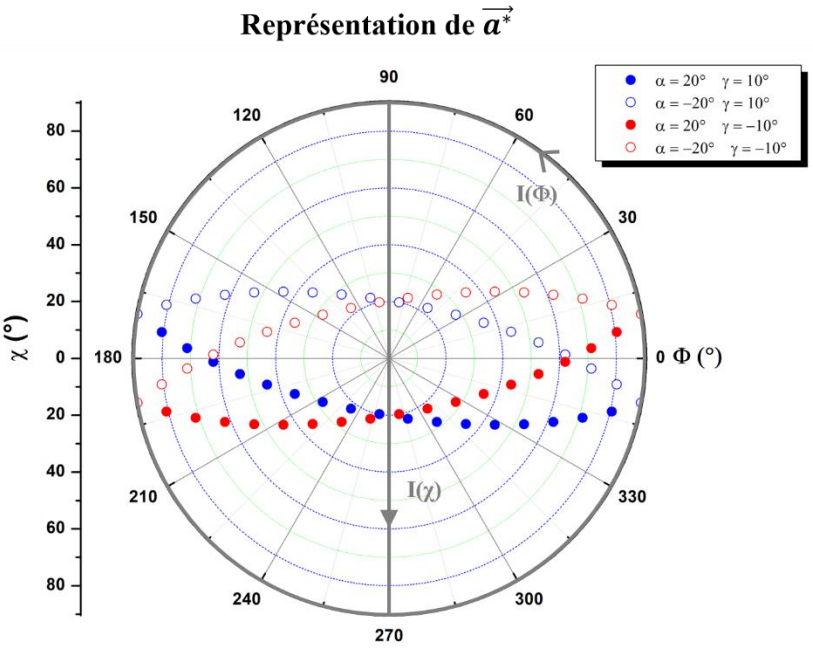


Figure 2-33 : Projection azimutale du vecteur $\overrightarrow{a^*}$ obtenu après rotation d'un angle γ autour de l'axe $\overrightarrow{z_3}$ de ±10° et d'un angle α autour de l'axe $\overrightarrow{x_1}$ de ±20°, -30° ajoutée à une rotation d'un angle β autour de l'axe $\overrightarrow{y_2}$ entre -90° et 90° par pas de 10° d'un bâtonnet initialement orienté tel que $\overrightarrow{c^*} \parallel \vec{y}$ et $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$

En conclusion, la distribution angulaire des NBs par rotation autour de leur axe $\vec{c}$ est donnée par un tracé I(χ) de 0° à 90° pour Φ = 0° et Φ = 180°, mais ne sera pas utile dans notre situation. La distribution angulaire des NBs dans le plan est mesurée par un tracé I(Φ) à χ = 90°. En pratique, cette mesure sera effectuée à χ = 80° pour obtenir suffisamment de signal. Enfin, la distribution angulaire hors du plan est observée en réalisant un tracé I(χ) à Φ = 90° et Φ = 270°.

b.4 - Analyse des résultats

La figure de pôle du plan $(10\bar{1}0)$ d'un alignement représentatif de bâtonnets est présentée sur la Figure 2-34 avec l'intensité du pic de diffraction en échelle logarithmique. Une forte intensité est observable au centre de la projection, correspondant à une orientation $\overrightarrow{a^*} \parallel \vec{z}$ et donc que $\overrightarrow{c^*}$ est dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{y}$). La tache centrale s'élargit pour des valeurs croissantes de χ, à Φ = 0° et Φ = 180°. Comme nous l'avons vu plus haut c'est la figure caractéristique où $\overrightarrow{a^*}$ peut prendre toutes les orientations dans le plan (O, $\vec{x}$, $\vec{z}$) avec un angle β variant entre -90 et +90°. Les bâtonnets s'alignent donc avec le champ magnétique appliqué, mais celui-ci n'induit pas d'orientation préférentielle de $\overrightarrow{a^*}$. La différence avec la figure théorique où l'intensité devrait être la même sur toute la ligne à Φ = 0° et Φ = 180° provient de la diminution d'intensité expérimentale lorsque l'échantillon s'incline, c'est-à-dire lorsque χ augmente.

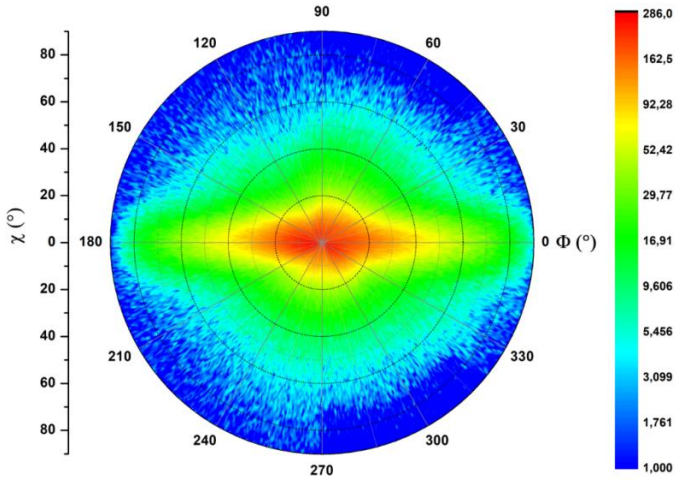


Figure 2-34 : Figure de pôle associée à la réflexion $(10\bar{1}0)$ représentée en échelle logarithmique

La distribution angulaire hors du plan est obtenue en traçant le profil d'intensité I(χ) le long de la ligne à Φ= 90 et Φ = 270°. Le profil expérimental est donné sur la Figure 2-35 et ajusté à l'aide de différentes fonctions. Nous observons sur la figure (a) que l'ajustement à l'aide d'une fonction gaussienne est peu adapté, présentant un coefficient de détermination de 0,977. En utilisant deux fonctions gaussiennes (figure b), nous remarquons un meilleur ajustement, avec un coefficient de

détermination passant à 0,994. Ceci peut s'expliquer par la présence de deux distributions angulaires, dont les largeurs à mi-hauteur valent 46° et 18°. Enfin, l'ajustement à l'aide d'une fonction lorentzienne, de largeur à mi-hauteur égale à 22°, est correcte, présentant un coefficient de détermination de 0,995. L'ajustement à l'aide d'une fonction lorentzienne sera par la suite utilisé pour comparer facilement les alignements issus de différents protocoles. La distribution angulaire hors plan notée Δα sera considérée comme la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité I(χ) à Φ = 90-270°.

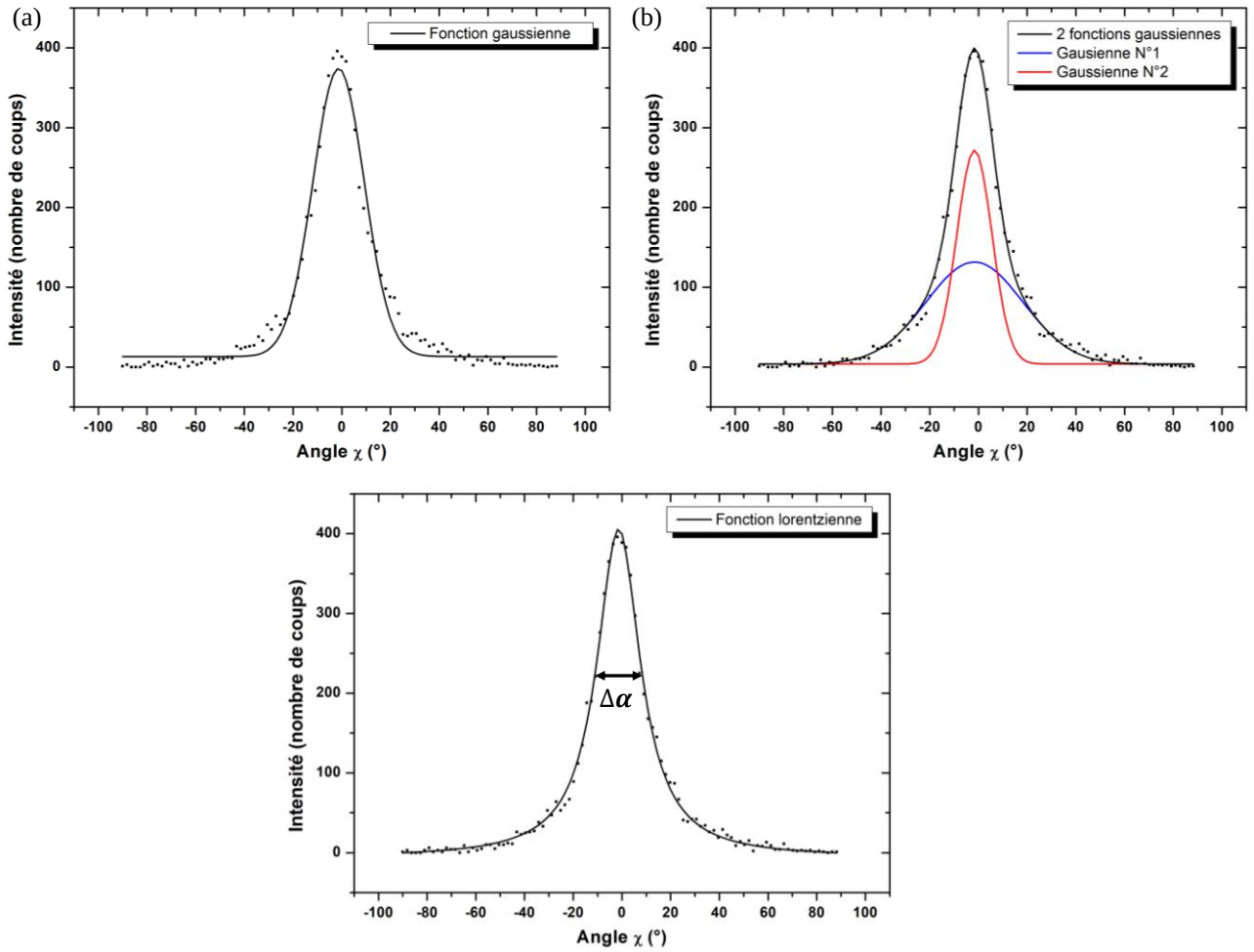


Figure 2-35 : Tracé I(χ) à φ = 90° et Φ = 270° de la figure de pôle associée à la réflexion $(10\bar{1}0)$ avec des ajustements réalisés à l'aide (a) d'une fonction gaussienne, (b) de deux fonctions gaussiennes et (c) d'une fonction lorentzienne

Un profil d'intensité I(Φ) est tracé à χ = 80° sur la Figure 2-36. La distribution angulaire dans le plan noté Δγ sera considérée comme la largeur à mi-hauteur de ce profil. Une fonction lorentzienne est à nouveau utilisée pour ajuster la courbe, permettant d'obtenir une distribution angulaire moyenne de 15° entre les deux pics.

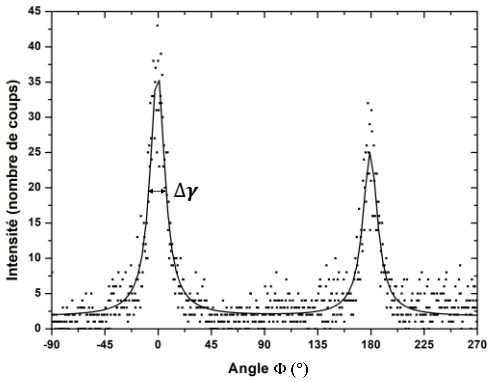


Figure 2-36 : (a) Tracé I(Φ) à χ = 80° de la figure de pôle associée à la réflexion $(10\bar{1}0)$

La figure de pôle du plan $(10\bar{1}1)$ du même alignement est représentée sur la Figure 2-37.a. Une forte intensité est observable aux coordonnées (Φ = 90°, χ = 28,07°) et (Φ = 270°, χ = 28,07°), qui signifie une orientation $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} \parallel \vec{z}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} \parallel \vec{z}$. La tache centrale s'élargit à nouveau pour des valeurs croissantes de χ, dû à la rotation du plan (O, $\vec{x}$, $\vec{z}$) d'un angle β variant entre -90 et +90°. La distribution angulaire hors du plan est obtenue en traçant le profil d'intensité I(χ) le long de la ligne à Φ = 90 et Φ = 270°. Les points expérimentaux sont donnés sur la Figure 2-37.c et ajustés à l'aide d'une fonction lorentzienne. La distribution angulaire hors du plan est de 23° (contre 22° mesurée sur la figure de pole $(10\bar{1}0)$). Enfin, la distribution angulaire dans le plan est obtenue en traçant I(Φ) à χ = 80°, représentée sur la Figure 2-37.b pour obtenir une valeur de largeur à mi-hauteur égale à 16° (contre 15° mesurée sur la figure de pole $(10\bar{1}0)$). Nous observons donc que ces valeurs sont proches de celles déterminées à partir de la figure de pôle du plan $(10\bar{1}0)$, confirmant la bonne précision de cette mesure.

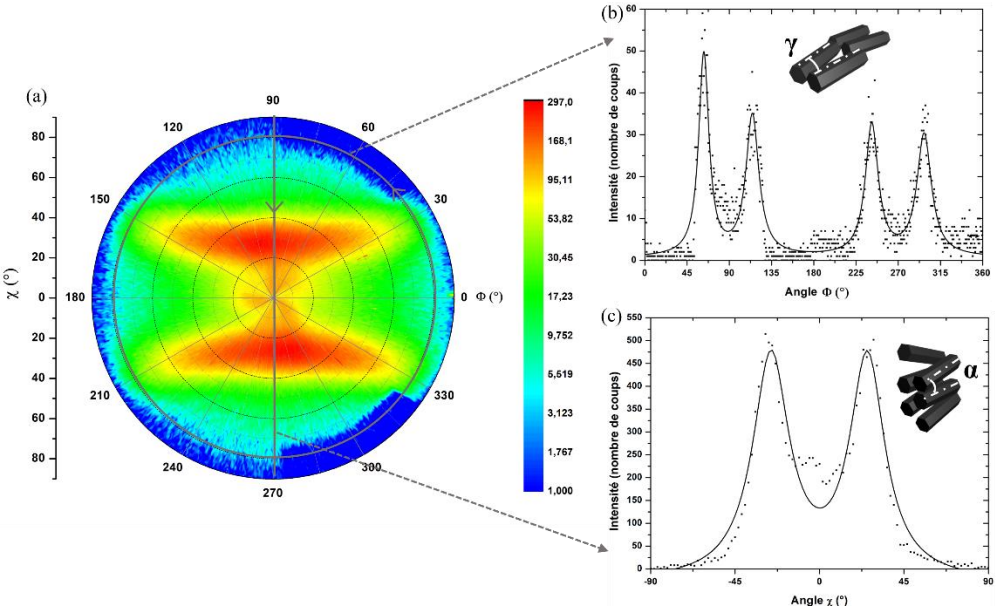


Figure 2-37 : (a) Figure de pôle associée à la réflexion $(10\bar{1}1)$, (b) Tracé I(φ) à χ = 80°, (c) Tracé I(χ) à Φ = 90° et Φ = 270 °

c. Optimisation de l'alignement des NBs

c.1 - Influence de la durée d'alignement dans l'électroaimant

Afin d'obtenir d'un matériau dense et anisotrope, les particules sont alignées sous champ magnétique, qui est maintenu jusqu'au séchage complet de l'aimant. Dans l'objectif d'optimiser la durée d'application du champ magnétique, plusieurs alignements ont été réalisés pour une durée variant entre 30 min et 17 h.

Intéressons-nous tout d'abord aux caractérisations structurales des alignements. Les figures de pôles de la réflexion $(10\bar{1}0)$ sont représentées sur la Figure 2-38. Nous observons que la figure de pôle d'un alignement réalisé sous champ magnétique durant 30 min (figure a) présente une tâche large et isotrope. Les figures de pôles des échantillons alignés durant 1 h et 17 h (figures b-c) présentent une tâche qui s'affine en χ pour $\Phi = 90°$ et qui s'élargit en χ pour $\Phi = 0$ et 180°.

Les distributions angulaires issues des courbes ajustées $I(\Phi)$ et $I(\chi)$ sont résumées dans le Tableau 2-6. Ces distributions diminuent fortement lorsque la durée du champ appliqué pour l'alignement passe de 30 min à 1 h. Il n'y a ensuite pas d'amélioration de la distribution angulaire pour des durées plus longues.

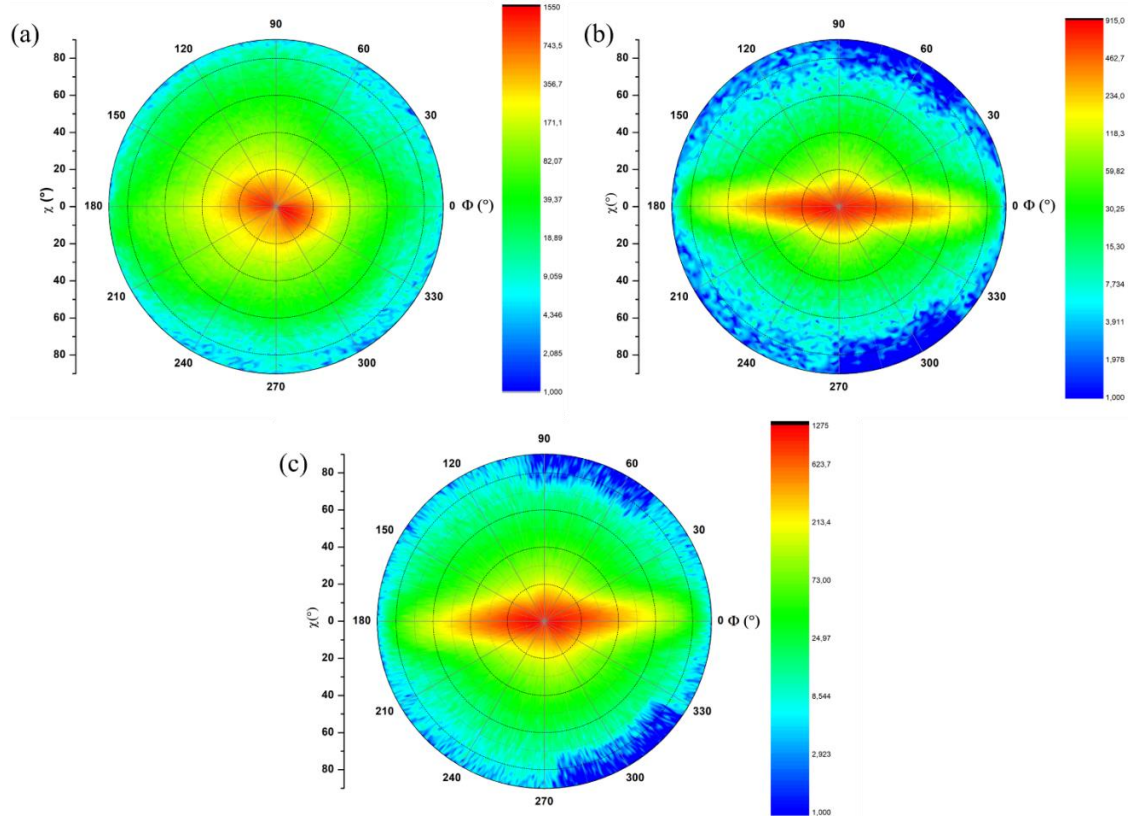


Figure 2-38 : Figures de pôles de la réflexion $(10\bar{1}0)$ des alignements ayant été placés sous champ magnétique pendant (a) 30 min, (b) 1 h et (c) 17 h

Tableau 2-6 : Récapitulatif des largeurs à mi-hauteurs issues des figures de pôles des réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ et des distributions angulaires associées aux alignements réalisés durant 30 min, 1 h et 17h sous champ magnétique

	Durée de l'alignement		
	30 min	1 h	17 h
FWHM I(Φ)	γ = 23°	γ = 12°	γ = 12°
FWHM I(χ)	α = 32°	α = 16°	α = 24°

Après avoir analysé la texture de ces différents échantillons, nous allons désormais nous intéresser à leur réponse magnétique. Les cycles d'hystérésis mesurés à 300K sont présentés sur la Figure 2-39 tandis que les propriétés magnétiques obtenues sont répertoriées dans le Tableau 2-7. Nous observons une augmentation du rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation (M_r/M_s) lorsque la durée d'application du champ augmente de 30 min à 1 h. Ce rapport passe ainsi de 0,86 à 0,91, puis sature ensuite à cette valeur pour un champ magnétique appliqué pendant 17h. De plus, l'aspect carré du cycle augmente lui aussi, avec un coefficient de rectangularité $(\mathcal{R})$ qui passe de 0,70 à 0,76, tandis que le champ coercitif est stable à une valeur de 479 kA.m^{-1}. Par conséquent, la durée nécessaire d'application du champ magnétique pour obtenir un alignement de bonne qualité est de 1h. Pour un temps plus faible, il est possible qu'une faible quantité de solvant soit encore présente, laissant la possibilité aux particules de se désorganiser après l'arrêt du champ. Au-delà d'une heure, les particules sont figées et aucune amélioration de l'alignement et des propriétés magnétiques n'est visible.

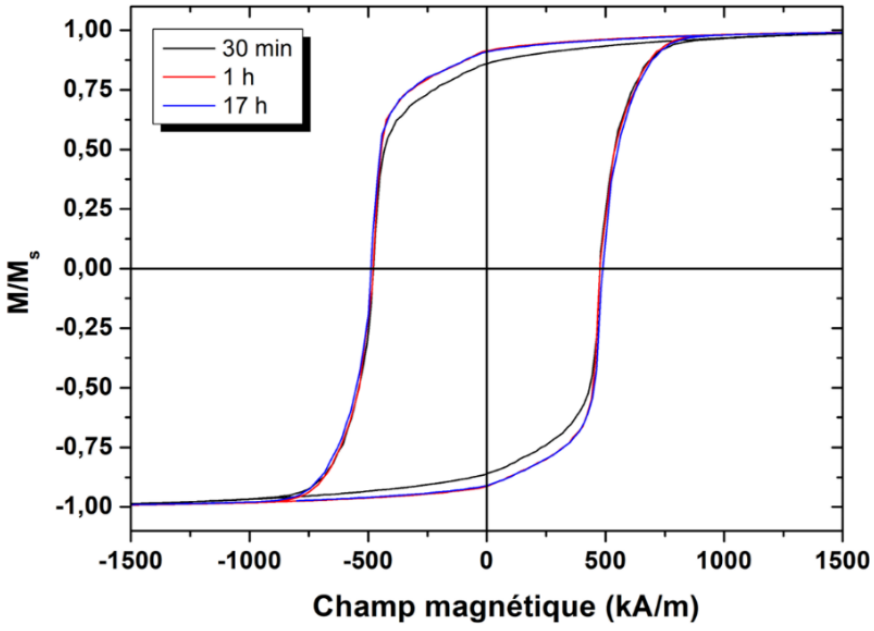


Figure 2-39 : Cycles d'hystérésis mesurés à 300K d'alignements ayant été placés sous champ magnétique pendant 30 min, 1 h et 17 h

Tableau 2-7 : Récapitulatif des résultats magnétiques d'alignements obtenus après 30 min, 1 h et 17 h sous champ magnétique. H_c : champ coercitif, M_r/M_s : rapport d'alignement, $\mathcal{R}$: coefficient de rectangularité

Durée sous champ	H_c *(kA.m^{-1})*	M_r/M_s	$\mathcal{R}$
30 min	479	0,86	0,70
1 h	479	0,91	0,76
17 h	488	0,91	0,75

c.2 - Influence de la morphologie des nanobâtonnets sur la qualité de l'alignement

Afin d'étudier l'impact de la morphologie des NBs sur la qualité de l'alignement, des dépôts ont été effectués à partir de NBs issus de deux synthèses différentes. Les clichés MET des NBs sont présentés sur la Figure 2-40. Leur longueur et leur diamètre moyens sont répertoriés dans le Tableau 2-8. Nous observons que les NBs de la synthèse A présentent des extrémités légèrement évasées, et des dimensions nettement plus importantes que ceux de la synthèse B.

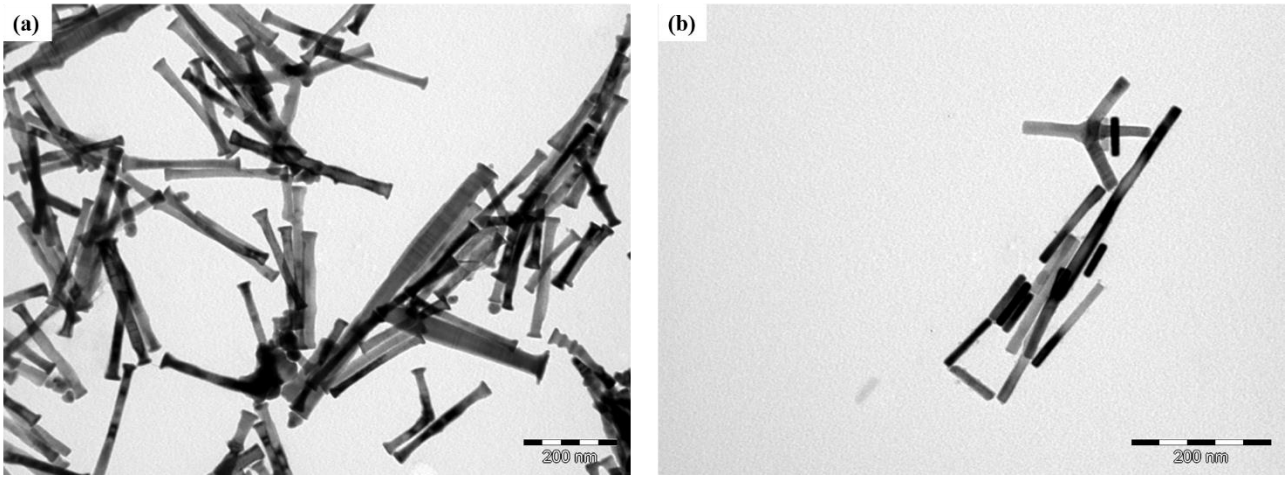


Figure 2-40 : Images MET de (a) la synthèse A et (b) de la synthèse B

Tableau 2-8 : Longueur et diamètre des NBs issus des synthèses A et B

Caractéristiques	*Synthèse A*	*Synthèse B*
Longueur (nm)	228 ± 32	63 ± 25
Diamètre (nm)	20 ± 3	13 ± 2

Ces NBs ont été alignés selon le protocole classique (2 lavages éthanol, 2 lavages chloroforme et 1h sous champ magnétique), puis une caractérisation structurale par DRX en mode texture a été effectuée pour connaître la distribution angulaire des NBs. Les figures de pôle du plan $(10\bar{1}0)$ sont représentées sur la Figure 2-41 tandis que la distribution angulaire est reportée dans le Tableau 2-9. Nous observons sur la Figure 2-41.a une distribution isotrope du maximum de l'intensité dans le cas de la synthèse A. L'alignement de la synthèse B présente quant à lui une figure de pôle (Figure 2-41.b) s'étendant vers les points ($\Phi = 0°$, $\chi = 90°$) et ($\Phi = 180°$, $\chi = 90°$) avec une distribution fortement anisotrope. Nous interprétons ces observations par un alignement qui s'améliore en changeant la morphologie des NBs. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur mesurées sur les profils d'intensité $I(\Phi)$ et $I(\chi)$ sont en effet beaucoup plus faibles sur l'alignement de la synthèse B. Cette différence d'alignement peut s'expliquer par un enchevêtrement des NBs A, lors de l'application du champ magnétique. Ces NBs présentent une longueur beaucoup plus importante qui doit empêcher un alignement correct.

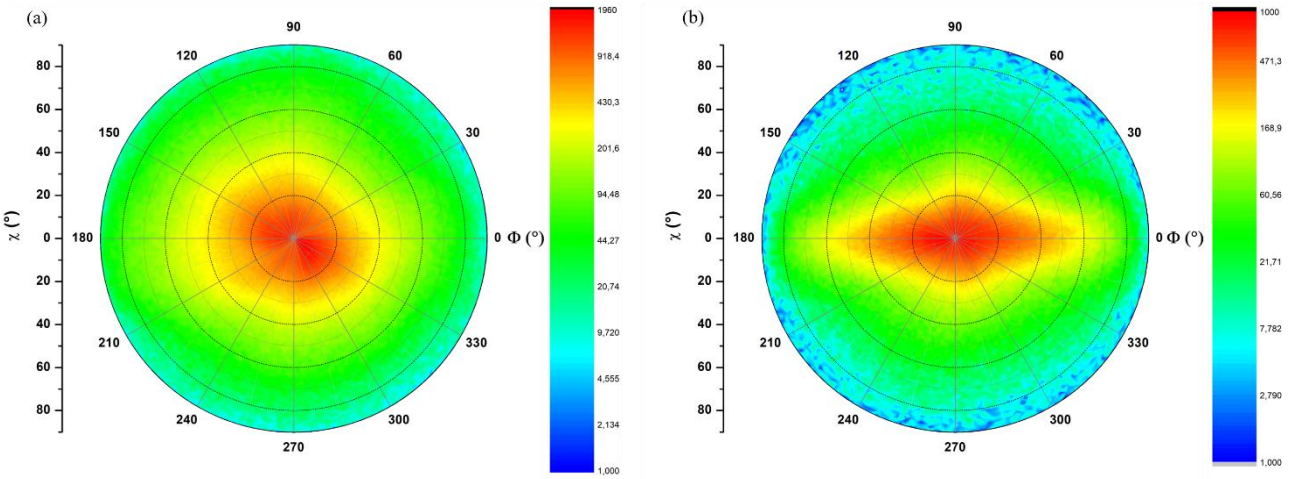


Figure 2-41 : Figures de pôles du plan $(10\bar{1}0)$ d'un alignement issu (a) de la synthèse A et (b) de la synthèse B

Tableau 2-9 : Récapitulatif des largeurs à mi-hauteur issues des figures de pôles du plan $(10\bar{1}0)$ et des angles de désorientation associés aux alignements issus de la synthèse A et de la synthèse B

	Largeurs à mi-hauteur moyenne (°)	
	Synthèse A	Synthèse B
FWHM I(Φ)	$\gamma = 40°$	$\gamma = 18°$
FWHM I(χ)	$\alpha = 42°$	$\alpha = 27°$

De fines aiguilles ont été isolées de ces alignements pour être caractérisées en microscopie optique et MEB (Figure 2-42). Nous observons que les NBs issus de la synthèse B semblent former un alignement plus dense que ceux de la synthèse A. On peut cependant noter des zones de désorientations locales, autour de nanoparticules présentant une forme complexe de type multipodes. En effet, lors de la synthèse polyol, un certain nombre de multipodes, correspondant à la croissance de branches dans plusieurs directions, peuvent être obtenus. Leur élimination serait souhaitable pour améliorer l'alignement. Pour cela, une étude complémentaire sera nécessaire.

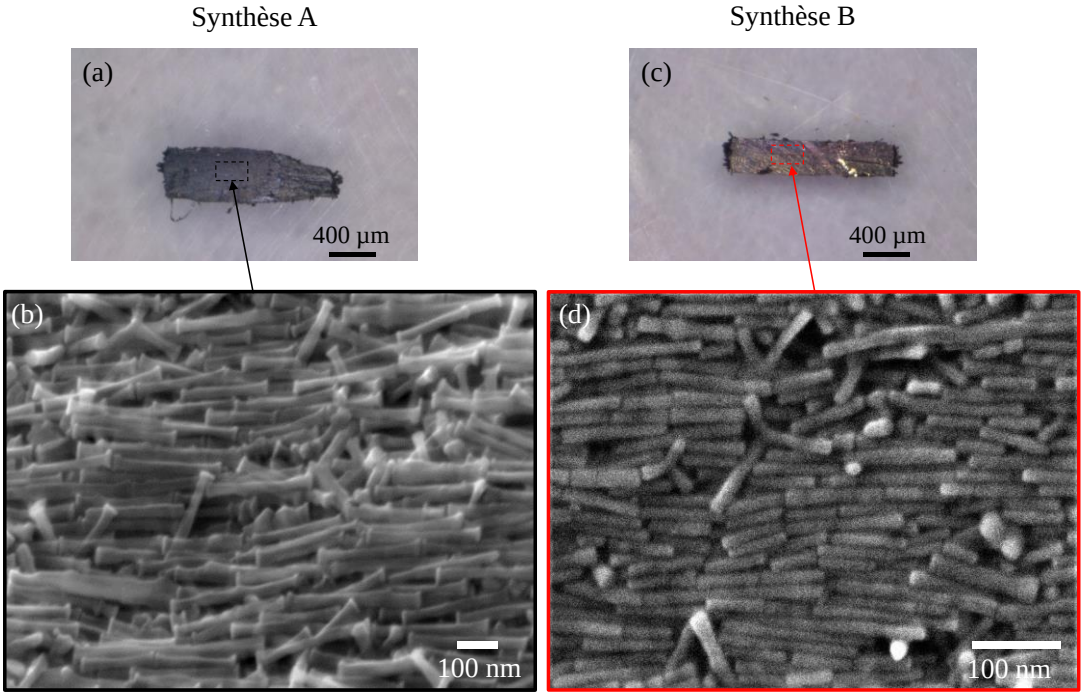


Figure 2-42 : (a) et (b) Image optique et cliché MEB d'un alignement de NBs issus de la synthèse A, (c) et (d) Image optique et cliché MEB d'un alignement de NBs issus de la synthèse B

Ces aiguilles, issues des alignements de la synthèse A et B, ont ensuite été mesurées par magnétométrie. Le cycle d'hystérésis normalisé de chaque alignement est représenté sur la Figure 2-43.a tandis que les principales propriétés sont rassemblées dans le Tableau 2-10. Nous observons que les NBs issus de la synthèse B permettent d'obtenir un cycle présentant un champ coercitif, un rapport M_r/M_s et une rectangularité plus importants. Le champ coercitif élevé s'explique par les qualités intrinsèques des bâtonnets B et notamment par des extrémités plus arrondies. Le meilleur rapport M_r/M_s et la plus grande rectangularité du cycle d'aimantation s'explique par une meilleure qualité d'alignement des NBs B en accord avec les figures de pôles et la microscopie MEB.

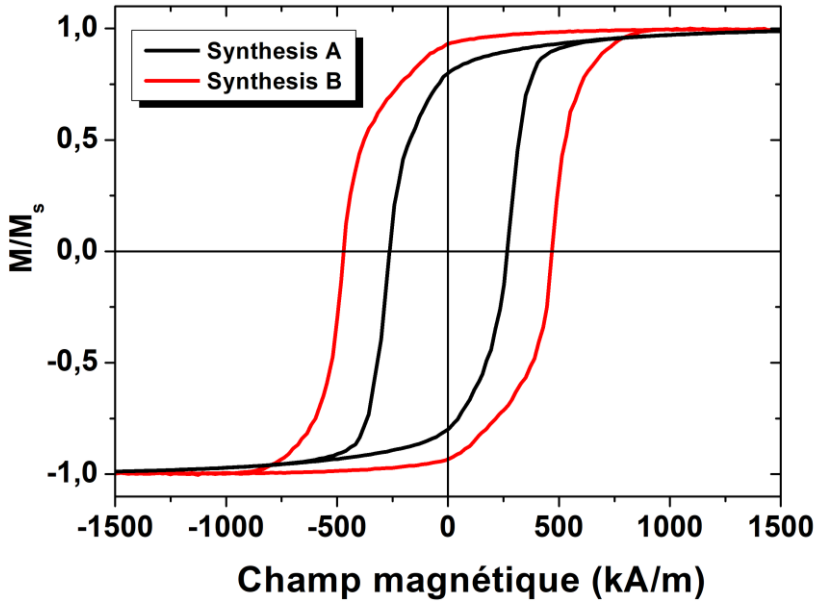


Figure 2-43 : (a) Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K des deux alignements issus des synthèses A et B

Tableau 2-10 : Récapitulatif des résultats magnétiques

Caractéristiques	*Synthèse A*	*Synthèse B*
H_c (kA.m^{-1})	263	470
M_r/M_s	0,80	0,93
$\mathcal{R}$	0,55	0,67
f_m (%)	84	75

En conclusion, la caractérisation par DRX en mode texture est une technique adaptée à l'optimisation de la qualité des alignements réalisés, et qui corrobore les résultats magnétiques. Nous avons montré ici l'influence de la morphologie des particules sur la qualité de l'alignement obtenue. En perspectives, d'autres paramètres influents, tels que la nature des solvants utilisés durant les lavages et le rapport d'aspect des particules synthétisées, pourront être étudiés grâce à ces moyens afin d'optimiser davantage la qualité des alignements.

III. Cartographie du champ magnétique rayonné par la couche magnétique nanostructurée

III.1 - Induction magnétique : mesures par micro-sonde à effet Hall et simulations par éléments finis

Le dispositif MEMS étant actionné à l'aide de l'induction magnétique générée par l'aimant permanent nanostructuré, une cartographie de l'induction rayonnée est nécessaire. Cette mesure est réalisée à l'aide d'une sonde à effet Hall de taille micrométrique et les résultats sont comparés à des simulations par éléments finis réalisées sous *Comsol Multiphysics*.

a. Réalisation et fonctionnement du banc de mesure associé à la microsonde à effet Hall

Un gaussmètre présente classiquement une taille de sonde millimétrique qui moyenne l'induction magnétique à cette échelle. Les aimants sub-millimétriques génèrent de forts gradients de champ magnétique sur des distances micrométriques. Il est donc nécessaire d'utiliser un instrument de mesure capable de détecter l'induction magnétique à une résolution micrométrique.

C'est dans cette optique qu'une microsonde à effet Hall nous a été fournie par l'Institut Néel de Grenoble. En effet, les équipes *Cohérence Quantique*, *Micro et Nano-Magnétisme* et *Magnétisme et Supraconductivité* de ce laboratoire ont précédemment collaboré afin de réaliser et d'instrumenter de tels capteurs en 2016 [21]. Les microsondes de Hall, dont la croix présente des dimensions latérales comprises entre 1 µm et 5 µm, ont permis de cartographier l'induction magnétique générée par des couches de NdFeB déposées par pulvérisation cathodique [22] [23].

La micro-sonde (Figure 2-44) qui est constituée d'hétérostructures de GaAs/AlGaAs offre une sensibilité de Hall expérimentalement estimée à $k = 200\ \Omega.T^{-1}$. Deux pistes électriques N°2 et N°4 injectent un courant I dans la croix de Hall, placée dans le coin d'un barreau de dimensions latérales 3x0,5 mm^2, tandis que deux autres pistes N°1 et N°3 mesurent la tension induite perpendiculairement sous l'action du champ magnétique à mesurer.

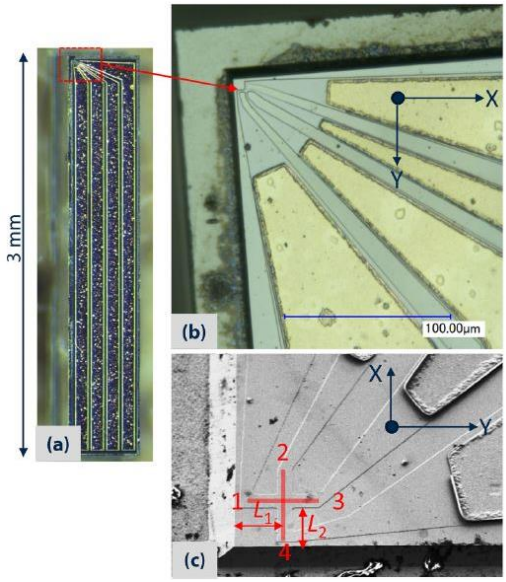


Figure 2-44 : (a) Image optique du barreau de Hall, (b) Image optique du barreau de Hall montrant la région de la croix de Hall encadrée en rouge, (c) Image MEB du barreau de Hall montrant la croix de Hall indiquée en rouge (issu de [21])

La résistance de Hall est mesurée suivant l'axe $\vec{y}$ et vaut :

$$R_{Hall} = \frac{V_{13}}{I_{24}} \tag{2.22}$$

La valeur de l'induction magnétique appliquée suivant l'axe $\vec{z}$ est alors obtenue par :

$$B_z = \frac{R_{Hall}}{k} \tag{2.23}$$

avec k la constante de Hall.

Afin d'utiliser ce barreau à effet Hall, un montage électronique nécessite d'être élaboré. Celui-ci doit fournir un courant I_{24} constant et inférieur ou égal à 50 µA tout en permettant une mesure précise de la tension induite V_{13}. Le montage réalisé, dont le synoptique est représentée sur la Figure 2-45, est séparé en une partie génération de courant et une partie mesure de tension. Une carte d'instrumentation *NI* 6341 permet de générer des tensions de ±10 V à une fréquence d'échantillonnage de 840 kech.s^{-1} et de mesurer des tensions comprises entre ±0,2 V et ±10 V à une fréquence d'échantillonnage de 500 kech.s^{-1}.

La partie génération de courant est réalisée à l'aide d'un montage miroir de courant compensé en température et commandé en tension. Ainsi, le courant désiré est généré par tension de commande V_{pol} avec une précision inférieure à 0,1 %. Enfin, un contrôle du courant généré est réalisé par un étage transimpédance.

La partie électronique concernant la mesure de la tension de sortie est constituée d'un amplificateur d'instrumentation de gain x100 couplé à un second amplificateur de gain x10 permettant de compenser une éventuelle tension de décalage. Un filtre passe-bas du second ordre de fréquence de coupure 3 kHz est placé en sortie de l'étage d'amplification afin de limiter le bruit.

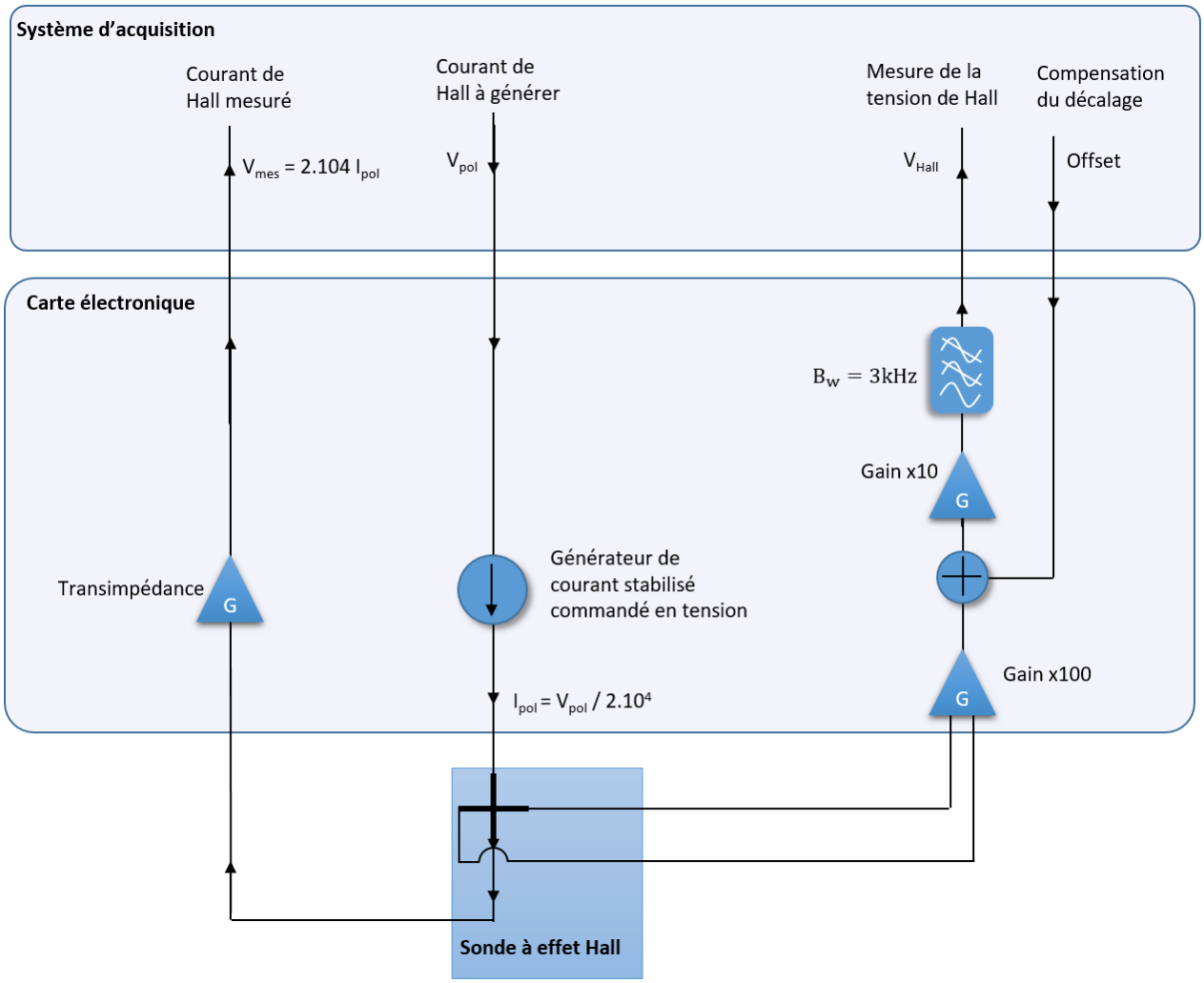


Figure 2-45 : Représentation schématique des différents étages de la carte

Le montage a été calibré au sein d'un électroaimant élaboré à cet effet. La constante de Hall déterminée est de 230 $\Omega.T^{-1}$, proche des 200 $\Omega.T^{-1}$ reporté dans la première description de ces sondes [21]. Nous pouvons observer sur la Figure 2-46 que celle-ci ne varie pas en fonction du champ magnétique appliqué. Néanmoins, sa valeur est modifiée en fonction de la luminosité, passant de 230 $\Omega.T^{-1}$ à 220 $\Omega.T^{-1}$. De plus, un décalage à champ nul apparaît lorsque les mesures sont effectuées à la lumière. Ceci s'explique par la création de porteurs de charges au sein de l'hétérostructures sous irradiation lumineuse. Nous observons également que la constante de Hall varie en fonction du courant généré au sein des pistes. Elle augmente faiblement de 230 $\Omega.T^{-1}$ à 240 $\Omega.T^{-1}$ entre 50 µA et 20 µA, puis s'élève fortement, atteignant 370 $\Omega.T^{-1}$ à 5 µA. Le courant de Hall doit ainsi être compris

entre 20 µA et 50 µA pour considérer un coefficient de Hall constant. Afin d'augmenter la précision de mesures, un courant de Hall de 50 µA sera classiquement utilisé. Cependant, dans le cas où l'induction magnétique est trop importante et sature le capteur, ce courant de Hall sera diminué dans la limite de 20 µA. Enfin, la résolution de mesure est estimée à environ 200 µT.

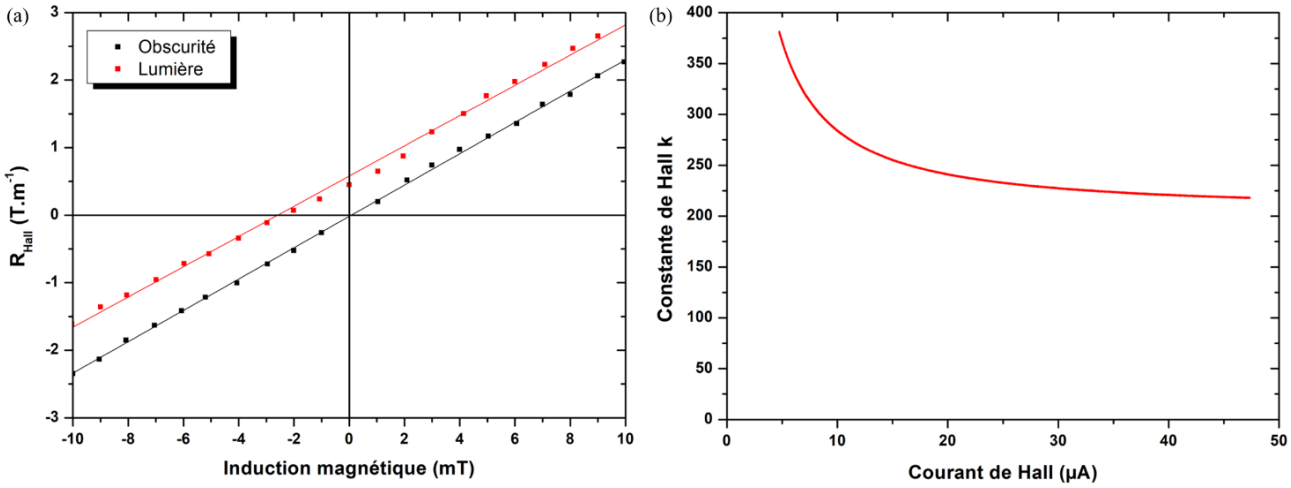


Figure 2-46 : (a) Variation de la résistance de Hall en fonction de l'induction magnétique à l'obscurité et à la lumière, (b) Variation de la constante de Hall *k* en fonction du courant de Hall appliqué

La carte électronique ainsi que la microsonde à effet Hall sont ensuite fixées à une platine de déplacement XY tandis que l'échantillon est disposé verticalement et se déplace dans la direction Z. Des profils suivant Z sont effectués en approchant l'échantillon dans sa direction d'aimantation tout en contrôlant la distance sonde-échantillon à l'aide d'une caméra présentant une résolution d'environ 10 µm. L'ensemble du banc de mesure est représenté sur la Figure 2-47.

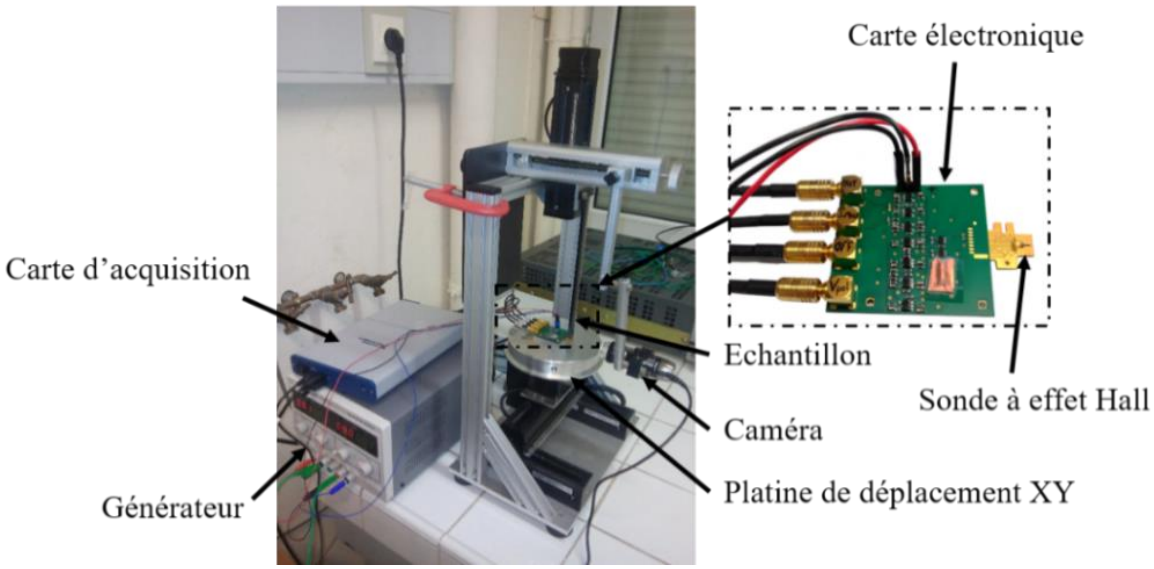


Figure 2-47 : Banc de mesure par effet Hall de l'induction magnétique générée par un micro-aimant

b. Simulation d'aimants permanents sous Comsol Multiphysics

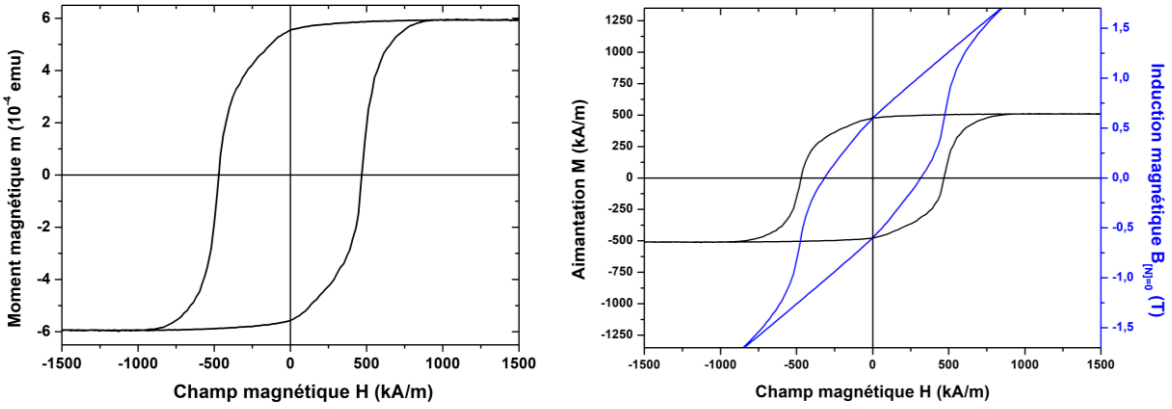
La cartographie de l'induction magnétique est réalisable expérimentalement à l'aide du banc de mesure présenté précédemment. Afin d'étudier aisément l'influence de la géométrie de l'aimant sur le champ magnétique rayonné, et d'optimiser sa forme en vue d'une application spécifique, un modèle de simulation est réalisé sous *Comsol Multiphysics*.

Pour cela, trois étapes, représentées sur la Figure 2-48, sont nécessaires pour calibrer le modèle en fonction du matériau que nous souhaitons simuler et en déduire la fraction volumique en Co métallique f_v de l'échantillon. Le moment magnétique d'un échantillon présentant une forme d'aiguille ou d'épaisseur fine ([N] = 0) est mesuré par magnétométrie en fonction du champ magnétique appliqué. Ce cycle est transformé en cycle d'aimantation M(H) en tenant compte d'une fraction volume en Co métallique égale à f_v. Le cycle d'hystérésis en induction magnétique $B_{[N]=0}$ est ensuite déduit. L'étape 2 consiste à définir sous *Comsol Multiphysics* la géométrie de l'aimant, c'est-à-dire ses dimensions et sa forme. Le cycle d'induction magnétique pour [N] = 0 est entré dans le logiciel afin de calculer l'aimantation en tout point de l'aimant, orientée suivant l'anisotropie du matériau. Ce calcul prend en compte la forme de l'aimant : le champ démagnétisant est calculé tel que :

$$H_d = -[N].\vec{M} \qquad \textbf{(2.24)}$$

L'étape 3 consiste ensuite à tracer le profil d'induction magnétique générée par l'aimant permanent, en son centre jusqu'à une distance où celle-ci devient nulle. Si ce profil s'ajuste avec les points mesurés expérimentalement à l'aide de la microsonde à effet Hall, nous pouvons en déduire l'exactitude de la fraction volumique f_v en Co métallique renseigné à l'étape 1. Si ce n'est pas le cas, l'étape 1 est répétée en modifiant la valeur f_v.

Etape 1 : Caractérisation magnétique du matériau avec [N] = 0



$$M = \frac{m}{m_s} * M_{s,Co\ bulk} * f_v \qquad B_{[N]=0} = \mu_0(H + M)$$

Etape 2 : Définition de la forme de l'aimant sous *Comsol Multiphysics* et calcul de l'aimantation en chaque point par le logiciel, dans la direction d'anisotropie.

$$M = \frac{B_{[N]=0}}{\mu_0} - H$$

Etape 3 : Obtention par *Comsol Multiphysics* du profil de l'induction magnétique générée par l'aimant permanent

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

Si la courbe s'ajuste avec les points mesurés à l'aide de la µ-sonde à effet Hall, la valeur de f_v est correcte

Sinon, la valeur de f_v spécifiée à l'étape 1 est modifiée et les étapes 2 et 3 sont répétées

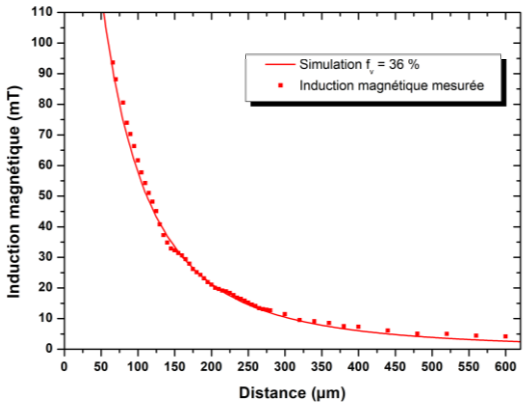


Figure 2-48 : Etapes de réalisation du modèle simulant un aimant permanent sous *Comsol Multiphysics*

De ces trois étapes, nous pouvons déduire la fraction volumique en Co métallique qui est une donnée nécessaire pour déterminer le produit énergétique maximum. Ce modèle sera également utilisé dans le chapitre 3 pour améliorer la forme de l'aimant en vue d'optimiser l'induction magnétique rayonnée par l'aimant, dont les caractérisations magnétiques auront été réalisées préalablement.

III.2 - Influence de la qualité du matériau sur le champ rayonné

Les aiguilles de matériau magnétique nanostructuré étudiées dans le paragraphe II.2 - c.2 - vont désormais être caractérisées à l'aide de la microsonde à effet Hall. Le profil de l'induction magnétique est mesuré à l'aide du capteur, puis simulé sous *Comsol Multiphysics* en conservant la fraction volumique en Co métallique comme paramètre variable. Les dimensions de chaque aiguille sont résumées dans le Tableau 2-11.

Tableau 2-11 : Dimensions des aiguilles magnétiques issues des synthèses A et B

Caractéristiques	*Synthèse A*	*Synthèse B*
Longueur (µm)	1500	1300
Largeur (µm)	450	280
Epaisseur (µm)	120	90
Volume (mm^3)	0,081	0,033

Nous observons que les profils d'induction magnétique s'ajustent avec une fraction volumique de 26 % dans le cas de la synthèse A et 36 % pour la synthèse B (Figure 2-49). Pour un volume d'aimant près de 2,5 fois plus faible, nous remarquons que l'induction magnétique générée par l'aiguille de la synthèse B est aussi importante que celle de la synthèse A. Le pourcentage massique en Co métallique des NBs a été déterminé par mesure magnétométrique dans le paragraphe I.3 - et vaut 84 % pour les NBs de la synthèse A et 75 % pour ceux de la synthèse B. L'augmentation de la fraction volumique dans l'aimant peut alors s'expliquer par une diminution de la porosité interne au sein du matériau ainsi qu'à une meilleure structuration des NBs.

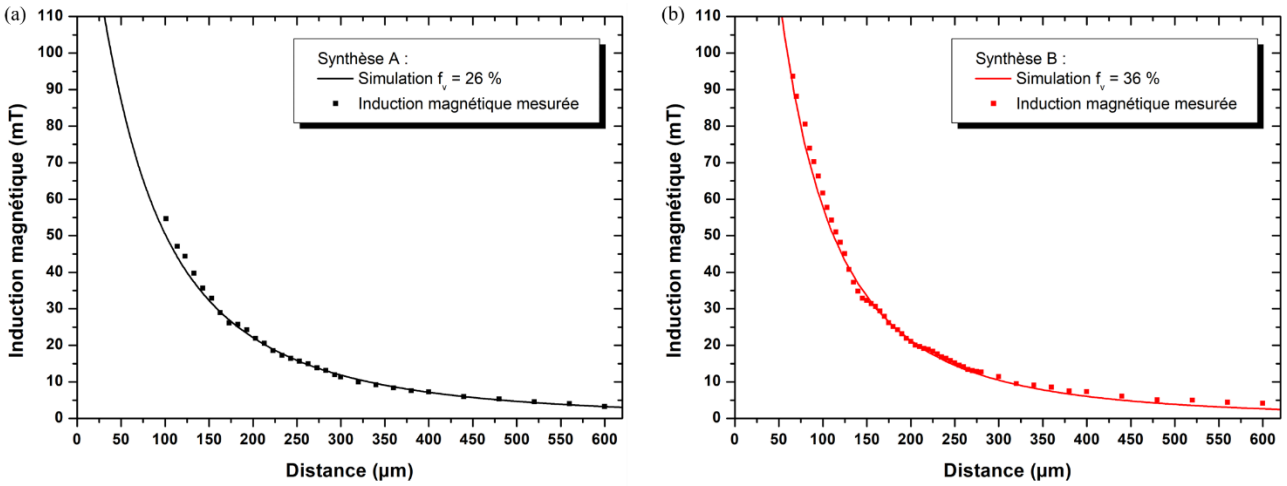


Figure 2-49 : Profil de l'induction magnétique mesuré par le capteur à effet Hall et ajusté par simulation sous *Comsol Multiphysics* pour l'aimant issu de (a) la synthèse A et de (b) la synthèse B

Le produit énergétique maximum est ensuite calculé de la manière présentée dans le chapitre 1. Pour cela, le cycle en induction magnétique B(H), représenté sur la Figure 2-50.a, est obtenu à l'aide du cycle en aimantation M(H) et de la fraction volumique f_v. Ce cycle est ensuite multiplié par le champ interne H, afin d'obtenir le produit BH qui est représenté sur la Figure 2-50.b. Le maximum de cette courbe correspond alors au produit énergétique maximum. Celui-ci passe d'une valeur de 18 kJ.m^{-3} à 50 kJ.m^{-3} pour les aimants respectivement issus des synthèses A et B. Ces résultats montrent que l'augmentation de la fraction volumique, ainsi que des caractéristiques magnétiques intrinsèques, permet une forte augmentation du produit énergétique maximum de l'aimant.

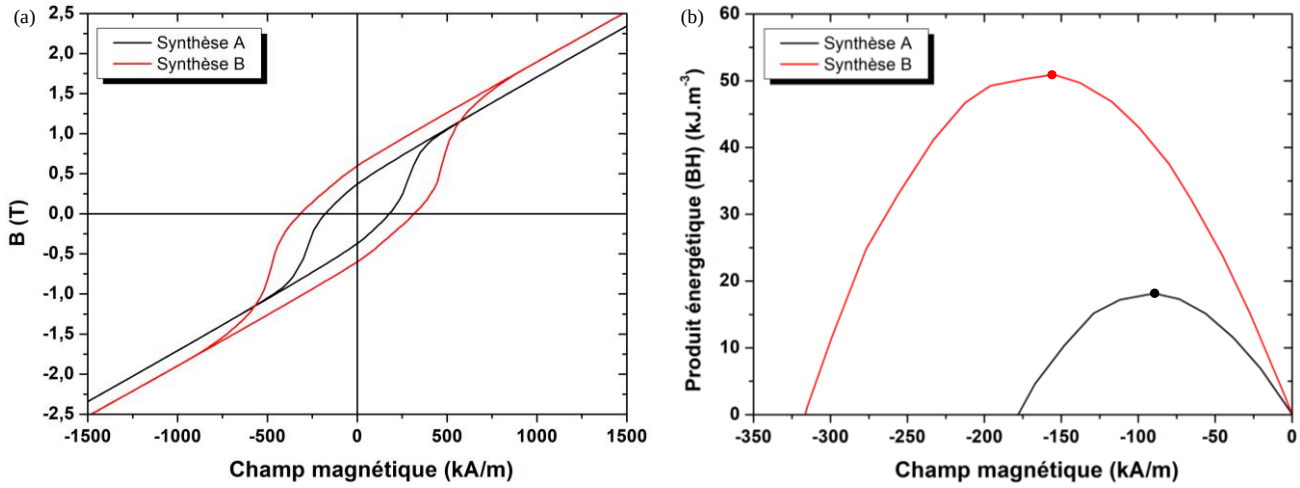


Figure 2-50 : (a) Cycles en induction magnétique des alignements issus des synthèses A et B, tenant compte d'une fraction volumique en Co métallique respectivement de 26 % et de 36 %, (b) Produit de la courbe d'induction magnétique et du champ magnétique, permettant d'obtenir le produit énergétique maximum

Tableau 2-12 : Récapitulatif de l'ensemble des résultats magnétiques

Caractéristiques	*Synthèse A*	*Synthèse B*
H_c (kA.m^{-1})	263	470
M_r/M_s	0,80	0,93
$\mathcal{R}$	0,55	0,67
f_m (%)	0,84	0,75
f_v (%)	26	36
B_r (mT)	371	590
$(BH)_{max}$	18	50

En conclusion, nous avons obtenu le profil de l'induction magnétique générée par une couche magnétique nanostructurée et l'avons simulée sous *Comsol Multiphysics*, ajustant correctement les mesures expérimentales. Enfin, l'influence de la morphologie des particules a montré une hausse de la fraction volumique en cobalt métallique au sein du matériau. Ceci est expliqué par un meilleur alignement des NBs, comme le laissaient supposer les observations MEB de surface, les profils de texture DRX ainsi que les mesures magnétométriques. Cette augmentation de fraction volumique, ainsi que la qualité d'alignement, ont fortement augmenté le produit énergétique maximum, passant de 18 $kJ.m^{-3}$ à 50 $kJ.m^{-3}$.

IV. Performances de la couche nanostructurée : actionnement de dispositifs MEMS

Le matériau magnétique étant désormais caractérisé, les performances des aimants obtenus vont être étudiées pour la transduction et la mise en résonance de dispositifs MEMS préalablement fabriqués. L'objectif de cette partie est de montrer qu'un actionnement de microsystèmes est réalisable à l'aide d'aimants permanents nanostructurés de dimensions sub-millimétriques. L'actionnement des MEMS sera ensuite comparé aux mesures d'induction à la micro-sonde pour évaluer la cohérence de l'ensemble des mesures.

IV.1 - Fonctionnement des MEMS étudiés et du banc de mesures

Les dispositifs MEMS utilisés pour cette preuve de concept sont mis en mouvement à l'aide d'une force électromagnétique, et leur déformation est détectée à l'aide de piézorésistances. Ces systèmes, représentés sur la Figure 2-51, ont été précédemment fabriqués par l'équipe MEMS du LAAS-CNRS au cours de projets menés en parallèle de cette thèse [24]. Ces MEMS sont élaborés en silicium et incluent un élément vibrant, libre de se déplacer, ainsi qu'un élément non vibrant utilisé comme référence de mesure pour diminuer les effets statiques. Suivant les dispositifs, ces éléments sont soit des bras de leviers, soit des membranes.

Intéressons-nous tout d'abord au fonctionnement d'un bras de levier. Pour actionner ce dispositif hors du plan, un courant sinusoïdal I est appliqué à la piste d'actionnement entourant l'élément vibrant. Un champ magnétique statique est généré perpendiculairement à la piste d'actionnement à l'aide d'un aimant permanent. Grâce à la force de Lorentz, le bras de levier vibre hors du plan. Lorsque la fréquence du courant appliqué correspond à la fréquence de résonance mécanique du microsystème, l'amplitude de vibration est alors maximale. Ces fréquences de résonance sont dépendantes du type de structure utilisé, de la géométrie et de la masse du MEMS ainsi que de son environnement.

Afin d'assurer la détection des pics de résonance, les piézorésistances (PZR) sont disposées à l'encastrement des MEMS, zone où les contraintes issues des déformations à la résonance sont maximales. Les oscillations mécaniques du MEMS sont converties par la PZR en une variation de résistance $\frac{\Delta R}{R}$. Cette variation de résistance est alors mesurée grâce à une carte électronique, dont le principe est développé dans la section suivante. Le principe d'actionnement est identique dans le cas d'une membrane. Une piste d'actionnement entoure la membrane et passe par son centre : un champ magnétique doit être appliqué perpendiculairement à cette diagonale. Deux piézorésistances placées perpendiculaires l'une à l'autre sont utilisées pour la détection.

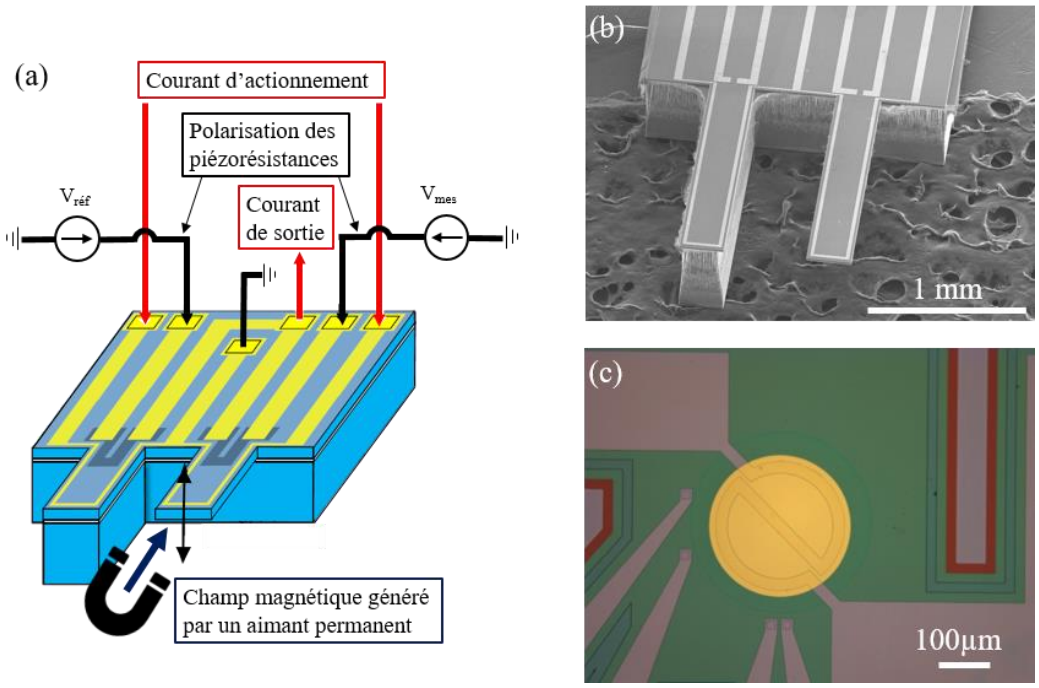


Figure 2-51 : (a) Représentation schématique d'un dispositif MEMS à actionnement électromagnétique et détection piézorésistive (issue et adaptée de [25]), (b) Image MEB d'un bras de levier, (c) Image optique d'une membrane

Un analyseur de réseau vectoriel (*VNA*) est enfin utilisé pour détecter la réponse des piézorésistances. Le *VNA* génère deux tensions complémentaires d'excitation $V_{réf}$ et V_{mes} et mesure le signal de sortie de l'amplificateur transimpédance. Le courant de sortie $i_{out}(\omega)$ résulte de la somme de $i_{réf}$ et i_{mes} qui correspond à la variation de la piézorésistance.

$$i_{out}(\omega) = i_{réf} + i_{mes} \approx -i_{réf}\frac{\Delta R_{mes}}{R_{mes}}(\omega) \qquad \textbf{(2.25)}$$

L'ensemble du montage est détaillé dans le synoptique de l'annexe 3.

IV.2 - Preuve de concept de l'actionnement par report d'aimant nanostructuré

a. Report d'aiguille nanostructurée sur membrane MEMS

Une preuve de concept de l'actionnement d'un dispositif MEMS à l'aide d'un matériau magnétique nanostructuré est tout d'abord effectuée sur un dispositif de type membrane. Pour cela, deux échantillons en forme d'aiguilles sont retirés d'un alignement classique à l'aide d'une pince : l'un des deux est caractérisé par magnétométrie tandis que l'autre est utilisé pour l'actionnement. Les NBs utilisés pour cet alignement, représentés sur la Figure 2-52, présentent une longueur de 124 ± 29 nm et un diamètre de 17 ± 2 nm.

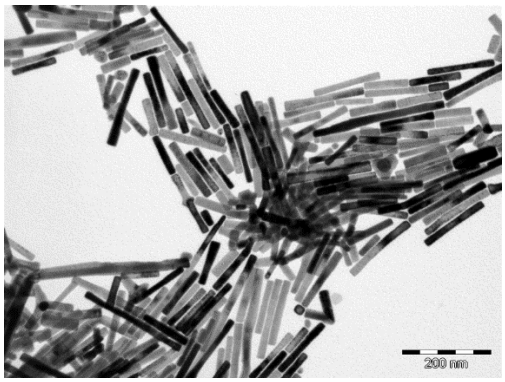


Figure 2-52 : Cliché MET des NBs utilisés pour l'alignement en aiguilles

La Figure 2-53 représente le cycle en aimantation obtenu, présentant un rapport d'aimantation rémanente sur aimantation à saturation de 0,93, un champ coercitif de 416 $kA.m^{-1}$ et une rectangularité de cycle de 0,80.

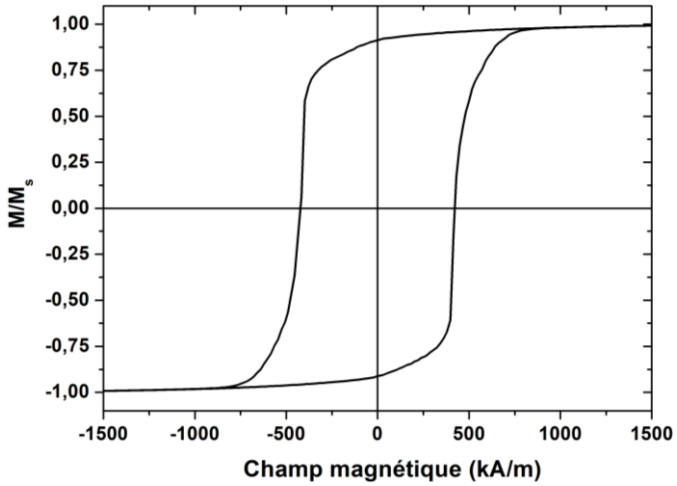


Figure 2-53 : Cycle d'hystérésis mesuré à 300 K d'une aiguille de l'alignement utilisée pour la mise en actionnement du MEMS

La fine aiguille récupérée de l'alignement, de longueur 2,8 mm, de largeur 210 µm et d'épaisseur 40 µm, est disposée à une distance de 430 µm de la membrane MEMS, comme représenté sur la Figure 2-54.a. Les piézorésistances sont polarisées à une tension de 1,5 V tandis qu'un courant de 40 mA est généré au sein des pistes d'actionnement. En réalisant un balayage fréquentiel du courant d'actionnement entre 530 kHz et 545 kHz, un pic de résonance présentant une amplitude maximale de 11 mV est obtenu. Celui-ci est représenté sur la Figure 2-54.b.

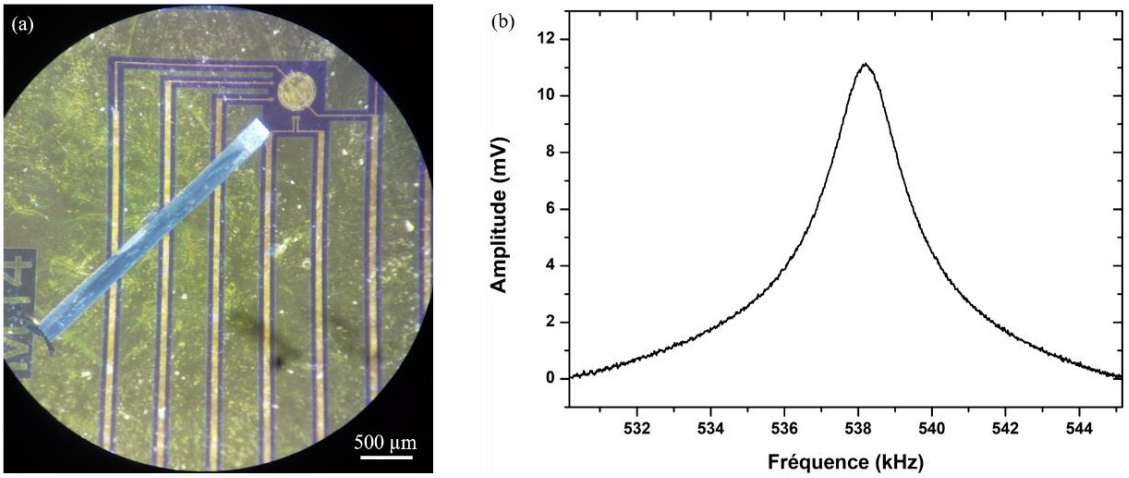


Figure 2-54 : (a) Image optique de l'aiguille de Co nanostructurée déposée sur la puce en Si et approchée de la membrane MEMS, (b) Pic de résonance obtenu en actionnant de 40 mA et en polarisant les piézorésistances à 1,5 V

Il s'agit ici de la preuve de concept qu'un matériau nanostructuré à base de NBs de Co génère suffisamment d'induction magnétique pour actionner un dispositif MEMS en étant reporté sur celui-ci. Afin d'étudier l'influence de la distance entre le MEMS et l'aimant sur la variation du pic de résonance, nous allons désormais étudier le cas de l'actionnement d'un bras de levier via un aimant nanostructuré placé en vis-à-vis de celui-ci.

b. Actionnement d'un bras de levier

L'alignement issu de la synthèse B étudié précédemment dans le paragraphe III.2 - , représenté sur la Figure 2-55.a, a été utilisé pour actionner un dispositif MEMS en forme de bras de levier. Ses dimensions latérales sont de 1300x280 µm² tandis que l'épaisseur est égale à 90 µm. Les caractéristiques ont été mesurées par VSM, présentant un rapport d'aimantation rémanente sur aimantation à saturation de 0,93, un champ coercitif de 470 kA.m^{-1} et un aspect rectangulaire de cycle égal à 0,67.

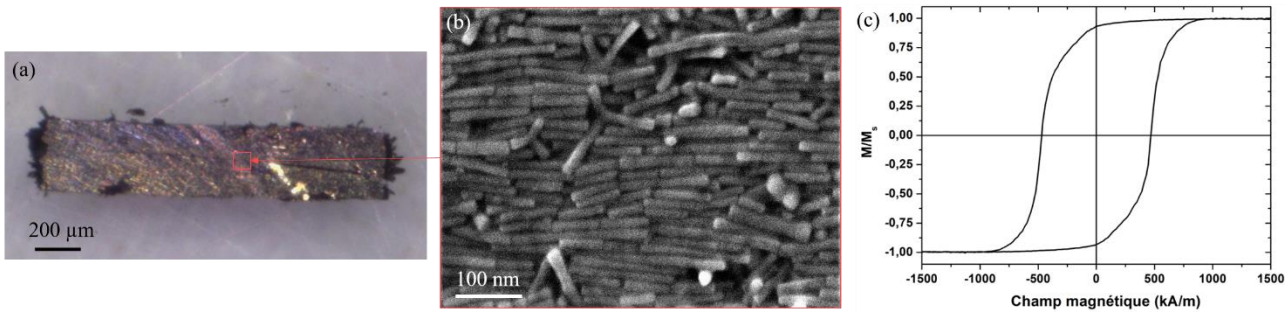


Figure 2-55 : (a) Image optique de l'échantillon utilisé pour l'actionnement, (b) Image MEB de cet échantillon, (c) Cycle d'hystérésis mesuré à 300 K d'une autre aiguille

Cet échantillon est placé sur un support dont le déplacement est contrôlé dans les trois directions de l'espace à l'aide de vis micrométriques de pas égal à 10 µm. Le dispositif MEMS est placé face à l'aimant. Un contrôle précis de la distance MEMS – aimant est réalisé à l'aide d'une caméra placée au-dessus du montage, tandis que le positionnement dans la direction verticale nécessite un miroir biseauté à 45°. L'ensemble de ce montage est représenté sur la Figure 2-56.

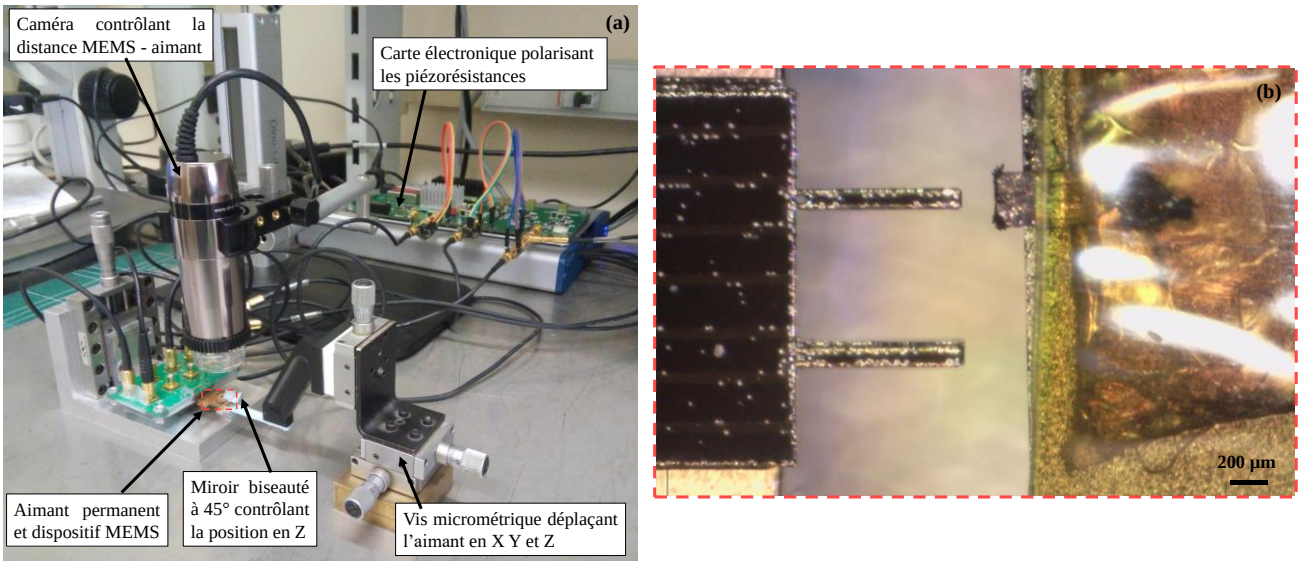


Figure 2-56 : (a) Montage du banc de mesures de l'actionnement du bras de levier à l'aide de l'aimant nanostructuré, (b) Image optique du MEMS placé en face de l'aimant

La piste d'actionnement est alimentée par un courant de 30 mA tandis que les piézorésistances sont polarisées à une tension de 1 V. L'aimant est approché jusqu'à une distance de 32 µm, et les pics de résonance sont mesurés par pas de déplacement de 10 µm. La Figure 2-57.a présente les différents pics de résonance pour des distances comprises entre 50 µm et 400 µm. Nous observons que ces pics sont très bien définis et présentent de fortes amplitudes. Le maximum de chacun de ces pics est ensuite reporté sur la Figure 2-57.b pour des distances comprises entre 32 µm et 600 µm. Nous observons que le maximum d'amplitude de vibration atteint 104 mV à une distance de 32 µm avant de décroître

à 40 mV à 100 µm et à une valeur nulle au-delà de 450 µm. Sur le même graphique nous avons reporté la décroissance de l'induction en fonction de la distance à l'aimant simulée sous *Comsol Multiphysics*. Les deux courbes suivent la même loi. Ces résultats nous permettent de vérifier que le dispositif MEMS est bien actionné par la force de Lorentz.

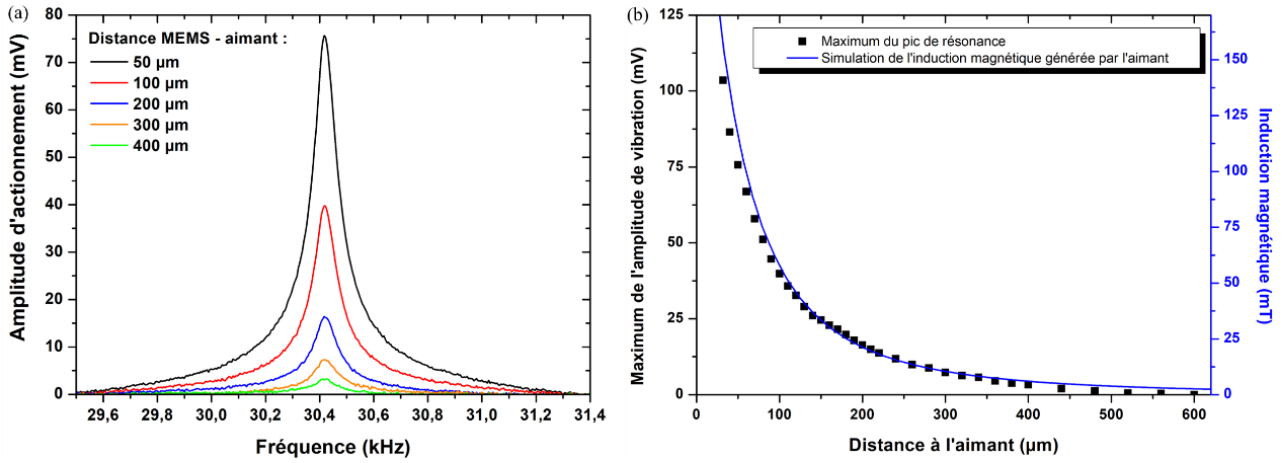


Figure 2-57 : (a) Pics de résonance du bras de levier obtenus à différentes distances MEMS – aimant, (b) Amplitude maximum des pics de résonance en fonction de la distance MEMS – aimant et simulation de l'induction magnétique générée par le micro-aimant en fonction de la distance

En conclusion, l'actionnement de dispositifs MEMS est réalisable à l'aide d'un aimant permanent structuré par un alignement de NBs de Co de dimensions millimétriques. Les pics de résonance sont parfaitement définis, jusqu'à une distance d'environ 400 µm. Au-delà de celle-ci, l'induction magnétique générée devient insuffisante. Pour un actionnement à plus longue portée à courant constant, une augmentation du volume de l'aimant ou une amélioration de ses performances sera nécessaire.

V. Conclusion du chapitre 2

Ce deuxième chapitre a présenté la réalisation et la caractérisation de couches magnétiques sub-millimétriques aux propriétés d'aimants permanents de hautes performances. La synthèse des briques élémentaires de NBs de Co a été améliorée permettant d'obtenir des particules de forme contrôlée de manière reproductible avec un rapport d'aspect d'environ 7. Nous avons également mis en évidence la possibilité d'augmenter la teneur massique en cobalt métallique des particules à 88% en réalisant les synthèses sous atmosphère d'argon. En perspective, une amélioration de la synthèse en vue d'éliminer la présence de multipods serait nécessaire pour améliorer davantage la qualité d'alignement.

L'alignement des particules synthétisées a ensuite permis d'obtenir des couches magnétiques denses sur substrat de silicium. La caractérisation de la texture des couches par DRX a été développée théoriquement et expérimentalement, permettant d'accéder à l'analyse quantitative de la distribution angulaire des particules, dans le plan et hors du plan du substrat. Ces caractérisations ont souligné la qualité du matériau obtenu, présentant dans les conditions optimales des largeurs à mi-hauteurs des distributions angulaires dans le plan de 12° et hors du plan de 16°.

L'instrumentation d'une microsonde à effet Hall a permis de cartographier le champ magnétique rayonné par les aimants. Couplés à des simulations réalisées sous *Comsol Multiphysics*, ces résultats permettent alors d'accéder à la fraction volumique en Co métallique. C'est ainsi que le profil d'induction magnétique générée à l'extérieur de ces aimants a été mesuré, et a souligné l'importance de la qualité intrinsèque des NBs de cobalt structurant le matériau sur le champ magnétique rayonné. La fraction volumique a été obtenu à l'aide de ces mesures, nous permettant de tracer la courbe en induction magnétique et de déduire le produit énergétique maximum $(BH)_{max}$ atteignant 50 kJ.m^{-3}.

Enfin, la preuve de concept de l'actionnement de dispositifs MEMS a été effectuée en reportant des échantillons magnétiques issus des alignements. Les pics de résonance sont bien définis, et leur maximum décroît en fonction de la distance suivant la même courbe que l'induction magnétique. Ces échantillons sous forme d'aiguilles issues des alignements étant récupérés à la pince à partir des couches, leurs formes ne sont pas maîtrisées. C'est pour cette raison que nous allons nous intéresser dans le chapitre suivant à la mise en forme de couches magnétiques, au travers d'un procédé qui devra être compatible avec la réalisation de dispositifs MEMS.

Bibliographie du chapitre 2

[1] M. Vázquez, *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2015.

[2] P. Aranda et J. M. Garcia, « Porous Membranes for the Preparation of Magnetic Nanostructures », *J. Magn. Magn. Mater.*, n° 249, p. 214-219, 2002

[3] X.-Y. Lv, J.-W. Hou, Z.-X. Gao, et H.-F. Liu, « Synthesis and Characteristics of Large-Area and High-Filling CdS Nanowire Arrays in AAO Template », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, n° 5, p. 3709-3712, 2018.

[4] C. Li, C. Ni, W. Zhou, X. Duan, et X. Jin, « Phase stability of Co nanowires prepared by electrodeposition via AAO templates », *Mater. Lett.*, vol. 106, p. 90-93, 2013.

[5] L. G. Vivas, J. Escrig, D. G. Trabada, G. A. Badini-Confalonieri, et M. Vázquez, « Magnetic anisotropy in ordered textured Co nanowires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 25, p. 252405, 2012.

[6] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, et G. Seyedi, « Crystallinity and magnetic properties of electrodeposited Co nanowires in porous alumina », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, n° 10, p. 1826-1831, 2012.

[7] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, et A. H. Montazer, « Fabrication of single crystalline, uniaxial single domain Co nanowire arrays with high coercivity », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 11, p. 113902, 2014.

[8] V. F. Puntes, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, et A. P. Alivisatos, « Synthesis of hcp-Co nanodisks », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 43, p. 12874–12880, 2002.

[9] F. Dumestre *et al.*, « Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods », *Angew. Chem.*, vol. 115, n° 42, p. 5371-5374, 2003.

[10] K. Soulantica *et al.*, « Magnetism of single-crystalline Co nanorods », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, n° 15, p. 152504, 2009.

[11] N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent, et F. Fiévet, « Cobalt-based anisotropic particles prepared by the polyol process », *J. Mater. Chem.*, vol. 13, n° 2, p. 312–318, 2003.

[12] E. Anagnostopoulou, B. Grindi, L.-M. Lacroix, F. Ott, I. Panagiotopoulos, et G. Viau, « Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets », *Nanoscale*, vol. 8, n° 7, p. 4020-4029, 2016.

[13] Y. Soumare *et al.*, « Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, nº 12, p. 1971-1977, 2009.

[14] M. Pousthomis *et al.*, « Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios », *Nano Res.*, vol. 8, nº 7, p. 2231-2241, 2015.

[15] K. Mrad *et al.*, « Control of the crystal habit and magnetic properties of Co nanoparticles through the stirring rate », *CrystEngComm*, vol. 19, nº 25, p. 3476-3484, 2017.

[16] S. Ener *et al.*, « Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets », *Acta Mater.*, vol. 145, p. 290-297, 2018.

[17] E. Anagnostopoulou, « A new route for rare-earth free permanent magnets: synthesis, structural and magnetic characterizations of dense assemblies of anisotropic nanoparticles », PhD Thesis, INSA de Toulouse, 2016.

[18] K. A. Atmane *et al.*, « High temperature structural and magnetic properties of cobalt nanorods », *J. Solid State Chem.*, vol. 197, p. 297–303, 2013.

[19] J.-M. Rueff, N. Masciocch, P. Rabu, A. Sironi, et A. Skoulios, « Synthesis, structure and Magnetism of Homologous Series of Polycrystalline Cobalt Alkane Mono- and Dicarboxylate Soaps », *Chem Eur J*, vol. 8, nº 8, p. 1813-1820, 2002.

[20] L. J. E. Hofer et W. C. Peebles, « Preparation and X-ray diffraction studies of a new cobalt carbide1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, nº 4, p. 893–899, 1947.

[21] G. Shaw, R. B. G. Kramer, N. M. Dempsey, et K. Hasselbach, « A scanning Hall probe microscope for high resolution, large area, variable height magnetic field imaging », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 87, nº 11, p. 113702, 2016.

[22] N. M. Dempsey *et al.*, « Micro-magnetic imprinting of high field gradient magnetic flux sources », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, nº 26, p. 262401, 2014.

[23] D. L. Roy *et al.*, « Fabrication and characterization of polymer membranes with integrated arrays of high performance micro-magnets », *Mater. Today Commun.*, vol. 6, p. 50-55, 2016.

[24] I. Dufour *et al.*, « The Microcantilever: A Versatile Tool for Measuring the Rheological Properties of Complex Fluids », *J. Sens.*, vol. 2012, p. 1-9, 2012.

[25] M. D. Manrique Juarez, « Micro and nanoactuators based on bistable molecular materials », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2017.

Chapitre 3. Mise en forme et caractérisation de micro-aimants nanostructurés

I. Introduction

Nous avons présenté et discuté la technique utilisée pour réaliser des dépôts de matériaux magnétiques pleine plaque par séchage d'une solution de nanobâtonnets de cobalt sous champ magnétique. L'objectif du projet étant d'actionner des dispositifs MEMS à transduction électromagnétique, cet aimant permanent nécessite désormais d'être mis en forme afin de présenter une géométrie optimale maximisant l'induction magnétique générée tout en offrant une aimantation planaire. Le procédé doit également être compatible avec les techniques usuelles de microélectronique. Une méthode classique de gravure est envisageable pour obtenir un aimant localisé. Cependant, cette approche conduit à une grande perte de matière. Dans ce chapitre, nous présentons une technique d'assemblage localisé de nanobâtonnets assisté par magnétophorèse pour la réalisation d'aimants nanostructurés.

Des simulations préliminaires sont tout d'abord effectuées afin d'obtenir un cahier des charges du dimensionnement de l'aimant. La forme de celui-ci sera optimisée en vue de maximiser l'induction magnétique générée à une distance de 200 µm pour l'actionnement de microleviers. Nous réaliserons ensuite un état de l'art des techniques de mise en forme et d'assemblage dirigé de particules, tout en présentant des résultats préliminaires.

A l'issue de cette partie, le principe de magnétophorèse sera choisi comme la méthode d'assemblage dirigé de nanobâtonnets en vue de former un aimant permanent. La réalisation de ce procédé sera vérifiée à une échelle millimétrique en obtenant un aimant permanent nanostructuré autosupporté qui sera ensuite caractérisé magnétiquement. Afin de répondre au cahier des charges initial, le principe de magnétophorèse sera ensuite appliqué à une échelle micrométrique en élaborant des aimants permanents sur un substrat de silicium, successivement sur une épaisseur de 20 µm puis de 200 µm. Le dépôt sera ensuite optimisé pour obtenir un aimant de dimensions parfaitement maîtrisées. L'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué durant l'élaboration de l'aimant sera étudiée avant d'optimiser la quantité de matière nécessaire au dépôt ainsi que la sélectivité de celui-ci. Les propriétés de l'aimant ainsi formé seront étudiées, avant de s'intéresser dans un dernier temps à l'intégration du procédé de fabrication de l'aimant durant la réalisation de dispositifs MEMS.

II. Simulations préliminaires et cahier des charges

Avant de s'intéresser à la fabrication de l'aimant permanent, déterminons un cahier des charges optimisant la géométrie de celui-ci. Les dimensions idéales sont calculées par des simulations sous *Comsol Multiphysics* de l'induction magnétique générée par un aimant permanent, en son centre, à une distance de 200 µm. Cette valeur, choisie arbitrairement, est typique dans le domaine de l'actionnement des microsystèmes. Nous étudierons dans un premier temps l'influence du volume sur le champ magnétique rayonné, puis l'effet de la forme de l'aimant permanent.

II.1 - Influence du volume de l'aimant sur l'induction magnétique générée

Comparons l'induction magnétique générée par un aimant de faible volume avec celle générée par un aimant de volume important. Dans le premier cas, simulons un aimant parallélépipédique d'épaisseur 20 µm et de largeur 100 µm tandis que dans le deuxième cas intéressons-nous à un aimant d'épaisseur égale à 200 µm et de largeur 500 µm. Le profil d'induction magnétique est tracé à partir du centre de chacun d'eux sur la Figure 3-1, en tenant compte d'une fraction volumique en cobalt égale à 50 % et une induction magnétique rémanente de 0,86 T.

L'aimant de faible volume génère une induction magnétique importante à courte distance, atteignant une valeur de 175 mT à une distance de 10 µm, mais qui décroit rapidement jusqu'à atteindre une valeur quasiment nulle à une distance de 200 µm. Le micro-aimant de volume plus important génère une induction magnétique semblable à sa surface, atteignant une valeur de 325 mT à 10 µm, et diminue lentement jusqu'à une induction magnétique de 75 mT à une distance de 200 µm.

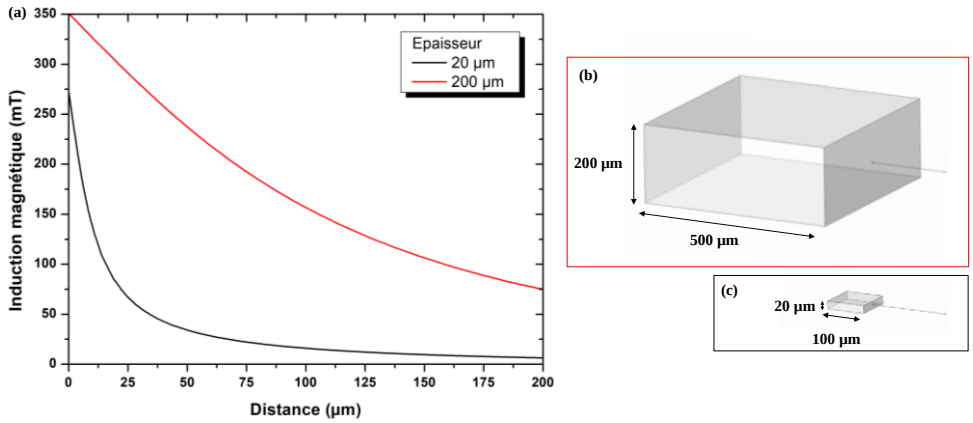


Figure 3-1 : (a) Profil de l'induction magnétique pour un aimant de largeur 100 µm et d'épaisseur 20 µm (courbe noire) représenté schématiquement sur (c) et d'un aimant de largeur 500 µm et d'épaisseur 200 µm (courbe rouge) représenté schématiquement sur (b)

Ces deux aimants génèrent donc une induction magnétique dont la valeur est importante à une distance de l'ordre de grandeur de leurs dimensions. Un aimant de faibles dimensions peut être utilisé dans le cas où une application nécessite une induction magnétique importante à très faible distance et pour laquelle peu d'espace est disponible. Un volume plus important d'aimant est requis dans les situations où l'induction magnétique doit être générée sur une plus longue distance, tel que dans le cas d'un bras de levier où l'aimant est situé à l'encastrement.

II.2 - Influence de la forme de l'aimant sur l'induction magnétique

Durant cette étude, l'épaisseur de la couche magnétique est fixée à 200 µm afin de faciliter la mise en place d'un nouveau procédé tout en générant une induction magnétique suffisante. Notons que ces deux valeurs peuvent être amenées à changer suivant les applications souhaitées. La simulation est réalisée sur des aimants constitués d'une assemblée de nanobâtonnets alignés, dont la fraction volumique est égale à 50 % et dont l'induction magnétique rémanente vaut 0,86 T.

Dans un premier temps, la largeur de l'aimant est fixée à 200 µm tandis que sa longueur varie (Figure 3-2.a). L'aimantation est selon x et le profil de la composante de l'induction magnétique B_x est représentée en fonction de la distance à l'aimant sur la Figure 3-2.b pour différentes longueurs. On observe qu'une faible longueur d'aimant (50 µm) engendre une faible induction magnétique à la surface, égale à 120 mT, et décroît lentement, tandis qu'une longueur importante (1000 µm) permet d'atteindre une induction magnétique de 375 mT, mais décroît plus rapidement lorsque la distance x augmente. Afin d'optimiser la longueur de l'aimant à notre application, l'induction magnétique à 200 µm est tracée sur la Figure 3-2.c pour différentes longueurs d'aimants. Celle-ci augmente fortement pour une faible longueur jusqu'à se stabiliser à une valeur maximale égale à 50 mT. Ceci s'explique par une compétition entre l'augmentation du volume magnétique et l'augmentation du facteur démagnétisant, accentuant le champ démagnétisant qui s'oppose à l'aimantation au sein du matériau. Pour un aimant de 500 µm de long, 90 % de la valeur maximale est atteinte.

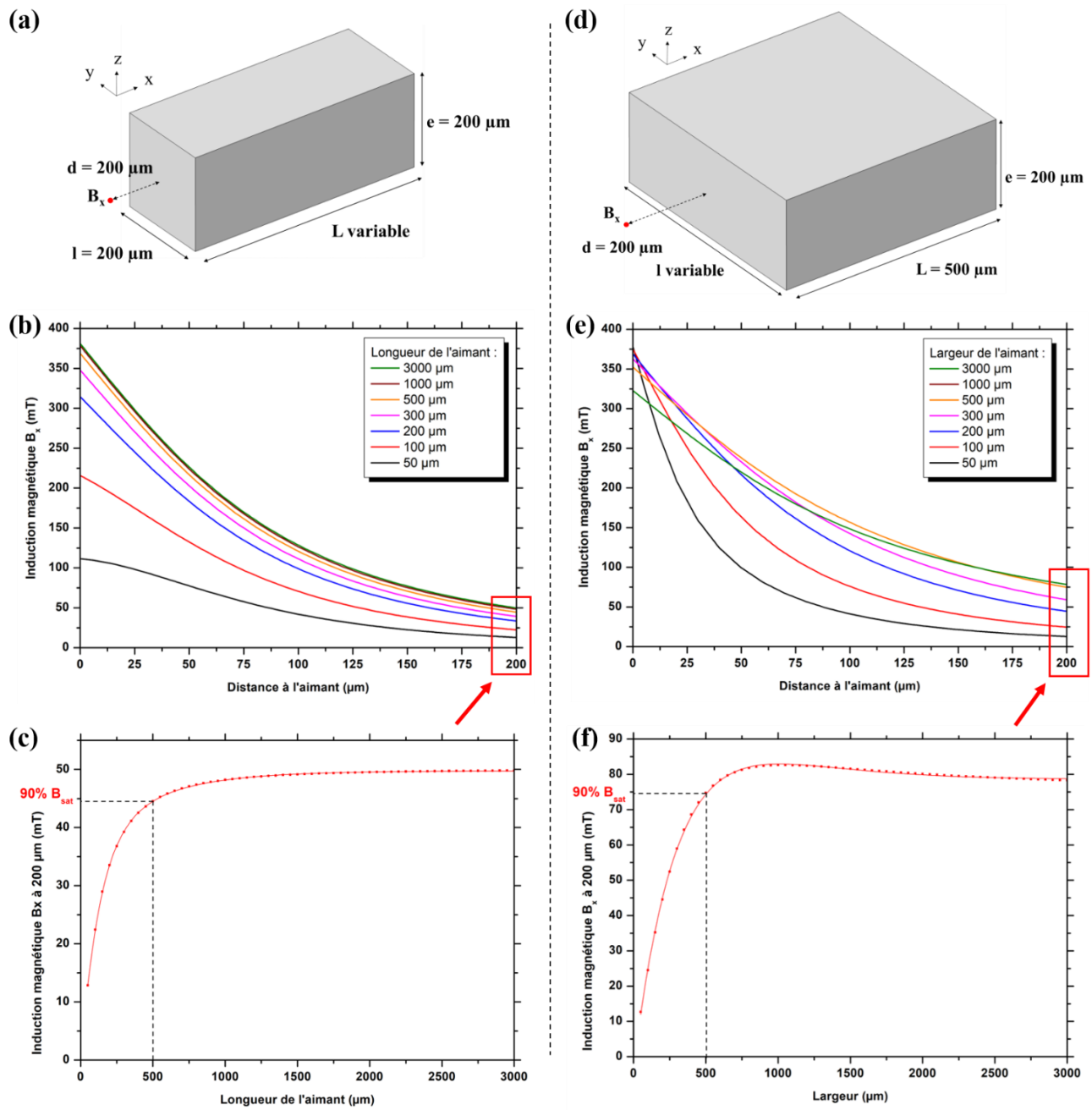


Figure 3-2 : (a) et (d) Représentations schématiques des aimants simulés, (b) Profil de la composante de l'induction magnétique, mesurée au centre de l'aimant, parallèle à l'aimantation respectivement en fonction de la longueur de l'aimant, pour une largeur fixée à 200 µm et (e) en fonction de la largeur, pour une longueur fixée à 500 µm, (c) et (f) Evolutions de l'induction magnétique mesurée à 200 µm, au centre de l'aimant, respectivement en fonction de la longueur de l'aimant et de sa largeur

Pour optimiser la largeur de l'aimant, la longueur est désormais fixée à 500 µm et le profil de l'induction magnétique à la sortie de l'aimant est tracé sur la Figure 3-2.e. Nous observons une décroissance plus faible pour une largeur plus importante. L'induction magnétique est ensuite tracée à une distance de 200 µm en fonction de la largeur sur la Figure 3-2.f. La courbe augmente également

fortement pour une faible largeur, puis atteint une induction magnétique maximale avant de décroître légèrement. Cette variation se justifie par la diminution du facteur démagnétisant et par l'augmentation du volume magnétique. La largeur optimale est de 500 µm, choisie pour une induction magnétique atteignant 90 % de la valeur à saturation.

En conclusion, la suite de ce chapitre visera à réaliser un aimant permanent parallélépipédique d'épaisseur 200 µm à base carrée de largeur 500 µm qui est le meilleur rapport entre taille de l'aimant et induction rayonnée à 200 µm. Une méthode classique de mise en forme par gravure humide est étudiée avant de présenter un état de l'art des techniques d'auto-assemblage dirigé de particules rencontrées dans la littérature.

III. Etat de l’art sur les dépôts localisés de particules magnétiques et résultats préliminaires

Le cahier des charges définissant les dimensions optimales d’une couche magnétique générant un maximum d’induction magnétique à une distance de 200 µm ayant été obtenu, nous allons désormais nous intéresser aux diverses techniques de mise en forme d’aimants permanents. Pour cela, des résultats préliminaires de gravure seront dans un premier temps présentés. Nous aborderons ensuite les différentes techniques d’assemblages capillaires dirigés de nanoparticules, avant de détailler plus spécifiquement la méthode assistée par magnétophorèse.

III.1 - Couche dense mise en forme par gravure

Une première méthode de mise en forme, classiquement utilisée en microélectronique, consiste à déposer un matériau sur l’ensemble du substrat sous forme de couche mince et à le graver localement. Pour ce faire, le principe de photolithographie est employé et consiste en une succession d’étapes, illustrées sur la Figure 3-3, qui conduit à protéger localement la couche à graver à l’aide d’une résine : tout d’abord, une résine photosensible est déposée, puis insolée localement par des rayons UV à travers un masque sur lequel ont été dessinés des motifs opaques. Dans le cas d’une résine positive, la zone exposée se dissout lorsqu’elle est plongée dans un développeur chimique spécifique. On peut ensuite avoir recours à deux techniques de gravure distinctes pour éliminer la couche magnétique : la gravure humide ou la gravure sèche. La gravure sèche consiste à bombarder l’échantillon avec des ions d’un plasma : cette méthode est essentiellement physique, et conduit donc à des profils de gravure anisotropes. La gravure humide repose quant à elle sur l’utilisation de réactions chimiques et conduit donc à des profils de gravure isotropes.

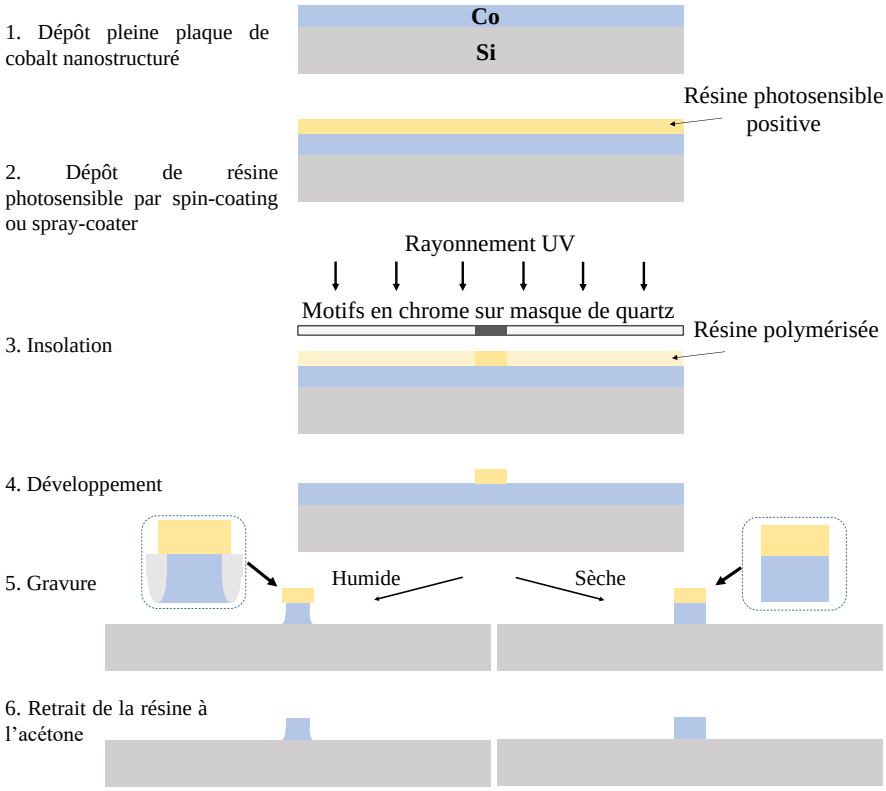


Figure 3-3 : Représentation schématique des étapes de photolithographie et de gravure

La technique de gravure sèche n'a pas été testée pour mettre en forme un alignement de NBs de Co dû à la possible perte d'adhérence de la couche magnétique sur le substrat de silicium au sein du bâti. Un test de gravure humide a par ailleurs été réalisé avec succès pour mettre en forme une couche de 72 µm d'épaisseur constituée d'un alignement de nanobâtonnets de cobalt déposé sur un substrat de silicium. Pour cela, une épaisseur de 8,5 µm de résine photosensible AZ 4999 est vaporisée par *spray-coating*. Celle-ci est ensuite insolée à travers un masque comportant un motif opaque carré de 1,5 mm de côté. Après développement de la résine dans un bain de *MFCD-26*, la gravure humide à proprement parler est effectuée. L'échantillon est plongé pendant 10 s dans de l'acide nitrique HNO_3 dilué à 75 % dans de l'eau déionisée, avant d'être rincé. Enfin, la résine protégeant la couche magnétique est retirée par immersion dans de l'acétone (environ 10 s). Les résultats de chaque étape sont imagés sur la Figure 3-4. Une couche magnétique de longueur 1,5 mm, de largeur 1,2 mm et d'épaisseur 72 µm est finalement obtenue. Les résultats magnétiques montrent que les performances ne sont pas dégradées suite à ce protocole. La couche présente un champ coercitif de 487 kA.m^{-1} et un rapport M_r/M_s de 0,89. Néanmoins, la forme générale de la couche est peu maîtrisée. Les extrémités présentent une structure particulièrement rugueuse, et une des dimensions de la couche est inférieure au motif du masque, probablement due à la nature anisotrope du matériau. De plus, des problèmes d'adhérence (répertoriées dans le Tableau 3-1) apparaissent lorsque ce procédé est réalisé pour des épaisseurs supérieures ou pour des dimensions latérales plus faibles.

Tableau 3-1 : Tests de mise en forme effectués pour différentes dimensions et résultats d'adhérence obtenus

Dimensions latérales	*Epaisseur*	*Adhérence*
2x2 mm²	62 µm	Correcte
2x2 mm²	55 µm	Faible
2x2 mm²	18 µm	Correcte
1,5x1,5 mm²	81 µm	Correcte
1,5x1,5 mm²	80 µm	Faible
1,5x1,5 mm²	72 µm	Correcte
1,5x1,5 mm²	71 µm	Faible
1,5x1,5 mm²	65 µm	Faible
1,5x1,5 mm²	52 µm	Faible
1,5x1,5 mm²	23 µm	Correcte
900x900 µm²	70 µm	Faible

(1) Dépôt résine et insolation (2) Gravure chimique (3) Retrait de la résine

Cycle en aimantation de la couche mise en forme

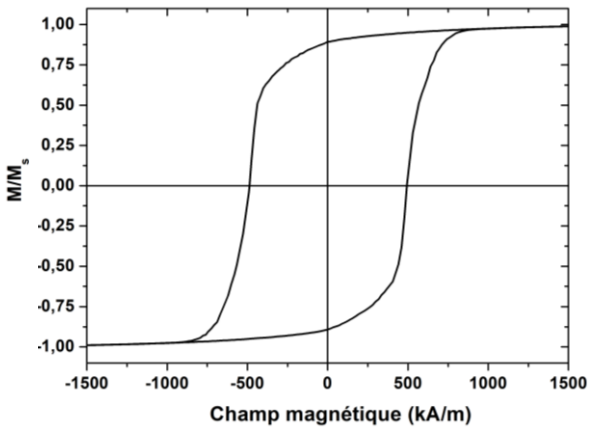


Figure 3-4 : Images optiques de la mise en forme par gravure humide et cycle en aimantation normalisé mesuré à 300 K de la couche magnétique obtenue

En conclusion, atteindre la géométrie d'aimant définie précédemment de 500x500x200 μm^3 s'avère compliqué à mettre en œuvre par une technique de gravure humide. La nature anisotrope du matériau empêche d'obtenir une mise en forme parfaitement définie dans les deux directions du plan. Des problèmes d'adhérence et de reproductibilité apparaissent lorsque l'épaisseur devient importante et les dimensions latérales faibles. De plus, ce moyen de mise en forme abouti à la perte d'une importante quantité de matière. Ces résultats peu concluants ont donc abouti à chercher dans la littérature d'autres méthodes de mise en forme, notamment par dépôt localisé et par assemblage dirigé de nanoparticules.

III.2 - Dépôt localisé

a. Dépôt par impression jet d'encre

Le dépôt par impression jet d'encre consiste à disperser des particules au sein d'un solvant puis à délivrer une goutte de faible volume, typiquement de l'ordre de quelques dizaines de picolitres. Pour cela, un transducteur piézoélectrique se déforme sous l'action d'un pulse de tension, délivrant le volume souhaité à l'aide d'un capillaire en verre. Plusieurs centaines de gouttes peuvent être libérées chaque seconde. Cette méthode est illustrée sur la Figure 3-5, issue de [1]. Les avantages sont multiples : le substrat ne nécessite pas de structuration et le dépôt est rapide, précis et à faible coût. Néanmoins, la dispersion correcte des particules au sein du solvant ainsi que l'ajustement de la tension de surface et de la viscosité de l'encre restent problématiques.

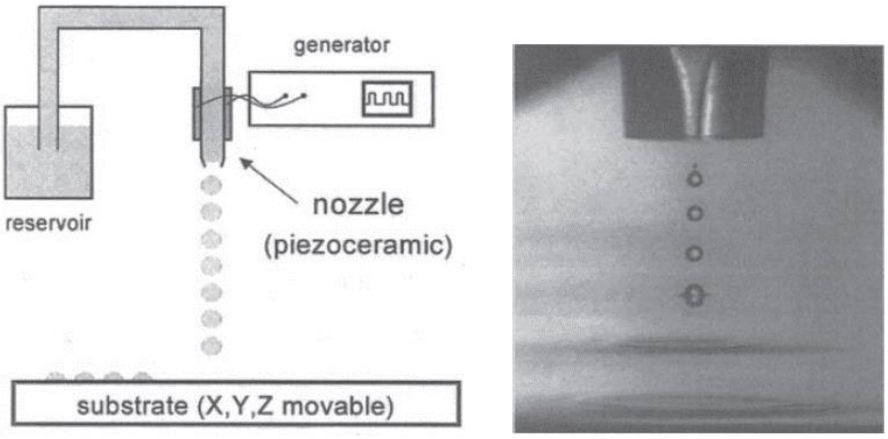


Figure 3-5 : Schéma de la méthode d'impression par jet d'encre (à gauche) ainsi qu'une image stroboscopique de gouttes éjectées d'un appareil Microdrop (gouttes de diamètre 65 µm et de volume 200 pL) (issu de [1])

Grâce à ce procédé, W. Voit *et al* ont déposé en 2003 des particules d'oxyde de fer Fe_2O_3 sur différents substrats pour obtenir des couches magnétiques, représentées sur la Figure 3-6.c, de dimensions micrométriques [2]. Tout d'abord, des nanoparticules de diamètre 65 nm sont synthétisées par voie chimique. Celles-ci sont ensuite dispersées à une concentration comprise entre 5 % et 10,5 % dans du glycérol en ajustant les paramètres rhéologiques du fluide. La tête d'impression délivre des gouttes d'encre magnétique de volume égal à 35 pL à une fréquence de 8,3 kHz, puis l'évaporation est accélérée grâce au chauffage du substrat à 100 °C, permettant d'obtenir une couche de particules magnétiques uniforme et d'épaisseur constante. La plus petite dimension spatiale atteinte est de 50 µm, pouvant être réduite à 10 µm grâce à une amélioration de la tête d'impression. L'épaisseur obtenue des structures magnétiques est comprise entre 100 nm et quelques micromètres, en fonction de la concentration et du nombre de passages.

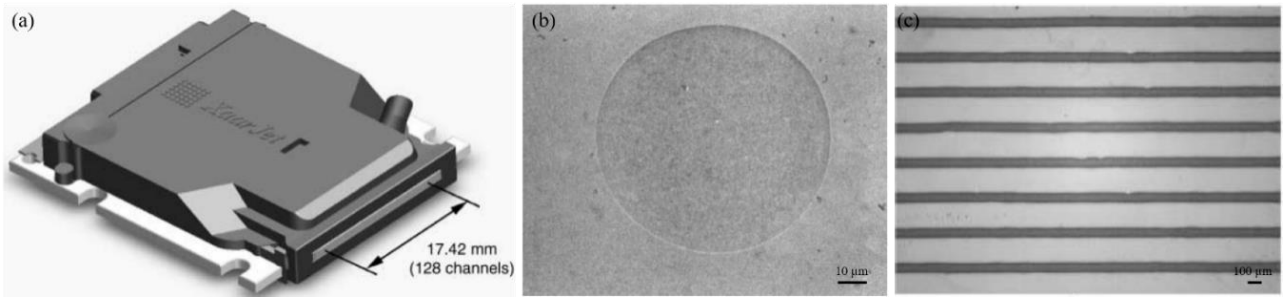


Figure 3-6 : Tête d'impression *XJ123-360* de *Xaar* comprenant 128 canaux disposés linéairement, (b) Image optique d'un seul dépôt de diamètre 80 µm sur un substrat de verre, (c) Structures magnétiques déposées par 10 passages sur verre. Les dimensions latérales sont comprises entre 60 µm et 80 µm (issu de [2])

Cette technique est donc adaptée pour obtenir une couche magnétique de dimensions latérales sub-millimétriques mais présentant une faible épaisseur. De plus, les résultats ne concernent pas l'alignement des particules dans une direction privilégiée. Ce dernier point a été traité par H. Song *et al* en 2014 [3]. Cette équipe a développé un procédé d'impression jet d'encre, exposé sur la Figure 3-7.a, déposant des nanoparticules de Co alignées à l'aide d'un électroaimant. Pour cette réalisation, une encre magnétique de faible viscosité (6 mPa.s) composée à 60 % en volume de nanoparticules de Co, de diamètre 40 nm, est éjectée par une tête d'impression d'ouverture 60 µm. Le support utilisé est un papier commercial absorbant rapidement le solvant de l'encre. Un électroaimant est placé sous la tête d'impression, et délivre un champ magnétique de 10 mT pour aligner les particules suivant l'axe x. Aussi, une protection magnétique, constituée de mu-métal, entoure la tête d'impression afin d'éviter toute agglomération des particules magnétiques au sein de celle-ci. Chaque goutte est déposée sur un diamètre d'environ 100 µm, et permet d'obtenir des couches magnétiques composées de nanoparticules alignées, comme le prouve la forme des cycles d'hystérésis obtenus dans les directions x et y.

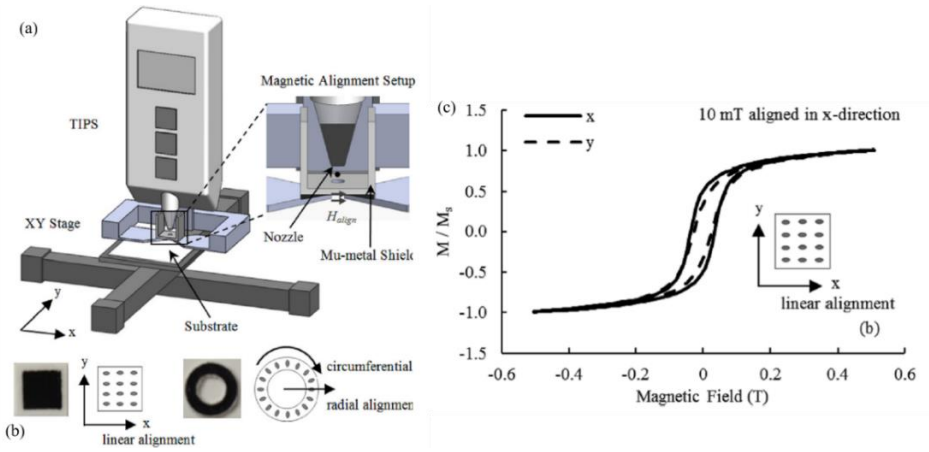


Figure 3-7 : (a) Représentation schématique de l'imprimante jet d'encre et de l'alignement magnétique, (b) Photos et schémas d'échantillons alignés dans la direction x et dans la direction radiale, (c) Courbe d'hystérésis normalisée mesurée dans la direction x et y d'un échantillon aligné dans la direction x (issu de [3])

Une technique similaire est réalisée par N. Fosso *et al* en 2018 en alignant des particules d'oxyde de fer pour des applications de traçage de contrefaçon [4]. Les structures réalisées présentent des dimensions latérales de 100 µm, mais leurs épaisseurs ne dépassent pas 3 µm. Enfin, citons les travaux de L. V. Cuong *et al* qui ont montré en 2018 [5] la réalisation d'aimant en NdFeB à base de microparticules. De diamètre initial 6 µm, celles-ci sont broyées en particules de taille 300 nm avant d'être dispersées dans une encre à une concentration volumique en particules de 12 %. L'encre, de viscosité égale à 23,6 mPa.s, est déposée par impression sur une surface de 500x500 µm² et sur une épaisseur de 40 µm.

En conclusion, la technique par impression jet d'encre est rapide et précise, peut se coupler à l'utilisation d'un champ magnétique de faible intensité, mais ne présente pas actuellement de couches magnétiques d'épaisseur dépassant quelques dizaines de micromètres.

b. Dépôt par sérigraphie

La sérigraphie est une technique d'impression utilisant un pochoir pour déposer localement une encre contenant des particules sur des épaisseurs plus importantes. Cette technologie est bas coût, classiquement utilisée pour la publicité, le textile, l'automobile mais aussi dans des applications électroniques. Les particules sont d'abord dispersées dans un solvant, puis cette solution colloïdale est déposée au sein d'un pochoir et déplacée à l'aide d'une raclette avant d'être séchée. En 2016, J. Liang *et al* [6] ont présenté le développement d'une encre à base de nanofils d'argent déposés par sérigraphie à une concentration massique de 6,6 % et à une viscosité de 405,8 Pa.s pour atteindre une résolution de 50 µm. Le protocole et les résultats sont représentés sur la Figure 3-8.

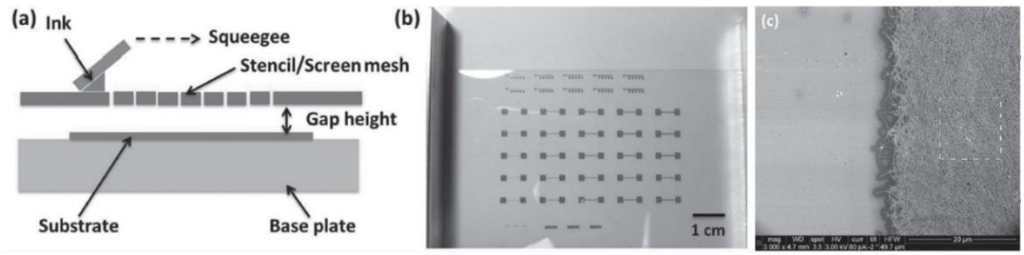


Figure 3-8 : (a) Illustration du procédé de sérigraphie, (b) Image optique du dépôt de nanofils d'argent sur un substrat souple de polytéréphtalate d'éthylène (PET), (c) Image MEB montrant le réseau dense de nanofils d'argent structurés en ligne (issu de [6])

La méthode de sérigraphie a également été utilisée par T. Speliotis *et al* en 2005 [7] pour réaliser des couches magnétiques épaisses. Pour cela, une poudre commerciale de NdFeB de diamètre 30 µm est dispersée dans un mélange de solvants pour obtenir une viscosité de 30 Pa.s à une concentration massique de 84 %. Le pochoir présente une épaisseur de 225 µm et des ouvertures de largeur 250 µm. Après le dépôt, l'échantillon est recuit à 120 °C pendant 10 min à l'air et atteint une épaisseur comprise entre 30 µm et 1 mm en fonction de la taille du pochoir utilisé et en fonction du nombre de dépôts successifs.

Des résultats similaires ont été obtenus par B. Pawlowki *et al* en 2004 [8]. Des particules commerciales sphériques de NdFeB de diamètre 50 µm sont broyées pour atteindre un diamètre de 10 µm. Celles-ci sont ensuite dispersées dans une résine, à une concentration volumique de 44 %. L'encre offre alors une induction rémanente de 400 mT et un champ coercitif de 650 kA.m^{-1}. Celle-ci est déposée au travers d'un pochoir comportant notamment une piste de largeur 100 µm. L'épaisseur finale atteinte est comprise entre 10 µm pour un seul passage et 50 µm pour plusieurs dépôts. Les résultats magnétiques ainsi que les structures sont représentés sur la Figure 3-9.

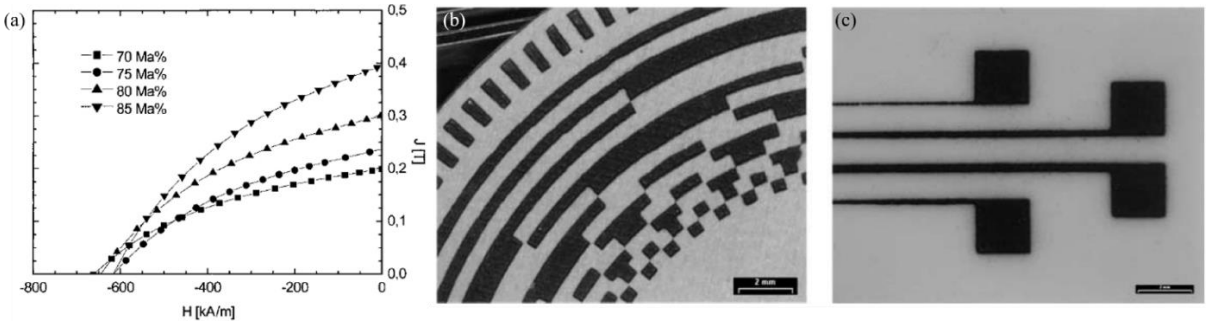


Figure 3-9 : (a) Courbe de désaimantation de l'encre obtenue pour différents taux de remplissage en poudre magnétique, Images optiques des couches magnétiques déposées (b) sur du fer et (c) sur de la céramique (issu de [8])

Par conséquent, cette technique est adaptée dans le cas de poudres isotropes, mais l'alignement de particules à l'aide de cette méthode n'est pas présenté. De plus, des problèmes d'agrégations avec des bâtonnets de cobalt pourraient être rencontrés.

III.3 - Techniques d'auto-assemblage capillaires de nanoparticules

Les techniques d'auto-assemblage sont définies comme des méthodes d'organisation spontanée et autonome de particules en motifs ou en structures spécifiques [9]. Lorsque les objets sont présents dans une suspension colloïdale, un procédé de démouillage contrôlé apparaît durant lequel le ménisque de la goutte s'évapore : c'est le principe de l'assemblage capillaire. Il s'agit d'une manière aisée d'ordonner des particules de petite taille sur de grandes surfaces, en s'appuyant sur les forces d'interaction entre les particules et le substrat. Pour réaliser et diriger cet auto-assemblage, il est possible de tirer parti de la nature chimique et topographique du substrat ainsi que des champs magnétiques et électriques environnants. Les objets sont alors soumis à diverses forces, notamment aux forces de Van der Waals, aux forces hydrodynamiques, aux forces électrostatiques et magnétiques en plus des forces capillaires.

a. Structuration topographique

Une mise en forme du substrat, telle que des cavités gravées, permet, en contrôlant le déplacement du ménisque, de diriger le mouvement des particules. La Figure 3-10 représente schématiquement le principe d'assemblage capillaire avec les principaux phénomènes mis en jeu au niveau du ménisque : l'évaporation, le flux hydrodynamique et la force capillaire. L'évaporation se réalise principalement au niveau de la ligne triple (lieu de concours des phases solide, liquide et gazeuse) créant un flux hydrodynamique et entraînant localement une surconcentration de particules. Dans cette zone, la probabilité qu'une particule de plus petite taille que la cavité soit piégée augmente. Enfin, la force capillaire appliquée sur la particule piège celle-ci contre la surface.

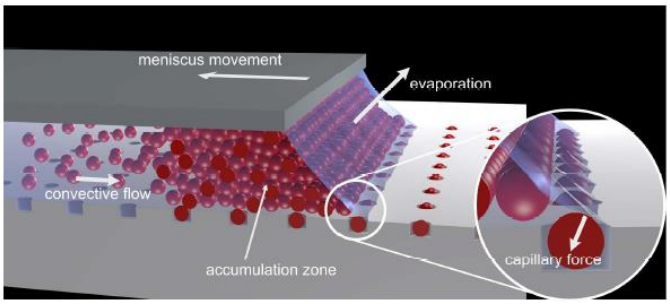


Figure 3-10 : Principe de fonctionnement de l'assemblage capillaire (illustration issue de [10])

Cette méthode a été utilisée par Malaquin *et al* en 2007 [11] pour réaliser des arrangements 2D ainsi que des structures 3D de nanoparticules d'or de diamètre 100 nm en exploitant les forces capillaires et les flux convectifs sur une surface structurée. L'assemblage capillaire par structuration topographique a également mis en forme un ensemble de nanoparticules anisotropes. En effet, F. Holzer *et al* [12] ont positionné et aligné des nanobâtonnets d'or de longueur 80 nm et de diamètre

25 nm à l'aide d'une sonde de lithographie structurant un film polymère (du o-phtalaldéhyde, PPA) suivant le procédé représenté sur la Figure 3-11. Les NBs sont d'abord dispersés dans un solvant puis déposés par assemblage capillaire sur le PPA qui se décompose ensuite thermiquement. Cette étape laisse place aux motifs composés d'un ensemble de NBs. Ces NBs sont manipulés individuellement, ne formant pas une couche épaisse.

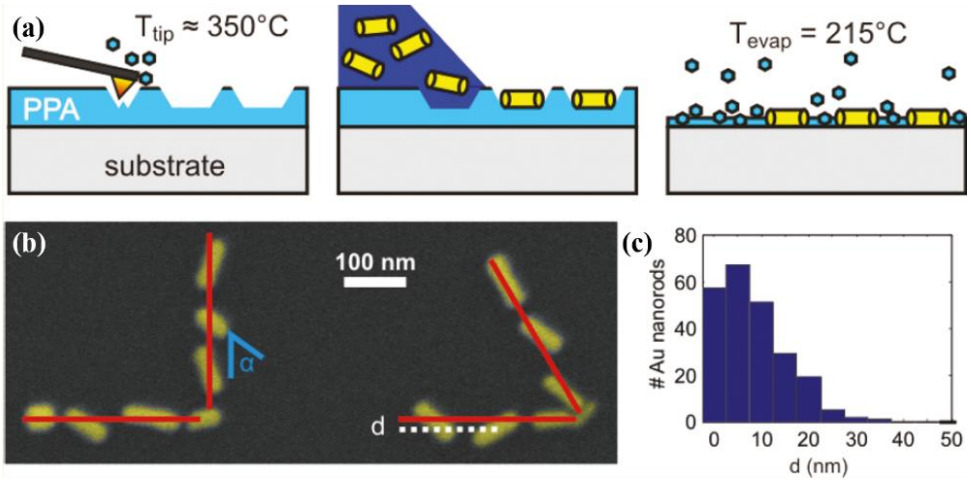


Figure 3-11 : (a) Procédé de dépôt consistant à structurer la couche mince de PPA puis à positionner et à aligner les NBs par assemblage capillaire, et enfin à retirer le PPA à 215 °C, (b) Image MEB de l'alignement suite à l'assemblage, (c) Histogramme de déviation des NBs par rapport à la tranchée gravée (issu de [12])

Une méthode similaire a été présentée en 2013 par A. Rey *et al* [13] afin d'assembler des NBs d'or en chaîne. Des NBs d'or ont également été organisé sur de l'oxyde d'indium-étain pour tirer parti de leurs propriétés plasmoniques [14] tandis que d'autres ont été structurés pour réaliser des dispositifs optiques et électro-optiques [15].

Ces différents travaux présentent la structuration sur de faibles épaisseurs de particules non magnétiques structurées sur de faibles épaisseurs. Cette méthode semble donc peu propice à la mise en forme d'aimants permanents de taille sub-millimétrique composés de NBs de Co.

b. Structuration chimique

Sans jouer sur l'aspect topographique de la surface, il est possible de structurer chimiquement le substrat en réalisant des zones hydrophiles et des zones hydrophobes pour modifier localement sa mouillabilité. L'assemblage par voie chimique permet de créer des structures spécifiques organisées à l'aide de liaisons covalentes et non covalentes via l'utilisation de ligands déposés à la surface du substrat. Il s'agit de couches moléculaires auto-assemblées pouvant par exemple piéger des nanoparticules d'or localement à la surface [16] [17]. En 2018, J. Zhang *et al* [18] ont présenté l'auto-assemblage local de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium en créant des bandes

hydrophobes par dépôt d'octadecyltrimethoxysilane (OTS) par micro-contact printing sur un substrat intrinsèquement hydrophile. La technique de micro-contact printing est représentée sur la Figure 3-12.b-c. Elle permet de déposer des monocouches d'OTS en lignes en créant un timbre de polydiméthylsiloxane (PDMS) structuré topographiquement. Celui-ci est trempé dans une encre contenant les molécules d'OTS et appliqué contre le substrat. Les nanotubes sont dispersés dans une solution qui est ensuite placée dans un contenant pouvant faire basculer le substrat d'un angle compris entre 0 et $\pi/2$. L'évaporation est contrôlée en modifiant l'humidité ambiante et en régulant l'ouverture du contenant. A la fin de l'évaporation, l'échantillon est rincé pendant 10 min à l'eau déionisée. On remarque alors sur la Figure 3-12.d l'apparition de bandes structurées de nanotubes de carbone.

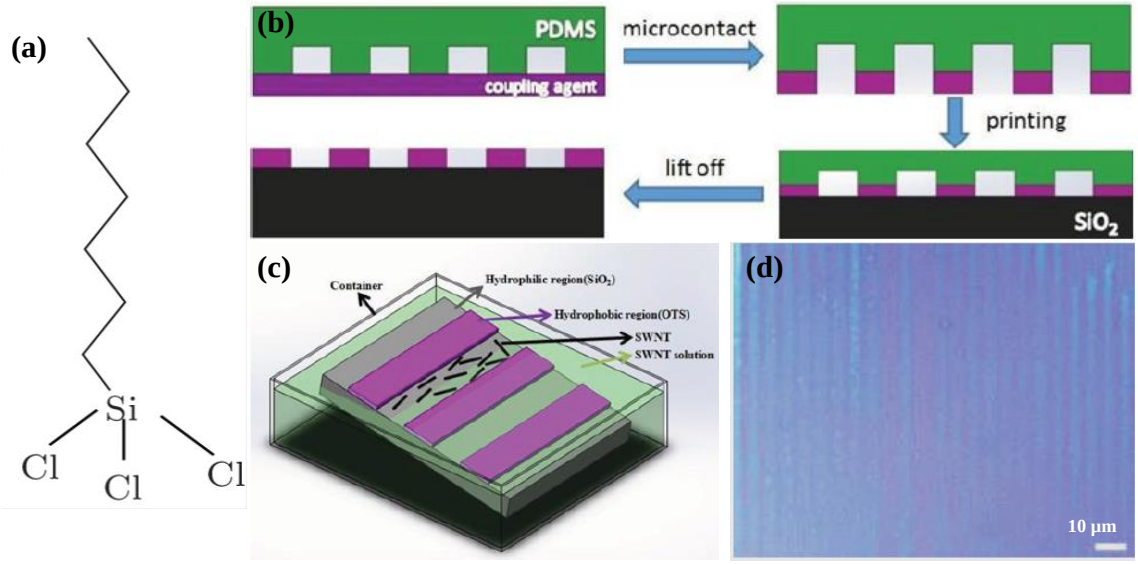


Figure 3-12 : (a) Représentation schématique d'une chaîne d'OTS, (b) Principe du micro-contact printing, (c) Illustration de la méthode d'évaporation, (d) Image optique de la structure (issu de [16])

Cette méthode de structuration par modification chimique du substrat a été testée dans le cadre de cette thèse en déposant des motifs d'OTS par micro-contact printing sur une plaque de silicium. Ces motifs possèdent différentes tailles (compris entre 10 µm et 50 µm) ainsi que différentes formes (carrée, ronde, triangulaire). Une goutte de 50 µL de NBs de cobalt, dispersés dans une solution de chloroforme, est déposée sur le substrat puis rincée afin d'éliminer les particules qui ne se sont pas greffées. Le résultat de ce dépôt est présenté sur la Figure 3-13 : les NBs se greffent sur les motifs d'OTS organisés en réseau avec une sélectivité correcte.

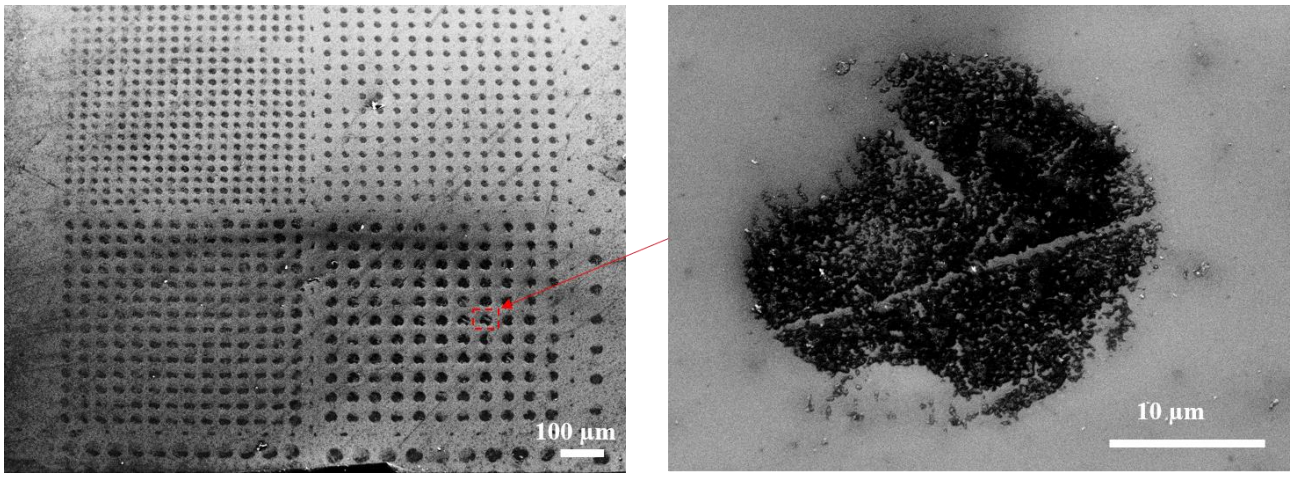


Figure 3-13 : Images MEB du dépôt de nanobâtonnets sur un substrat de silicium fonctionnalisé localement à l'aide de molécules d'OTS

Cette méthode a également été utilisée pour aligner des NBs sous champ magnétique, avec un taux de remplissage des motifs chimiques similaire. Néanmoins, malgré de multiples dépôts, l'épaisseur de cette couche magnétique reste faible, d'environ 200 nm, rendant inenvisageable son utilisation pour créer des structures d'épaisseur atteignant des centaines de micromètres.

c. Assemblage assisté par force électrique et magnétique

Afin de contrôler le dépôt de particules polarisables, électriquement ou magnétiquement, il est possible d'assister l'assemblage capillaire par une force électrique et/ou une force magnétique en fonction du type de particules.

c.1 - Assemblage capillaire assisté par diélectrophorèse

Un déplacement de particules polarisables se réalise par diélectrophorèse lorsque celles-ci sont soumises à un gradient de champ électrique. Cette technique, associée à l'assemblage capillaire, permet l'alignement de nanofils de silicium dopés et leur assemblage local sur une grande surface, comme représenté sur la Figure 3-14 [19]. Pour cela, les nanofils sont dispersés dans de l'isopropanol (80 %) et de l'eau déionisée (20 %) afin de contrôler la formation du ménisque. Une goutte de 20 µL est déposée sur le substrat sur lequel sont présentes deux électrodes métalliques. Une tension sinusoïdale est appliquée d'amplitude pic à pic égale à 3,2 V à une fréquence de 50 kHz. La force exercée sur les particules est donnée par l'expression :

$$\overrightarrow{F_{DEP}} = \Gamma \varepsilon_m Re[K(\omega)] \nabla \vec{E}^2 \qquad \textbf{(3.1)}$$

avec Γ une constante géométrique dépendant de la forme et du volume de la nanoparticule, ε_m la permittivité du milieu, $\nabla\vec{E}^2$ le gradient du module au carré du champ électrique et $K(\omega)$ le facteur de Clausius-Mossotti qui dépend de la fréquence angulaire ω du champ appliqué. Grâce à l'utilisation de la diélectrophorèse couplée à l'assemblage capillaire, le taux de capture de nanofils alignés entre les électrodes atteint 81 % des 500 sites.

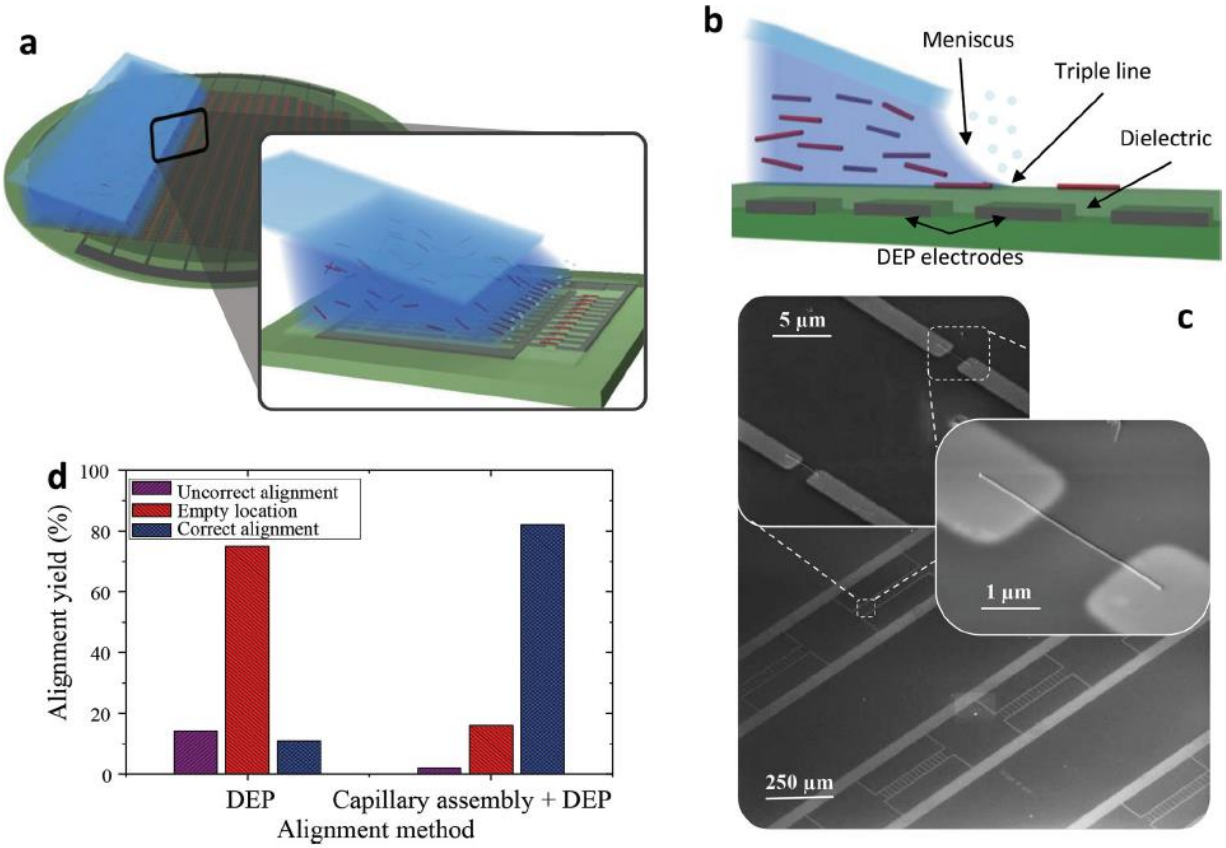


Figure 3-14 : (a) Représentation 3D du procédé de diélectrophorèse assisté par assemblage capillaire, (b) Vue schématique en coupe transverse du déplacement du ménisque au niveau du front d'évaporation sur des électrodes enterrées, (c) Image MEB des nanofils déposés, (d) Comparaison du taux de capture entre une méthode d'assemblage capillaire et un assemblage capillaire associé à la diélectrophorèse (issu de [19])

Une méthode semblable a été employée en 2012 par F. Seichepine *et al* [20] pour déposer des nanotubes de carbone. Ceux-ci sont dispersés dans une solution qui est déposée sur un substrat de silicium présentant des électrodes. Grâce à celles-ci, un champ électrique est appliqué, attirant localement les particules.

Par conséquent, l'assemblage capillaire assisté par diélectrophorèse est une méthode efficace pour diriger des particules polarisables électriquement, et ainsi réaliser des dépôts spécifiques et localisés.

c.2 - Assemblage capillaire assisté par magnétophorèse

i. Principe et état de l'art

De manière analogue à l'utilisation de la diélectrophorèse pour manipuler des objets polarisables, des particules magnétiques peuvent être déplacées par magnétophorèse, assistant ainsi l'assemblage capillaire. Le principe d'assemblage dirigé par magnétophorèse repose sur le déplacement de nanoparticules magnétiques au sein d'une solution colloïdale en présence d'un champ magnétique non uniforme. Les nano-objets sont attirés vers les gradients de champ magnétique positifs, ils s'y agglomèrent et se compactent lors de l'étape d'évaporation du solvant.

Cette méthode a tout d'abord été utilisée en 2001 pour piéger des nanofils magnétiques [21] de Ni et de Pt-Ni-Pt afin d'étudier leurs propriétés de transport. Pour cela, des plots de nickel sont déposés par voie électrochimique sur un substrat de verre. Sous l'application d'un champ magnétique externe, le nickel s'aimante et se comporte comme une électrode en attirant, par force magnétique, les nanofils. Le procédé est représenté sur la Figure 3-15.a tandis que les nanofils capturés sont exposés sur la Figure 3-15.b-c.

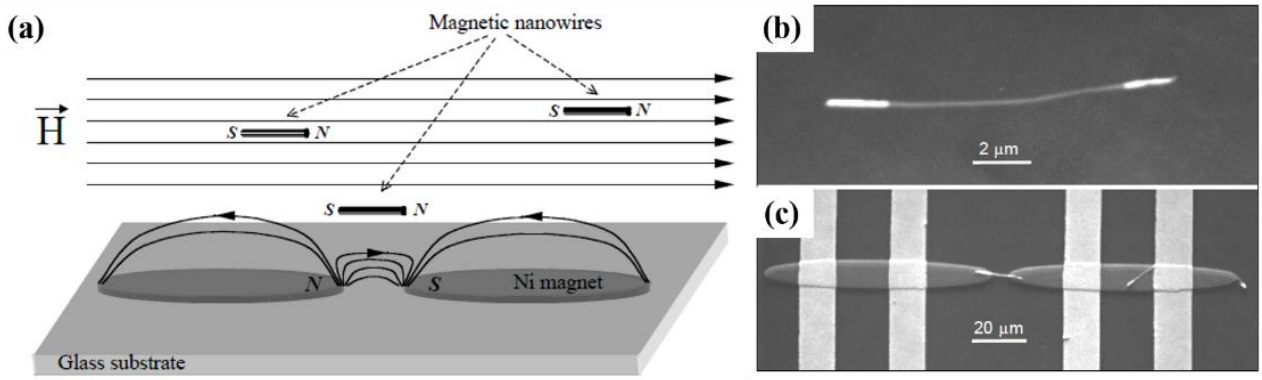


Figure 3-15 : (a) Représentation schématique du procédé de capture de nanofils, (b) Image MEB d'un nanofil de Pt-Ni-Pt, (c) Image MEB de la capture d'un nanofil par deux électrodes ellipsoïdales de nickel (issu de [21])

Afin d'accumuler localement des nanoparticules magnétiques, un procédé similaire a été développé en 2016 par G. Orlandi [22] [23] en élaborant un système constitué de micropiliers de nickel (représenté en Figure 3-16). Ces structures, présentes au sein d'un canal microfluidique, s'aimantent sous l'effet d'un champ magnétique externe, et attirent localement les particules. L'effet de la vitesse du fluide sur l'accumulation de nano-objets a été étudié (Figure 3-16.c), montrant qu'un faible flux favorise davantage le piégeage de particules.

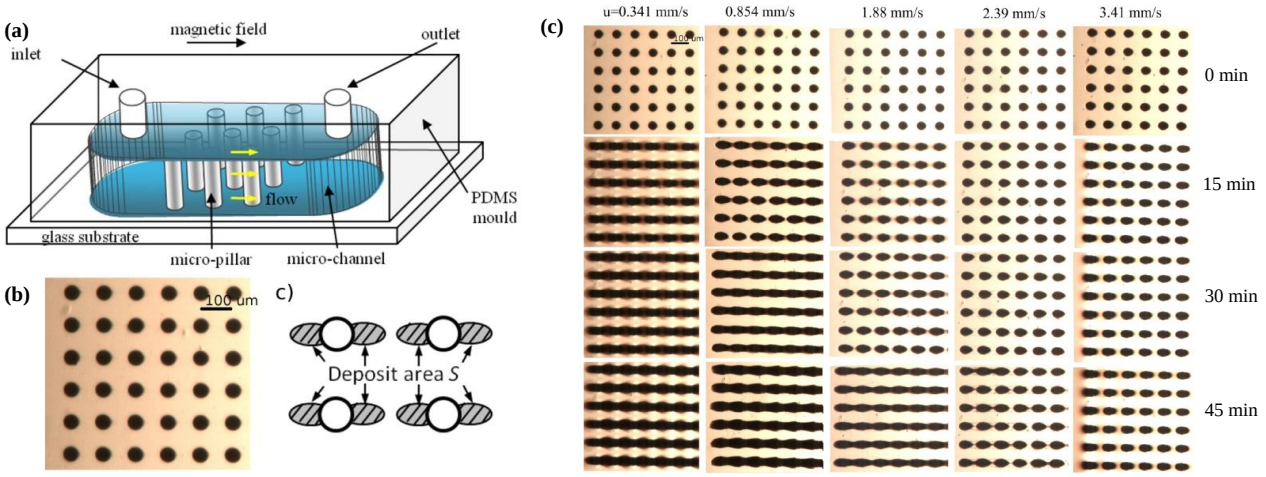


Figure 3-16 : (a) Représentation schématique du canal microfluidique comportant des micropiliers de nickel, (b) Image optique des micropiliers de nickel vue de dessus, (c) Représentation schématique des zones de dépôt, (d) Images optiques de la capture de nanoparticules sous l'effet d'un champ magnétique de 6,05 kA.m^{-1} orienté suivant l'axe du flux (horizontalement) en fonction de la vitesse de flux. Chaque image est prise à un temps t = 0, 15, 30 et 45 min par le dessus. (issu de [22])

ii. Assemblage capillaire assisté par magnétophorèse : considérations théoriques

Nous avons exploré le recours à la magnétophorèse, couplée à l'assemblage capillaire pour réaliser des aimants macroscopiques à partir des NBs de Co dont la synthèse a été présentée au chapitre 2. Pour comprendre davantage le phénomène de magnétophorèse, détaillons à présent les différentes forces mises en jeu, représentées sur la Figure 3-17. Une goutte de la suspension colloïdale est tout d'abord déposée sur des plots magnétiques, qui s'aimantent par l'application d'un champ magnétique. L'application de ce champ entraîne l'alignement des NBs de cobalt, ainsi que leur déplacement vers les zones à fort gradient de champ magnétique grâce à la force magnétophorétique. Une force de traînée visqueuse s'oppose alors au mouvement des particules, qui sont également soumises à la poussée d'Archimède ainsi qu'à la force de gravité. Enfin, une force capillaire s'applique sur les particules lors de l'évaporation du solvant.

Nous considérons ici des NBs isolés de diamètre 20 nm et de longueur 100 nm, sans interaction dans le solvant. Il s'agit d'une première approximation afin de faciliter les calculs, en pratique, les suspensions utilisées sont très concentrées, conduisant à une interaction forte des particules et ce avant même la phase de séchage. En outre, nous comparerons deux types de solvants : l'anisole et le chloroforme. En effet, ils permettent tous les deux une dispersion correcte des particules, tout en présentant un point d'ébullition et une viscosité différente.

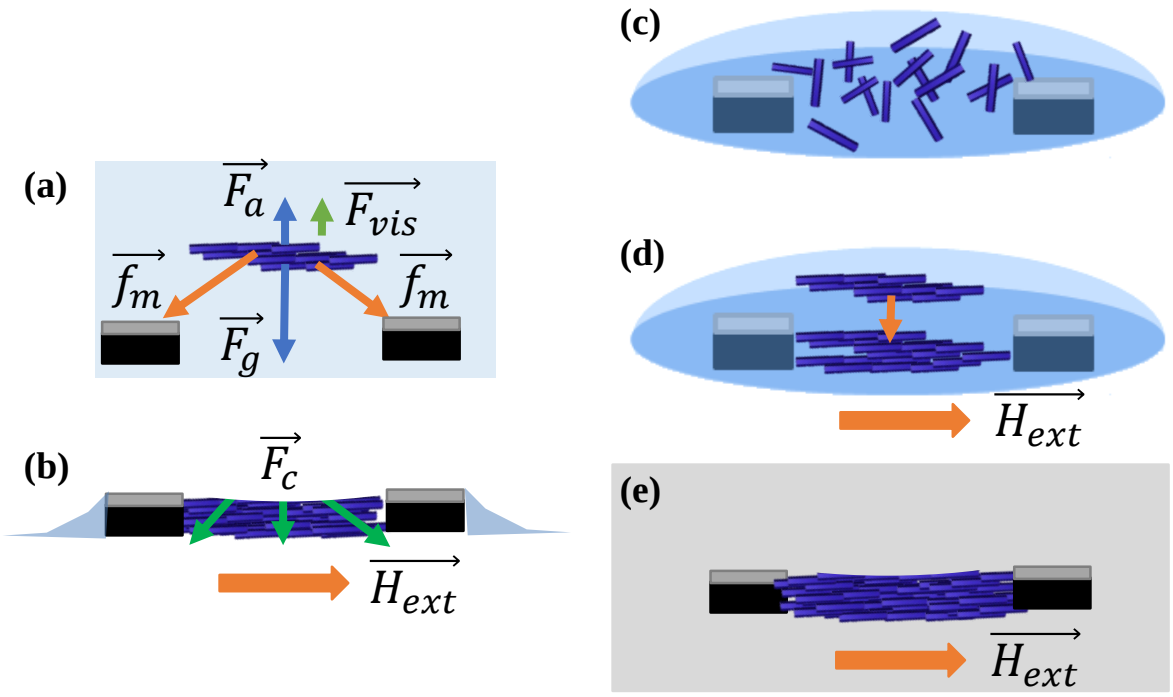


Figure 3-17 : (a) et (b) Vues schématiques des différentes forces agissant sur les nanoparticules dues à un gradient de champ magnétique dans une goutte et dans un faible volume de solvant avec $\overrightarrow{f_m}$ la force magnétique, $\overrightarrow{f_{vis}}$ la force de traînée visqueuse, $\overrightarrow{F_a}$ la poussée d'Archimède, $\overrightarrow{F_g}$ le poids et $\overrightarrow{F_c}$ la force capillaire, (c) (d) (e) Etapes successives de dépôt par magnétophorèse sous l'application d'un champ magnétique externe $\overrightarrow{H_{ext}}$

Moment et force magnétique (force de Kelvin) :

Considérons une particule ferromagnétique possédant un moment magnétique $\vec{m}$ soumise à un champ magnétique stationnaire d'induction magnétique $\vec{B}$. La particule subit un couple $\vec{\Gamma}$ qui tend à aligner le moment magnétique dans la direction du champ :

$$\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B} \tag{3.2}$$

En notant θ l'angle entre ces deux vecteurs, l'énergie potentielle est exprimée en intégrant le couple et donne, à une constante près :

$$\varepsilon_m = \int_0^{\theta} \vec{m} \wedge \vec{B}\, d\theta' = -\vec{m}.\vec{B} \tag{3.3}$$

L'équation (3.3) représente l'énergie Zeeman d'un moment magnétique au sein d'un champ magnétique uniforme. Considérons à présent cette particule placée dans un champ magnétique non uniforme, présentant un gradient d'induction magnétique. L'énergie du dipôle dépend désormais de sa position et une force magnétique, appelée force de Kelvin, $\overrightarrow{f_m}$ s'exerce sur celle-ci :

$$\overrightarrow{f_m} = \nabla(\vec{m}.\vec{B}) \tag{3.4}$$

En estimant $\vec{m}$ uniforme, indépendant de $\vec{B}$ et dans un milieu ne présentant pas de courant électrique ($rot(\vec{B}) = 0$), cette force se réécrit :

$$\overrightarrow{f_m} = (\vec{m}.\nabla)\vec{B} \quad \textbf{(3.5)}$$

Sous l'action d'un champ magnétique externe, la particule s'aligne spontanément parallèlement à l'induction magnétique $\vec{B}$. En considérant le champ magnétique appliqué suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$, et un parfait alignement du moment du bâtonnet, on obtient alors [24] [25] :

$$\overrightarrow{f_m} = \ m_x \begin{bmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} \\ \frac{\partial B_x}{\partial y} \\ \frac{\partial B_x}{\partial z} \end{bmatrix} \quad \textbf{(3.6)}$$

L'ensemble des calculs pour aboutir à cette expression est détaillé dans l'annexe 4. Afin de contrôler le déplacement des particules dans l'espace, il s'agit donc de maîtriser la variation de chacune des composantes de l'induction magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$. Le moment magnétique d'un nanobâtonnet de cobalt de diamètre 20 nm et de longueur 100 nm, vaut environ m = 4,5.10^{-17} A.m^2. Soumise à un gradient de champ magnétique de 100 T.m^{-1}, une force magnétique de 4,5 fN s'applique sur le bâtonnet. Typiquement, cette valeur de gradient de champ magnétique est obtenue à une distance de 2 cm du centre d'un aimant de NdFeB de longueur 2,5 cm et de diamètre 1,5 cm [25].

Force de trainée visqueuse :

Au sein d'un milieu visqueux, une force de résistance s'exerce sur la particule et est opposée à sa direction de déplacement. Une formule permet d'exprimer la composante parallèle à l'axe de cette force dans le cas d'une particule anisotrope de rapport d'aspect proche de 20 [26]. Dans notre cas, un rapport d'aspect égal à 5 est utilisé :

$$\overrightarrow{f_{vis\parallel}} = \overrightarrow{u_{mag\parallel}}.C_{\parallel} = \overrightarrow{u_{mag\parallel}}.\frac{2\pi\mu_m L}{\ln\left[\frac{L}{r}\right] - 0{,}72} \quad \textbf{(3.7)}$$

avec $\overrightarrow{u_{mag\parallel}}$ la vitesse de la particule due à la force magnétique dans la direction $\overrightarrow{e_x}$, *i.e.* suivant son axe, $C_{\parallel}$ le coefficient de trainée visqueuse, μ_m la viscosité dynamique du milieu, L la longueur du bâtonnet et r son rayon. Dans la direction perpendiculaire au grand axe, la composante de la force de viscosité vaut :

$$\overrightarrow{f_{vis\perp}} = \overrightarrow{u_{mag\perp}}.C_{\perp} = \overrightarrow{u_{mag\perp}}.\frac{2\pi\mu_m L}{\ln\left[\frac{L}{r}\right] + 0{,}5} \quad \textbf{(3.8)}$$

La vitesse du NB est déterminée en égalisant les équations (3.6) et (3.7). Les paramètres considérés pour obtenir la vitesse de déplacement des particules et les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3-2. En tenant compte d'un gradient de champ magnétique de 100 $T.m^{-1}$, on constate que la vitesse d'une particule dispersée dans de l'anisole est plus faible que dans le cas du chloroforme due à la viscosité du fluide plus importante. Il est à noter que ces valeurs ne sont calculées qu'en prenant en compte une particule isolée, et non un agglomérat de particules.

Tableau 3-2 : Coefficients de traînée visqueuse et vitesse obtenus pour un NB dispersé dans différents solvants

Solvant	*Viscosité dynamique (mPa.s)*	*Orientation par rapport à l'axe du NB*	*Coefficient C ($N.s.m^{-1}$)*	*Vitesse pour grad B =100 $T.m^{-1}$ ($\mu m.s^{-1}$)*
Chloroforme	0,57	Parallèle Perpendiculaire	$2{,}3.10^{-10}$ $1{,}3.10^{-10}$	20 35
Anisole	1,42	Parallèle Perpendiculaire	$5{,}6.10^{-9}$ $3{,}18.10^{-10}$	8 14

Forces thermiques, modèle de diffusion :

Le mouvement brownien régi par la loi de Stokes entraîne un déplacement stochastique des particules. Un modèle hydrodynamique est utilisé pour connaître les constantes de diffusion de nanoparticules anisotropes dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'axe du NB [27] :

$$D_{\parallel} = \frac{k_B T ln(\frac{L}{2r})}{2\pi\mu_m L} \quad \textbf{(3.9)}$$

$$D_{\perp} = \frac{k_B T ln(\frac{L}{2r})}{4\pi\mu_m L} \quad \textbf{(3.10)}$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température, ici considérée à 300 K ($k_B T$ = $4{,}11.10^{-21}$ J).

Le Tableau 3-3 présente les coefficients de diffusion d'une particule dans le cas du chloroforme et de l'anisole. On observe que la valeur de ce coefficient est plus importante dans la direction parallèle au grand axe du NB et pour un solvant peu visqueux.

Tableau 3-3 : Coefficients de diffusion obtenus pour un NB dispersé dans différents solvants

Solvant	*Viscosité dynamique (mPa.s)*	*Orientation par rapport à l'axe du NB*	*Coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)*
Chloroforme	0,57	Parallèle Perpendiculaire	$1{,}85^{-11}$ $9{,}2.10^{-12}$
Anisole	1,42	Parallèle Perpendiculaire	$7{,}41.10^{-12}$ $3{,}7.10^{-12}$

A partir de la vitesse magnétophorétique et du coefficient de diffusion, le nombre de Péclet est calculé afin de connaître le rapport entre le caractère convectif et diffusif du phénomène de magnétophorèse. Celui-ci s'exprime par [28] :

$$Pe = \frac{u_{mag}.L}{D} \tag{3.11}$$

avec L la longueur du NB.

Lorsque $Pe > 1$, les phénomènes convectifs, dus à la force magnétique appliquée sur les particules, sont prédominants tandis que ce sont les phénomènes diffusifs qui sont majoritaires lorsque $Pe < 1$. Un seuil critique apparaît donc entre ces deux phénomènes. Pour un faible gradient de champ magnétique, le régime est contrôlé par la diffusion, tandis que l'augmentation du gradient de champ magnétique tend à se rapprocher du régime convectif. Il est ainsi intéressant d'exprimer le nombre de Péclet en fonction du gradient de champ magnétique, comme représenté sur la Figure 3-18. Notons que la valeur du nombre de Péclet est indépendante du solvant utilisé.

$$Pe_{\parallel} = \frac{m_x.\frac{\partial B_x}{\partial x}.(\ln\left[\frac{L}{r}\right] - 0{,}72).L}{k_B T ln(\frac{L}{2r})} \tag{3.12}$$

$$Pe_{\perp} = \frac{m_x.\frac{\partial B_y}{\partial x}.(\ln\left[\frac{L}{r}\right] + 0{,}5) * 2.L}{k_B T ln(\frac{L}{2r})} \tag{3.13}$$

On remarque que le régime diffusif parallèle à l'axe du bâtonnet est situé pour un gradient de champ magnétique inférieur à 923 $T.m^{-1}$. Dépasser cette valeur permet de rentrer dans le régime convectif et de déplacer la particule par force magnétophorétique. Perpendiculairement à l'axe du NB, le gradient de champ magnétique faisant la transition entre les deux régimes est de 261 $T.m^{-1}$.

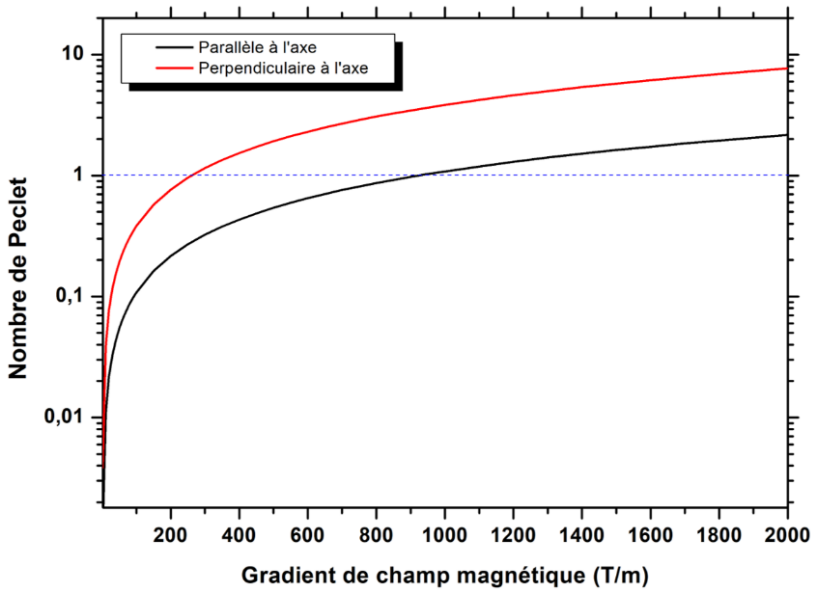


Figure 3-18 : Evolution du nombre de Péclet dans la direction de l'axe d'aimantation et perpendiculaire à l'axe en fonction du gradient de champ magnétique appliqué à un nanobâtonnet de cobalt de longueur 100 nm et de diamètre 20 nm

Rappelons que ce calcul ne concerne qu'une seule particule, et non un ensemble d'objets dispersés dans une solution colloïdale. La concentration *c* des objets est un paramètre à prendre en compte, comme le montre les travaux de M. Fratzl *et al* parus en 2018 [29]. Cette étude présente la capture de particules superparamagnétiques par effet magnétophorétique ainsi que la compétition entre les forces diffusives et convectives mises en jeu en fonction de la concentration des particules. Pour cela, un réseau de micro-aimants en NdFeB d'épaisseur 1,2 µm, de largeur 100 µm et de longueur 3 mm est élaboré par pulvérisation cathodique et structuré thermomagnétiquement [30]. Celui-ci est aimanté verticalement et génère de forts gradients de champ magnétique dépassant 10^6 T.m^{-1}. Les particules étudiées ont un diamètre hydrodynamique de 50 nm et un coeur d'oxyde de fer de diamètre 12 nm. Une goutte de solution colloïdale de 10 µL est déposée sur l'ensemble du réseau à plusieurs niveaux de dilution. Pour une forte concentration (2,5 mg.mL^{-1}), 80 % des particules en suspension sont capturées en moins de 10 min, alors que pour une concentration cent fois plus faible (0,025 mg.mL^{-1}), seulement 15 % des particules sont attirées pendant la même durée. Un modèle généralement utilisé est un couplage unique entre les particules et le fluide (*One way coupling*). Un phénomène de diffusion permet tout d'abord aux particules situées loin des gradients de champ magnétique d'être déplacées à proximité des micro-aimants. Suite à ce mouvement, un phénomène convectif capture les particules au niveau du réseau magnétique. Mais la diffusion étant un phénomène indépendant de la concentration en particules, un autre phénomène doit être pris en compte pour expliquer la variation du taux de capture en fonction de la concentration. Les auteurs ont montré que le transfert de moment entre le mouvement des particules magnétiques et le fluide qui est

ensuite entraîné doit être pris en compte (représenté sur la Figure 3-19.a). A faible concentration, la vision classique peut être utilisée, mais ce couplage augmente fortement pour des concentrations importantes (Figure 3-19.c). Cette force hydrodynamique serait donc également à prendre en compte dans notre étude.

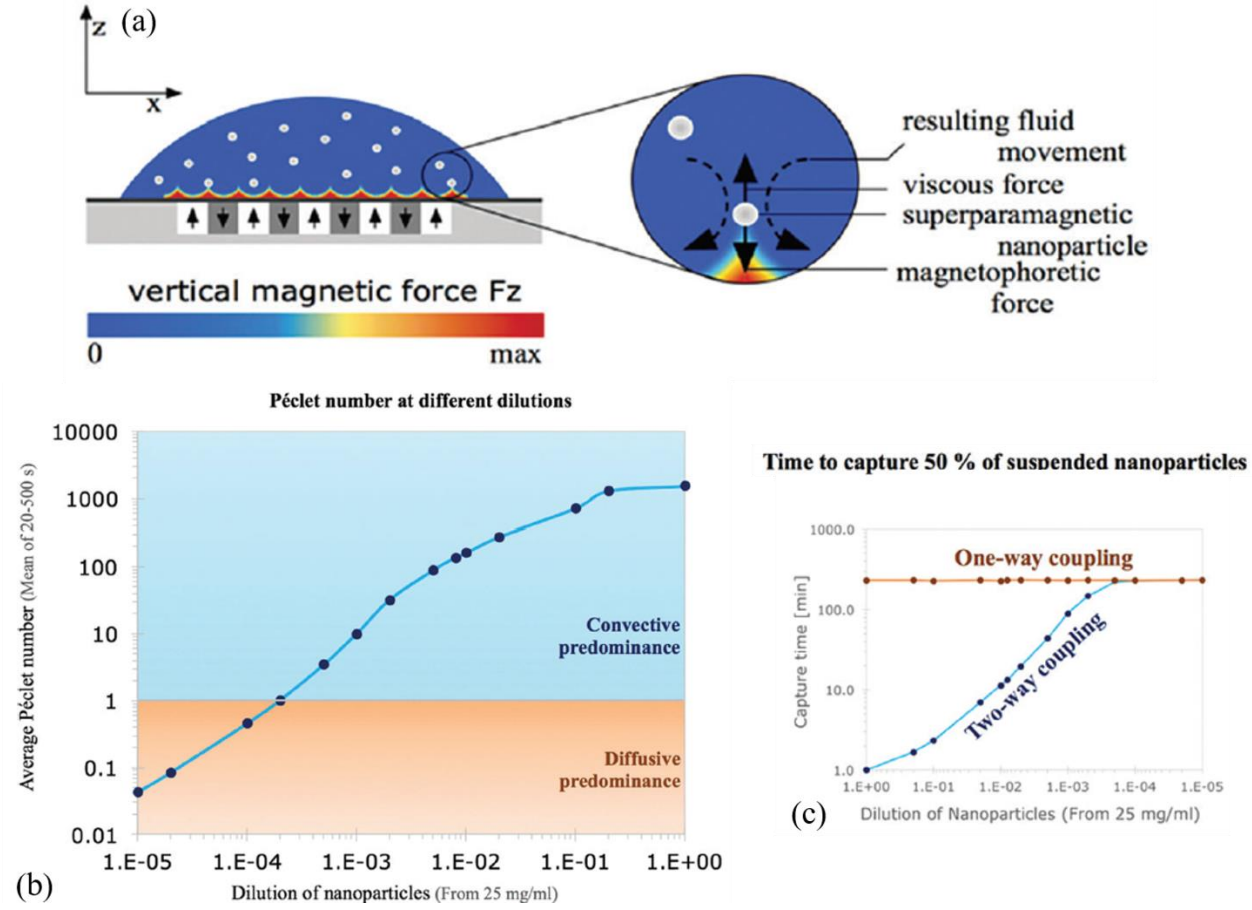


Figure 3-19 : (a) Nanoparticules superparamagnétiques capturées localement par des micro-aimants, accélérant le fluide les entourant, (b) Simulation du nombre de Peclet décrivant la convection pour différentes concentrations en tenant compte d'un modèle transférant le moment d'une particule en mouvement au fluide environnant, (c) Taux de capture en fonction des deux modèles utilisés (issu de [29])

Force de sédimentation contre poussée d'Archimède :

Les nanobâtonnets sont soumis à la force de gravité qui tend à sédimenter les particules, ainsi qu'à la poussée d'Archimède, liée à la densité de la solution, opposée à cette force. En comparant cette différence de forces à l'énergie thermique, on peut savoir si ces effets seront prépondérants [31]:

$$(\rho - \rho_0) V_p g h \leq kT \qquad \textbf{(3.14)}$$

avec ρ la densité de la particule, ρ_0 la densité du milieu environnant, V_p le volume de la particule, g l'accélération due à la gravité et h la hauteur de la particule par rapport au substrat (fixée à 100 µm dans notre cas). La densité d'un bâtonnet de cobalt est estimée à 0,5.ρ_{Co} = 4,45 g.cm^{-3}, de volume

V = 3,14.10^{-23} m^3 tandis que la densité du chloroforme vaut ρ_{CHCl_3} = 1,489 g.cm^{-3} et celle de l'anisole $\rho_{anisole}$ = 0,995 g.cm^{-3}. Cette différence d'énergie est proche de 9.10^{-26} J, très inférieure à l'énergie thermique de 4,1.10^{-21} J. L'énergie de sédimentation et de la poussée d'Archimède peuvent donc être négligées, considérant toujours une particule unique.

Force capillaire d'évaporation :

L'ensemble des forces précédemment décrites s'exerce sur les nanoparticules au sein de la solution. Lors du procédé de dépôt, la solution colloïdale s'évapore et son volume diminue, appliquant une force de capillarité sur les particules en suspension. Ce phénomène permet leur accumulation et leur compaction sur le substrat ainsi que sur les motifs topographiques présents sur celui-ci. Le phénomène de capillarité est dû à l'énergie de surface. Au sein de la goutte, l'ensemble des molécules interagit avec ses voisins tandis que les molécules présentes à l'interface (solide-liquide, solide-vapeur, liquide-vapeur) sont en présence d'un environnement différent. Ceci entraîne un excès d'énergie, appelé énergie interfaciale, exprimée en J.m^{-2}, qui doit être minimisé, selon l'équation de Young [32] :

$$\gamma_{lv} \cos\theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \qquad \textbf{(3.15)}$$

avec γ l'énergie interfaciale entre le liquide l, la vapeur v et le solide s et θ l'angle de contact de la goutte.

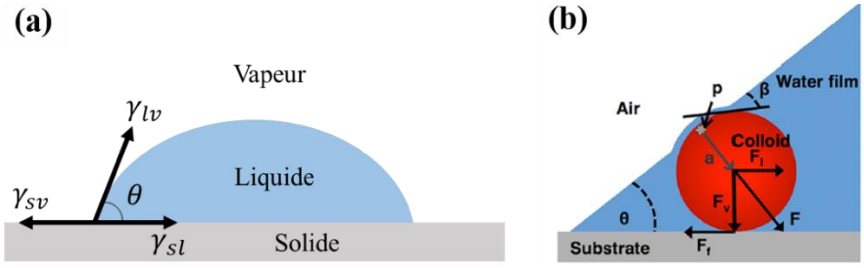


Figure 3-20 : a) Représentation schématique des énergies interfaciales mises en jeu, (b) Accumulation des particules sur un substrat due à l'évaporation d'une goutte (issu de [33])

Lors de l'évaporation, plusieurs forces entrent en jeu. La force de capillarité F, agissant sur une particule piégée à l'interface air-liquide-substrat, est décomposée en une force latérale F_l, une force verticale F_v et une force de friction F_f représentées sur la Figure 3-20.b. La force latérale entraîne la particule vers le centre de la goutte tandis que la force verticale est responsable du déplacement de la particule vers le substrat. Enfin, la force de friction contrebalance la force latérale et résiste au déplacement de l'objet vers le centre. L'ensemble de ces phénomènes est décrit par V. Morales [33] et B. Gao [34].

Pour résumer, le dépôt d'une solution colloïdale sur un substrat en présence d'un champ magnétique non uniforme entraîne l'apparition d'un ensemble de forces agissant sur les nanoparticules. Une force magnétique $\overrightarrow{f_m}$ dirige les NBs vers les gradients de champ positifs tandis qu'une force de traînée $\overrightarrow{f_{vis}}$ s'oppose à celle-ci par la viscosité du milieu. La température de l'environnement génère une force de diffusion rendant aléatoire le déplacement des particules. Ce rapport de forces convectives et diffusives est représenté par le nombre de Peclet séparant ces deux modes. Ce nombre est en fonction du gradient de champ magnétique et de la concentration en nanoparticules. Les forces de gravité $\overrightarrow{F_g}$ et la poussée d'Archimède $\overrightarrow{F_a}$ sont présentes, mais faibles comparées aux autres énergies. Enfin, l'évaporation du solvant entraîne l'apparition de forces capillaires $\overrightarrow{F_{cap}}$ tendant à plaquer les particules sur le substrat et à les compacter.

En conclusion, cette méthode d'auto-assemblage par magnétophorèse semble être adaptée pour diriger un ensemble de nanobâtonnets de cobalt en vue de former une assemblée dense ayant les propriétés d'un aimant permanent. Dans la littérature, cette méthode est utilisée pour obtenir un assemblage de quelques micromètres d'épaisseur, mais il est envisageable d'employer cette méthode à une échelle plus importante en jouant sur la taille et la géométrie des plots magnétiques.

IV. Assemblage dirigé d'aimants autosupportés par magnétophorèse

En vue de valider ce procédé de fabrication d'aimants permanents à l'échelle micrométrique, une preuve de concept de cette méthode est tout d'abord réalisée à une échelle millimétrique de manière autosupportée. Cette partie vise à décrire le procédé de mise en forme et à caractériser l'aimant obtenu tout en corroborant l'observation optique en temps réel de l'assemblage à la dynamique des NBs simulée sous *Comsol Multiphysics*.

IV.1 - Protocole expérimental

12 mL de NBs dispersés dans la solution de croissance de 1,2-butanediol sont prélevés, puis lavés deux fois à l'éthanol absolu et deux fois au chloroforme. Les particules sont finalement dispersées dans 1,2 mL d'anisole. Afin d'attirer les NBs, deux cylindres de fer purs à 99,99 %, sont placés face à face pour créer le gradient de champ magnétique nécessaire une fois aimantés. Ces cylindres, de diamètre 2 mm et de longueur 20 mm, sont encastrés dans un bouchon de pilulier et espacés de 2 mm. L'ensemble du dispositif est ensuite placé au centre de l'électroaimant. Afin de pouvoir suivre en temps réel le déplacement des nanoparticules, un banc optique a été mis en place au sein de l'électroaimant (Figure 3-21). Celui-ci est constitué d'un tube optique *Navitar* à longue distance focale, permettant d'obtenir un grossissement compris entre x7 et x84, muni d'une caméra *Ximea MQ013CG-E2* à l'extrémité. L'ensemble est éclairé à l'aide d'une source lumineuse *Karl Suss Light Box 150* installée sur le dessus. La principale difficulté rencontrée durant l'élaboration de ce montage a été d'éviter l'utilisation de matériaux sensibles au champ magnétique qui atteint 1 T durant l'alignement.

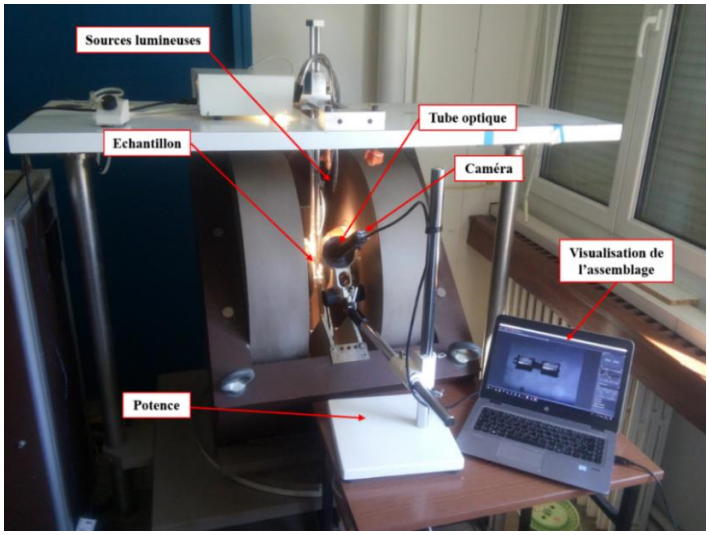


Figure 3-21 : Photographie du banc optique au sein de l'électroaimant mis en place pour visualiser l'assemblage et l'alignement des NBs

Ce banc optique permet de visualiser les étapes d'assemblage dirigé, d'alignement et de séchage du matériau nanostructuré à une fréquence de 60 images par seconde. Le protocole général est schématisé sur la Figure 3-22 tandis que des images des aimants obtenus après une et deux imprégnations sont présentées en Figure 3-23.

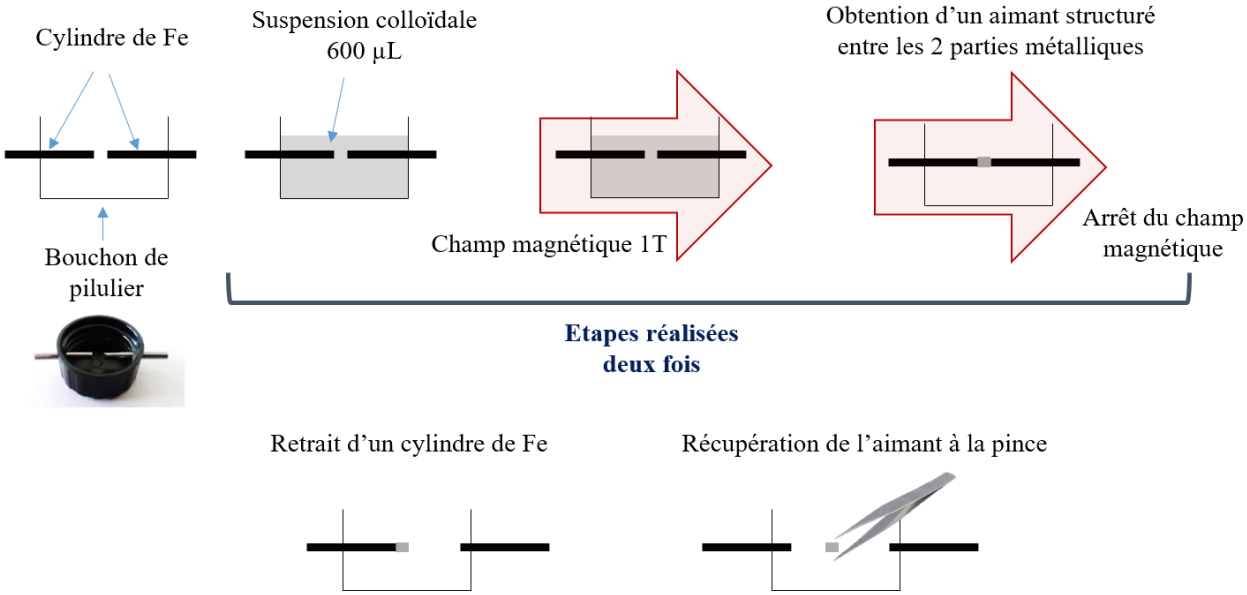


Figure 3-22 : Schéma du protocole de dépôt et d'assemblage dirigé et image optique du moule utilisé

Les particules sont tout d'abord dispersées dans l'ensemble du moule lors du premier dépôt de 600 µL à champ nul. Un champ magnétique de 1 T est appliqué. Cette consigne est atteinte en environ 25 s par une augmentation linéaire du courant alimentant l'électroaimant. Ce champ magnétique de 1 T entraîne le déplacement des NBs vers les zones à fort gradient de champ magnétique positif, c'est-à dire vers les extrémités des deux cylindres de Fe aimantés en 10 s environ. Le solvant, ne présentant plus aucune coloration, est ensuite retiré sans occasionner le déplacement des particules. L'ensemble de l'espace inter-cylindres semble alors saturé en NBs de cobalt. L'évaporation s'effectue en 50 min et nous observons la contraction de l'aimant par force capillaire. En effet, l'espace entre les deux parties métalliques n'est alors plus remplie qu'en partie. Afin de remplir entièrement l'espace inter-cylindres, une deuxième imprégnation est effectuée. Pour ce faire, le champ magnétique est coupé afin d'éviter la formation d'agrégats dans la micropipette contenant la solution à déposer. A l'issue du deuxième séchage, un aimant cylindrique est obtenu entre les deux barreaux de fer. L'aimant est récupéré à l'aide d'une pince non magnétique après avoir retiré préalablement l'un des barreaux de Fe.

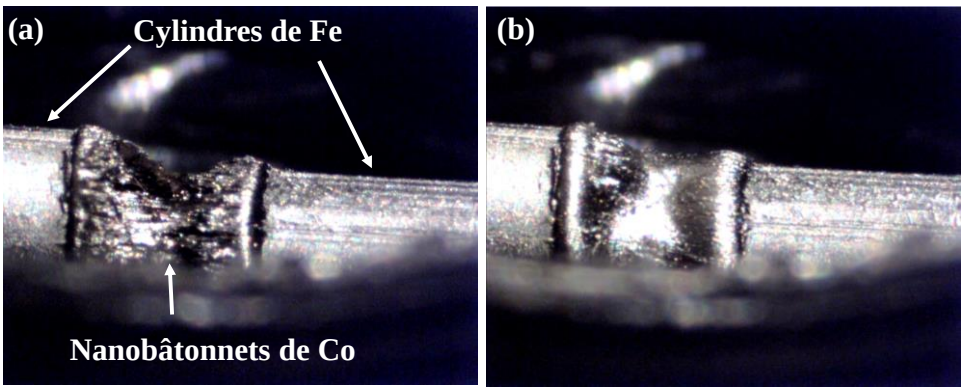


Figure 3-23 : Images optiques de l'assemblage dirigé de NBs de Co entre deux cylindres de Fe lors de la fin de l'évaporation suite (a) à la première imprégnation et (b) à la deuxième imprégnation

IV.2 - Simulation du mouvement des particules sous Comsol Multiphysics

Un modèle simple, consistant à ne tenir compte que de la force magnétique, a été simulé sous *Comsol Multiphysics* pour obtenir une première estimation de la dynamique des nano-objets dans notre système. Le module *magnetic field no current* (*mfnc*) est utilisé pour déterminer l'induction magnétique pour chaque maille en résolvant la première équation de Maxwell ainsi que l'équation du champ magnétique dérivant d'un potentiel scalaire:

$$\nabla.\left(\mu_0\mu_r\vec{H}\right) = 0 \qquad \textbf{(3.16)}$$

$$\vec{H} = -\nabla V_m + \overrightarrow{H_b} \qquad \textbf{(3.17)}$$

avec V_m le potentiel scalaire magnétique et $\overrightarrow{H_b}$ un champ magnétique de fond ici nul. Les caractéristiques géométriques du système ont été respectées (deux cylindres de Fe, de diamètre 2 mm et de longueur 20 mm séparés de 2 mm). Cette simulation étant réalisée à un champ magnétique de 1 T, les cylindres de Fe sont considérés saturés à une aimantation de M_{Fe} = 1710 kA.m^{-1} dirigée suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$. L'induction magnétique $\vec{B}$ est déterminée pour chaque maille selon :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \qquad \textbf{(3.18)}$$

Une enceinte d'air, de longueur L, est définie par un potentiel magnétique nul sur la première surface et égal à $B_0.L/\mu_0$ sur la surface opposée, générant une induction magnétique uniforme et constante d'intensité B_0 = 1 T dans la direction $\overrightarrow{e_x}$. Afin de calculer le gradient de champ magnétique dans les trois directions de l'espace, le module *coefficient form PDE* (*CF PDE*) est utilisé en prenant en compte trois variables dépendantes u_1, u_2, u_3. L'équation suivante, résolue en régime stationnaire, définit des éléments lagrangiens pouvant être dérivés spatialement à l'ordre 1 :

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} \quad \textbf{(3.19)}$$

L'induction magnétique est obtenue à l'aide du module *mfnc* tandis que chaque composante du gradient de champ magnétique est calculée via le module *CF PDE*. Dans cette simulation, les nanobâtonnets sont considérés alignés suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$ par le couple appliqué via le champ magnétique externe sur chaque dipôle. La force magnétique ressentie par chacun d'eux est donc directement proportionnelle au gradient de champ magnétique, précédemment mis en évidence à travers l'équation (3.6).

La composante longitudinale de ce gradient de champ magnétique, suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$, est représentée sur la Figure 3-24.a en vue de dessus. L'échelle de couleur permet de visualiser à la fois l'intensité (jusqu'à 3000 $T.m^{-1}$) et la direction du gradient de champ (dans le sens + $\overrightarrow{e_x}$, en rouge, - $\overrightarrow{e_x}$ en bleu). Ce gradient de champ magnétique, parallèle à l'axe des cylindres, déplace les particules vers les extrémités des électrodes magnétiques, contractant ainsi l'aimant nanostructuré. Parallèlement à chacune des extrémités, nous observons également la présence d'une courte zone de gradient opposé au niveau des arêtes des cylindres, qui permet de déplacer les particules vers la zone centrale.

La composante radiale du gradient de champ magnétique, dans la direction $\overrightarrow{e_y}$, est représentée sur la Figure 3-24.b. Elle déplace les particules vers la zone située entre les deux cylindres. Les zones de fort gradient de champ suivant cette composante représentent ainsi un réservoir à nanoparticules permettant d'alimenter l'auto-assemblage se réalisant au centre, avec une valeur maximale de 2000 $T.m^{-1}$. Enfin, le gradient de champ magnétique dans la direction $\overrightarrow{e_z}$ est similaire à celle de l'axe $\overrightarrow{e_y}$, par raison de symétrie, et représente la force exercée verticalement sur les particules.

L'ensemble de ces composantes conduit à déplacer les objets magnétiques au centre de l'espace inter-cylindres et à les compacter sur chacune des extrémités. Ce mouvement est représenté sur la Figure 3-24.d en dispersant aléatoirement cinq particules dans une cuve cylindrique et en appliquant à chacune de ces particules une force dont les composantes sont le gradient de champ magnétique déterminé précédemment.

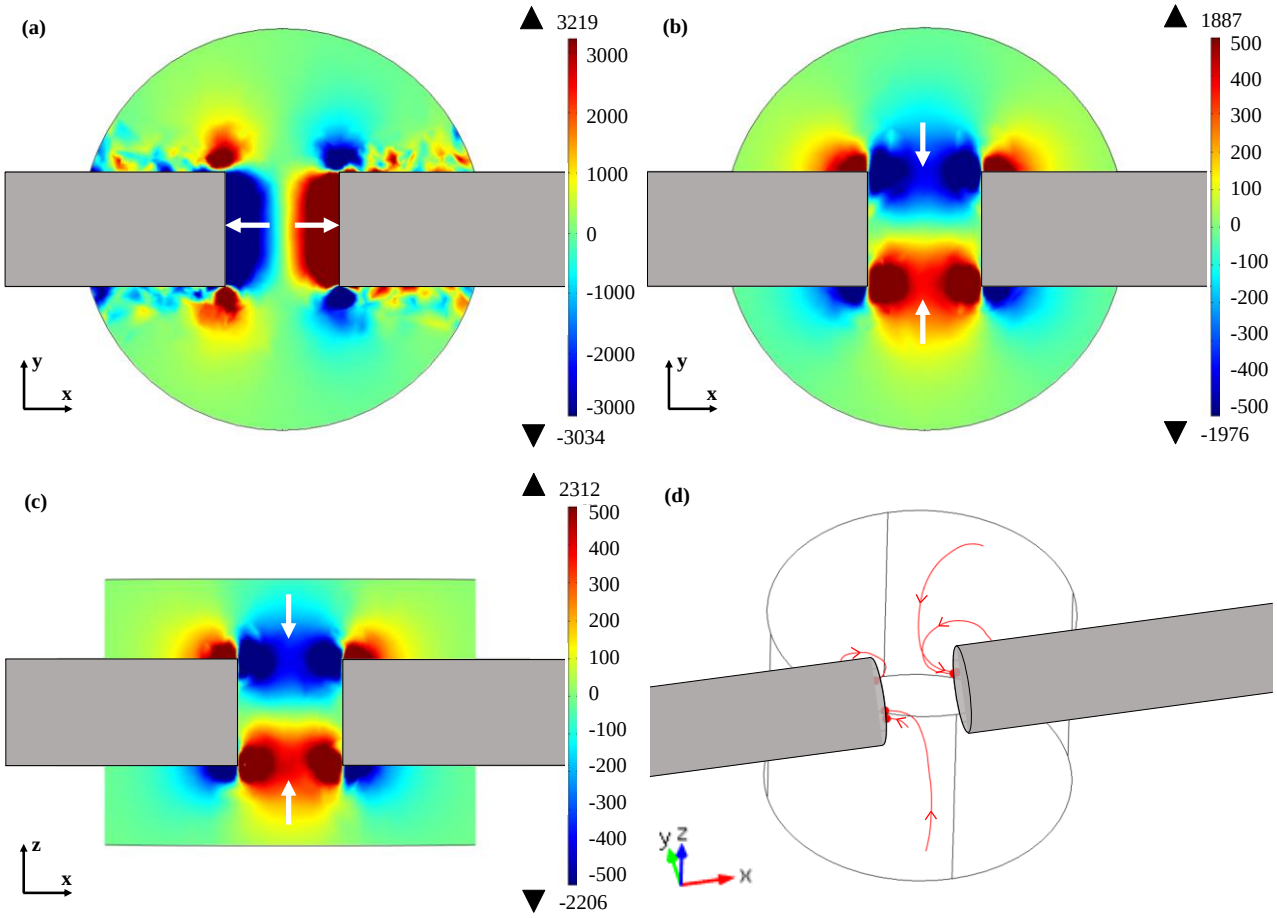


Figure 3-24 : Simulations sous *Comsol Multiphysics* du gradient de champ magnétique s'appliquant sur des particules alignées suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$. (a) Gradient de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$, (b) Gradient de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_y}$, (c) Gradient de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_z}$ (d) Déplacement de cinq nanoparticules dispersées aléatoirement et soumises à la force magnétique

Par comparaison au nombre de Péclet déterminé précédemment, séparant le régime diffusif et le régime convectif, nous pouvons conclure de ces simulations que la valeur des gradients de champ magnétique est bien suffisante pour que le mouvement des particules soit gouverné par un mode convectif. Ceci est vérifié expérimentalement par la capture de l'ensemble des particules en une durée très courte, de l'ordre de quelques secondes.

IV.3 - Caractérisations de l'aimant millimétrique obtenu par magnétophorèse

a. Propriétés structurales

L'aimant permanent obtenu par le procédé décrit précédemment est présenté sur la Figure 3-25. Il possède une longueur et un diamètre de 2 mm, conformément à la distance inter-barreaux et au diamètre des cylindres de fer. L'aspect brillant de l'aimant est caractéristique d'un bon alignement des NBs tandis que sa manipulation aisée à la pince met en évidence une forte tenue mécanique. En vue de face, on peut également observer que l'aimant présente une forme évasée aux extrémités, probablement dû à un surplus de matière aux extrémités.

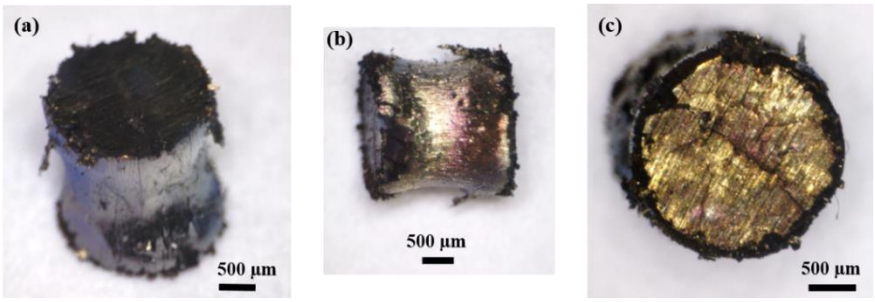


Figure 3-25 : Images optiques de l'aimant millimétrique obtenu vu (a) en biais, (b) de face, (c) du dessus

La fraction volumique en cobalt métallique, caractéristique essentielle à connaître pour calculer le produit énergétique maximum, est déterminée à l'aide d'une mesure magnétométrique. L'aimant est composé de cobalt métallique, d'oxyde de cobalt, de ligands et d'une éventuelle porosité.

L'aimantation à saturation M_s de l'échantillon est de 3,16 emu tandis que son volume $V_{cylindre}$ déterminé à partir de ses dimensions vaut 6,28 mm^3. L'aimantation volumique est alors calculée par :

$$M = \frac{M_s}{V_{cylindre}} \quad \textbf{(3.20)}$$

Une aimantation de 503 $emu.cm^{-3}$ est obtenue. La fraction volumique en cobalt métallique est alors déterminée en comparant cette valeur à l'aimantation du cobalt massif égale à 1440 $emu.cm^{-3}$.

$$f_v = \frac{M}{M_{Co,bulk}}$$

La fraction volumique pour cet aimant atteint 35 %, très proche de la valeur de 36 % obtenue pour une couche magnétique déposée pleine plaque sans l'utilisation du principe de magnétophorèse. Ceci révèle que la densité en cobalt du matériau est principalement dominée par la nature des particules le

composant ainsi que par les forces capillaires lors du séchage du solvant, et non par la méthode d'assemblage dirigé de l'aimant.

b. Propriétés magnétiques et performances d'actionnement

Le cycle en aimantation du cylindre magnétique est représenté sur la Figure 3-26. Il est corrigé à l'aide d'un facteur démagnétisant effectif calculé à partir de la référence [35]. Dans cet article, R. Skomski *et al* calculent théoriquement le facteur démagnétisant effectif d'assemblées magnétiques constituées de particules formant des agrégats à une certaine fraction volumique. Nous nous plaçons dans le cas particulier où des NBs de Co de diamètre 15 nm et de longueur 100 nm forment un aimant à une fraction volumique f_v égale à 35 %. Le rapport d'aspect des NBs étant de 6,66, leur coefficient démagnétisant N_p vaut 0,037. L'aimant étant cylindrique de rapport d'aspect égal à 1, nous considérons sont facteur démagnétisant N_g égal à 0,33. Grâce à l'équation (3.21) issue de [35], un coefficient démagnétisant effectif de 0,14 est obtenu.

$$N_{eff} = N_p(1 - f_v) + N_g.f_v \qquad \textbf{(3.21)}$$

Les propriétés magnétiques de cet aimant permanent ont été comparées à une couche magnétique de NBs de cobalt issus de la même synthèse, alignés pleine plaque sur un substrat de Si suivant le protocole du chapitre 2 (Figure 3-26). On observe que les champs coercitifs sont identiques, 470 kA.m^{-1} dans le cas de la couche déposée pleine plaque et 476 kA.m^{-1} pour le cylindre, tandis que le rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation diminue légèrement, passant de 0,93 à 0,85. L'aspect carré du cycle diminue également légèrement, passant de 0,67 à 0,56. En conclusion, l'assemblage dirigé par magnétophorèse ne détériore pas significativement la qualité intrinsèque du matériau magnétique.

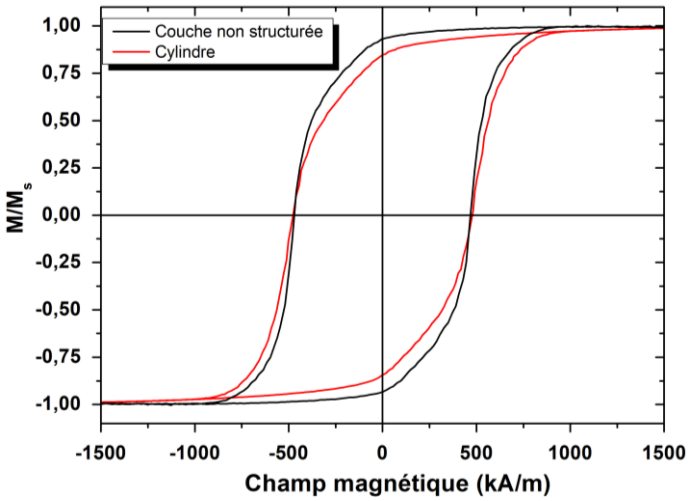


Figure 3-26 : Cycle en aimantation normalisé mesuré à 300 K d'une couche magnétique issue d'un dépôt pleine plaque (courbe noire) et d'un cylindre assemblé par magnétophorèse (courbe rouge)

- Induction par effet Hall

L'induction magnétique générée par un cylindre et mesurée par effet Hall, atteint la valeur de 100 mT à une distance de 400 µm, décroit à 50 mT à une distance de 1 mm et à 10 mT à 3,2 mm. Cette lente décroissance, représentée sur la Figure 3-27, est caractéristique d'un aimant permanent de volume important, ici de 6 mm^3, comparé à la distance de mesure. L'allure de l'induction magnétique a ensuite été comparée à celle générée par un cylindre de longueur 2 mm et de diamètre 2 mm en utilisant le logiciel *Comsol Multiphysics*.

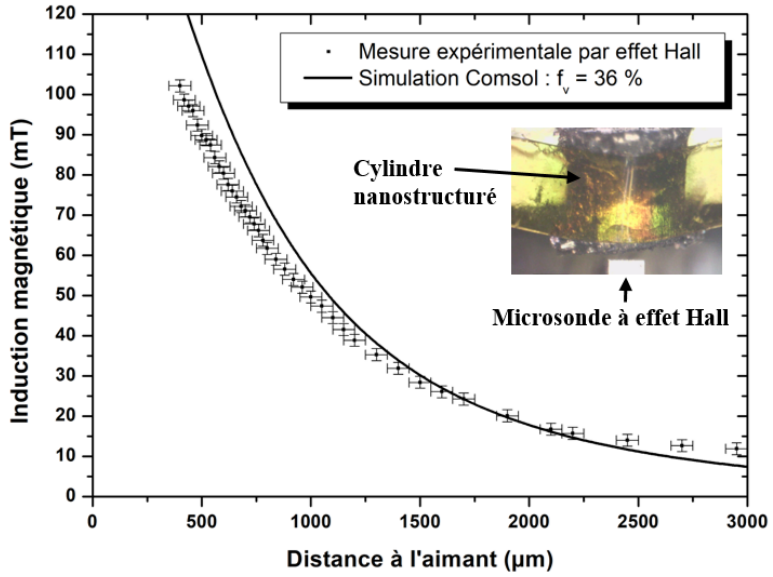


Figure 3-27 : Induction magnétique générée par un cylindre nanostructuré de volume 12 mm^3 mesurée par effet Hall et simulée par Comsol Multiphysics avec une fraction volumique égale à 36 % en fonction de la distance à l'aimant

Le meilleur accord entre la courbe simulée et celle mesurée expérimentalement a été obtenue en prenant dans le cylindre une fraction volumique magnétique égale à 36 %. Cette valeur corrobore les résultats issus de la magnétométrie. La simulation n'ajuste cependant pas parfaitement les points expérimentaux pour les faibles distances. La présence de fines aiguilles sur le contour du cylindre, particulièrement bien visibles sur la Figure 3-27, empêche de maîtriser correctement la distance entre l'aimant et la microsonde à effet Hall, entrainant une incertitude importante pour ce paramètre.

- Actionnement d'un MEMS

L'aimant permanent millimétrique de forme cylindrique obtenu permet de mettre en vibration le dispositif MEMS précédemment décrit dans le chapitre 2. Le bras de levier est actionné dans les mêmes conditions que dans le chapitre 2, c'est-à dire avec un courant d'actionnement de 30 mA et

une tension de polarisation des piézorésistances de 1 V. L'aimant est approché du MEMS jusqu'à une distance d'environ 300 µm (Figure 3-28.a), l'incertitude sur la distance étant, pour les mêmes raisons que pour la micro-sonde de Hall, assez importante. Le pic de résonance, représenté sur la Figure 3-28.b, est particulièrement bien visible, atteignant une valeur maximale de 165 mV à une distance de 300 µm. Le maximum de l'amplitude de résonance en fonction de la distance entre l'aimant et le bras de levier est enfin reporté sur la Figure 3-28.c. La décroissance de cette amplitude évolue de façon similaire à celle de l'induction magnétique.

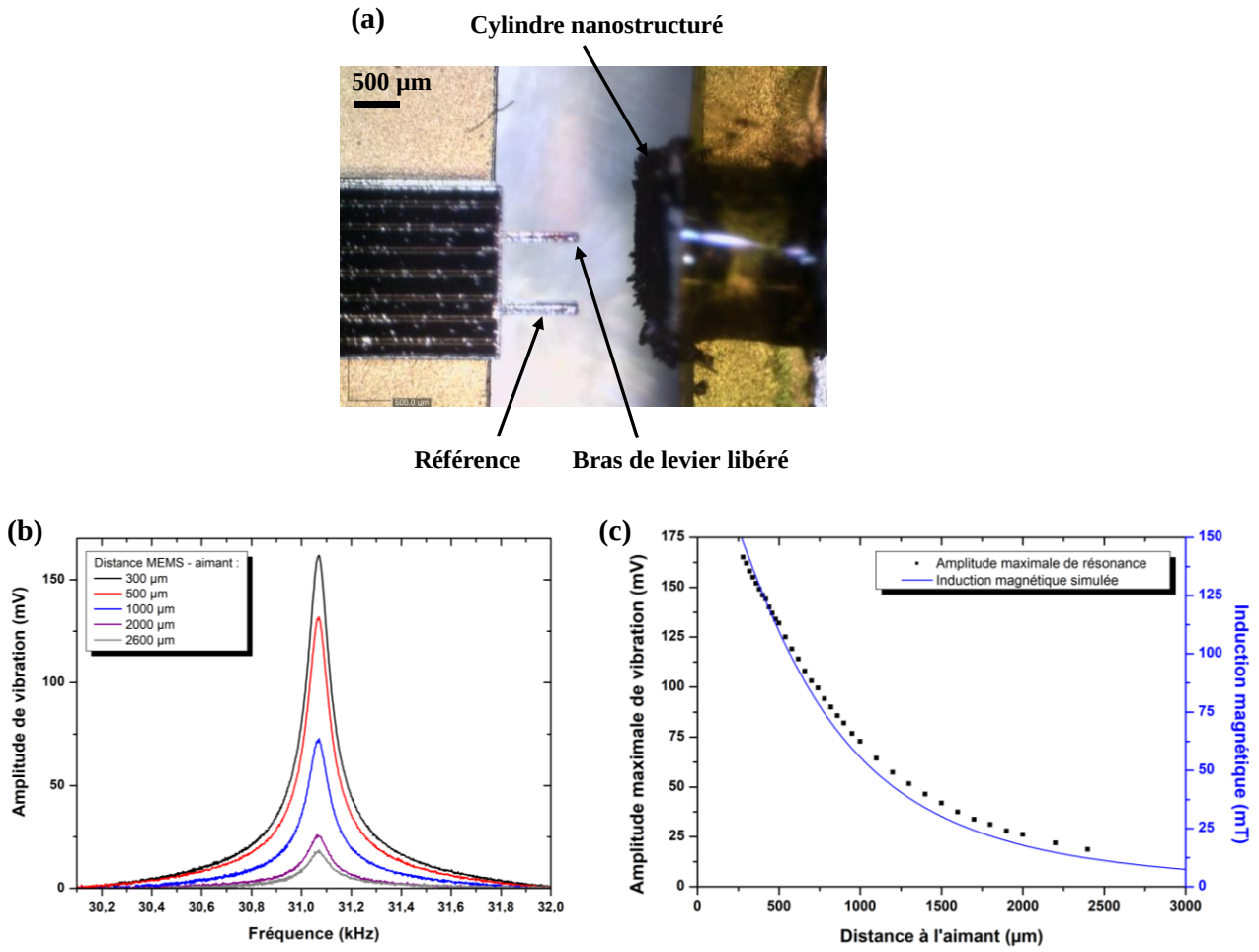


Figure 3-28 : (a) Image optique de la mesure du pic de résonance, (b) Pics de résonance du dispositif MEMS pour différentes distances aimant – MEMS, (c) Variation du maximum du pic de résonance en fonction de la distance aimant – MEMS et simulation de l'induction magnétique générée

Cette méthode a donc permis de réaliser un aimant permanent nanostructuré de forme contrôlée. Ses caractéristiques magnétiques sont similaires à celles d'une couche magnétique de NBs alignés pleine plaque, démontrant que le procédé d'assemblage dirigé ne dégrade pas les performances magnétiques.

V. Assemblage dirigé par magnétophorèse sur substrat

La mise en forme étant maîtrisée à une dimension millimétrique de façon autosupportée, nous allons désormais nous intéresser au dépôt et à l'assemblage d'une couche magnétique de nanobâtonnets sur un substrat. L'objectif consistera à atteindre des dimensions compatibles avec une intégration directe sur puce et proches de celles décrites dans l'introduction de ce chapitre. Il s'agit d'obtenir un aimant parallélépipédique de longueur 500 µm, de largeur 500 µm et d'épaisseur 200 µm. Pour cette réalisation, des plots de nickel, matériau ferromagnétique doux, sont déposés par voie électrochimique sur un substrat de silicium. Ces plots magnétiques agissent de manière similaire aux cylindres de fer, en créant des gradients de champ magnétique locaux sous l'application d'un champ magnétique externe.

Tout d'abord, nous nous intéresserons à la réalisation du substrat avant de nous pencher sur le protocole de dépôt et d'alignement, puis à l'optimisation de celui-ci. La caractérisation des aimants micrométriques sera ensuite effectuée ainsi que la preuve de concept de l'actionnement de MEMS.

V.1 - Protocole d'alignement : détails expérimentaux

a. Réalisation du substrat

Les barreaux magnétiques générant les gradients de champ nécessaires sont cette fois réalisées par des procédés de microélectroniques. La technique d'électrodéposition est privilégiée, permettant d'atteindre des épaisseurs importantes mais limitant le choix des matériaux accessibles (Ni, permalloy). Dans le cas d'une faible épaisseur, d'environ 25 µm, les plots sont de géométrie carré, de largeur 100 µm et espacés de 100 µm, tandis que pour des épaisseurs plus importantes, d'environ 200 µm, des motifs de plusieurs dimensions ont été élaborés.

a.1 - Epaisseur de 25 µm

Intéressons-nous tout d'abord au protocole de réalisation du substrat pour une épaisseur de 25 µm. Un dépôt par pulvérisation cathodique de 100 nm de Ti, jouant le rôle de couche d'accroche, est réalisé sur un wafer de silicium de diamètre 4 pouces (10,16 cm), sur laquelle est ensuite déposée une couche de 400 nm de Cu. Celle-ci correspondra à la cathode durant la réduction des ions de nickel lors de la réaction électrochimique. Le substrat est nettoyé par un plasma O_2 pendant 2 min, puis une résine photosensible positive *AZ40XT* est déposée par spin coating sur une épaisseur de 40 µm. Un recuit est effectué à 126 °C pendant 3 min, puis la résine est insolée au travers d'un masque,

représenté sur la Figure 3-29, présentant un réseau de motifs de largeur 100 µm et espacés d'une distance de 100 µm ou de 500 µm.

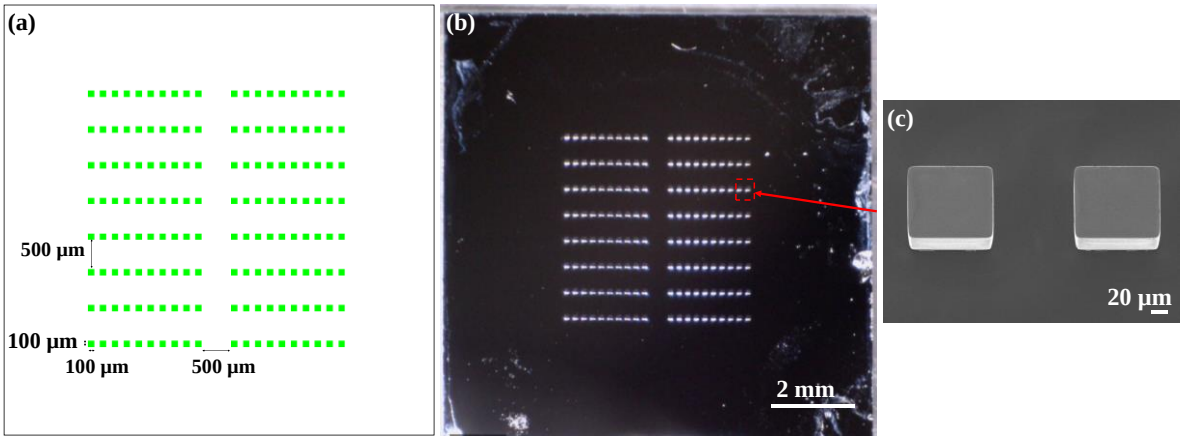


Figure 3-29 : (a) Motifs d'une puce issus du masque réalisé sous *CleWin*, (b) Image optique de la puce, (c) Cliché MEB de deux plots de Ni d'épaisseur 25 µm et distants de 100 µm.

Suite à l'étape d'insolation, l'échantillon est recuit à une température de 105 °C pendant 80 s puis développé à l'aide de solvant *MF-CD-26* pendant 2 min et rincé à l'eau déionisée. Le wafer de silicium comporte alors une résine présentant des cavités au sein desquels le nickel est électrodéposé. Pour cela, la surface est tout d'abord rendue hydrophile par un plasma O_2 réalisé à 200 W pendant 2 min, puis le substrat est rincé avant d'être placé dans l'équipement *RENA*. Celui-ci contient un bain de sulfate de nickel *NB Semi Plate NI 100* de *NB Technology* permettant de déposer le Ni en contrôlant la durée de dépôt ainsi que la densité surfacique de courant, ici égale à 2 $A.dm^{-3}$. La résine est retirée à l'aide d'acétone par agitation pendant 10 min. La couche de Cu est gravée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée dilués à 1 % dans de l'eau déionisée. La couche de Ti est retirée via une solution d'acide fluorhydrique à 5 %. Les puces sont ensuite découpées par une scie diamantée pour obtenir une largeur de 1 cm (représentée sur la Figure 3-29.b).

a.2 - Epaisseur 200 µm

Le principe de dépôt de Ni sur une épaisseur de 200 µm est semblable au protocole précédent. La différence réside dans l'utilisation d'un film sec *WBR 2100* négatif d'épaisseur 100 µm au lieu d'une résine positive. Ce film est laminé à 50 °C sur le substrat à deux reprises, pour obtenir un film d'épaisseur 200 µm. Une lamination sans film à 100 °C est ensuite effectuée afin d'améliorer l'adhérence du film sec. Le wafer est recuit pendant 14 min à 100 °C avant d'être insolé pendant 120 s au travers d'un masque préalablement élaboré et comportant de multiples motifs présentés sur la Figure 3-30. Il s'agit de formes rectangulaires, de longueur comprise entre 50 µm et 1 mm, de largeur comprise entre 100 µm et 1 mm espacées d'une distance comprise entre 100 µm et 1 mm sur

un carré de largeur 1 cm. Suite à l'étape d'insolation, l'échantillon est recuit 2 min à 90 °C, puis développé à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 pendant 30 min à température ambiante, rincé à l'eau déionisée et séché. L'étape d'électrochimie est similaire au dépôt décrit dans la section précédente. La résine est ensuite retirée à l'aide de solvant *NF 52* à 70 °C. La couche d'accroche est enfin gravée et la découpe des puces est réalisée comme précédemment.

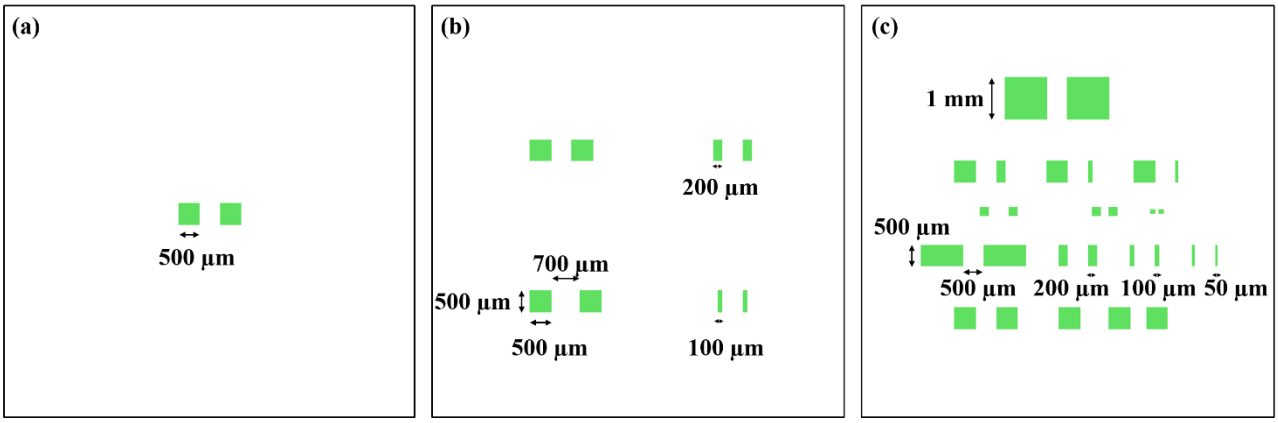


Figure 3-30 : Motifs dessinés à l'aide de *CleWin* pour la réalisation d'un masque

Des clichés MEB de certaines structures de nickel sont présentées sur la Figure 3-31. Nous remarquons que les flancs sont droits et que le nickel est déposé de manière conforme. L'épaisseur des plots de Ni est variable selon les paramètres électrochimiques et la forme des puits de résine. En effet, la densité de courant est plus importante pour de petites surfaces, ce qui entraîne une épaisseur plus importante pour des structures étroites. Une inhomogénéité de l'ordre de ±20 µm d'épaisseur est présente entre les différents plots de Ni du wafer. Enfin, notons que la longueur minimale atteignable par ce procédé d'électrochimie est égale à 50 µm pour une épaisseur de 200 µm. Le rapport d'aspect maximal obtenu, *i.e.* l'épaisseur du plot sur sa longueur, est égal à 4.

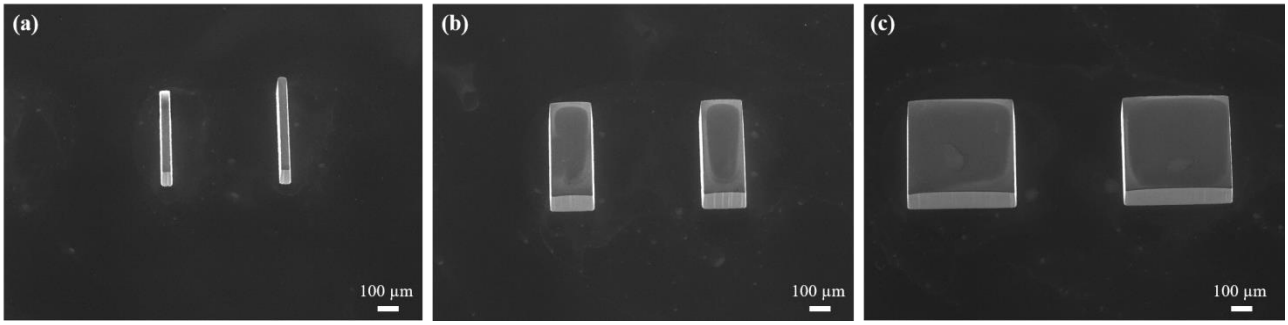


Figure 3-31 : Clichés MEB de plots de Ni électrodéposés sur du Si, de largeur 500 µm, d'épaisseur 150 µm environ et de longueur (a) 50 µm, (b) 200 µm, (c) 500 µm. Les plots sont distants de 500 µm dans les trois cas.

b. Protocole d'alignement et d'assemblage dirigé

Les puces obtenues suite au dépôt par voie électrochimique sont ensuite utilisées comme substrat pour l'alignement et l'assemblage dirigé des NBs de Co en aimants permanents. Comme dans le cas du dépôt pour la structure autosupportée, la solution colloïdale de NBs synthétisés dans du 1,2-butanediol est lavée, puis les NBs sont dispersés dans de l'anisole à une concentration de [Co] = 1,3 M. L'échantillon est placé au fond d'un moule, légèrement surélevé à l'aide d'un bouchon de pilulier. Chaque dépôt consiste en cinq étapes, représentées sur la Figure 3-32. Tout d'abord, une goutte de 10 µL de suspension colloïdale est déposée sur le substrat, puis un champ magnétique de 1 T est appliqué. Après le déplacement des particules, un lavage au chloroforme est réalisé afin de retirer les particules qui se sont agglomérées aux emplacement de faible gradient de champ magnétique, c'est-à-dire loin des plots de nickel. Ce lavage permet également d'améliorer les conditions d'évaporation. En effet, l'utilisation d'anisole comme solvant d'évaporation montre une faible contraction des particules due à une lente évaporation, pouvant durer quelques heures, tandis que l'utilisation de chloroforme ou d'éthanol améliore la densification par une évaporation rapide. Le solvant de lavage est ensuite retiré à l'aide d'une pipette. Comme représenté sur la Figure 3-32, plusieurs imprégnations peuvent être effectuées avant l'évaporation complète, en stoppant le champ magnétique entre chacune d'entre elles.

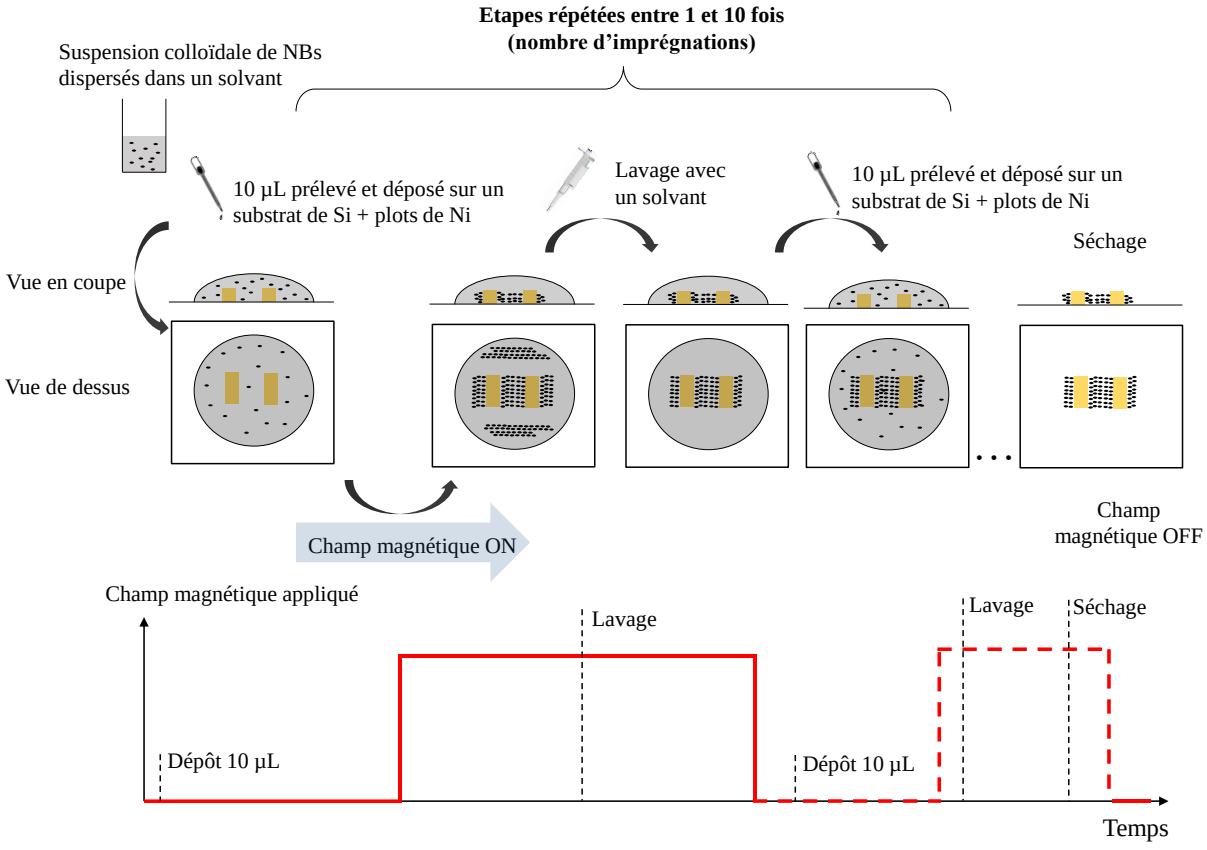


Figure 3-32 : Protocole de dépôt et d'assemblage dirigé de NBs formant une couche magnétique

V.2 - Contrôle de l'épaisseur des aimants

Le déplacement des particules vers les plots de nickel ayant été décrit, nous allons désormais nous intéresser à l'assemblage de celles-ci en vue de former des aimants permanents. Pour cela, la mise en forme d'un réseau d'aimants sur une épaisseur de 25 µm sera présentée, avant d'aborder la réalisation d'aimants permanents sur des épaisseurs de 150 µm.

a. Epaisseur de 25 µm

Des plots de Ni d'épaisseur 25 µm ont tout d'abord été utilisés pour obtenir un réseau de micro-aimants de Ni et de Co, représenté sur la Figure 3-33. Deux imprégnations à une concentration molaire [Co] = 1,3 mol.L^{-1} et un séchage ont permis de remplir l'ensemble de l'espace inter-plots avec un dépôt conforme. On remarque que l'épaisseur de l'aimant nanostructuré est égale à celle du nickel déposé par voie électrochimique. Nous pouvons donc envisager d'utiliser cette méthode pour réaliser des aimants d'épaisseur contrôlée, égale à celle des plots de nickel.

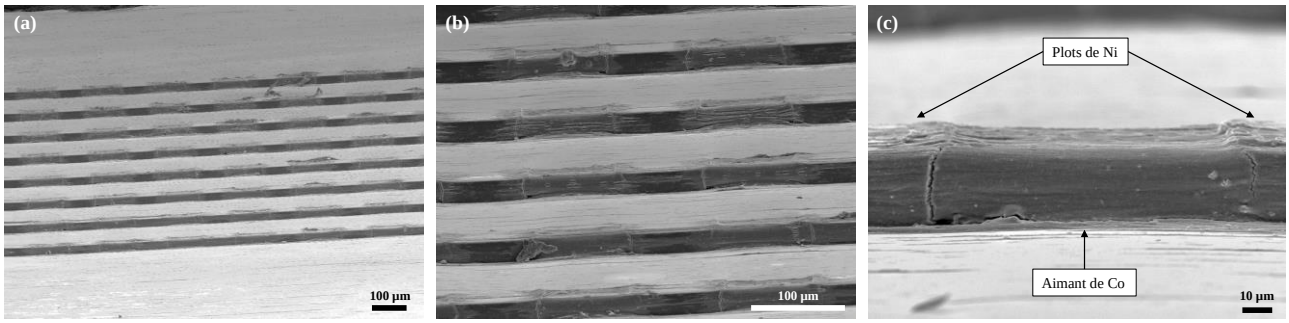


Figure 3-33 : Clichés MEB d'un réseau de micro-aimants de Co nanostructurés mis en forme entre des plots de Ni d'épaisseur 25 µm, de largeur 100 µm et espacés de 100 µm

Les dimensions des aimants réalisées étant faibles comparées à la distance d'actionnement, nous allons maintenant présenter l'élaboration de couche magnétique de volume plus important.

b. Résultat standard d'un dépôt par magnétophorèse sur une épaisseur de 150 µm

Afin d'augmenter le volume de l'aimant, des alignements sont effectués entre des plots espacés de 500 µm, d'épaisseur plus importante, d'environ 150 µm, et de largeur égale à 500 µm. Typiquement, cinq imprégnations d'une suspension de NBs lavés au chloroforme et dispersés dans l'anisole aboutissent après un séchage final à l'obtention d'un aimant constitué de deux aiguilles longitudinales de Co nanostructurées à l'extérieur des plots de Ni et d'un aimant situé dans l'espace interplots (Figure 3-34). Les aiguilles longitudinales externes sont en général retirées à la pince. Nous

verrons par la suite comment éviter la formation de ces aiguilles en évitant l'accumulation des bâtonnets hors de l'espace inter-plots afin d'intégrer ce procédé dans la fabrication de MEMS. Nous pouvons observer sur l'image de microscopie (Figure 3-34) que le dépôt de Co est ici peu conforme au Ni. Son optimisation a nécessité l'étude de l'influence de différent paramètres présentés dans la partie suivante.

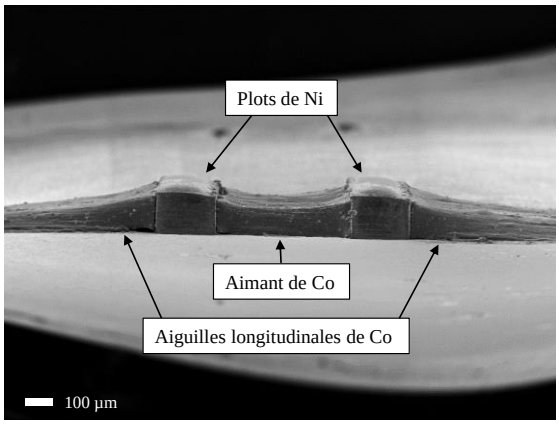


Figure 3-34 : Image MEB d'un alignement de Co entre deux plots de Ni de longueur 200 µm, de largeur 500 µm et d'épaisseur 150 µm

c. Optimisation du dépôt par le nombre d'imprégnations et le nombre de séchages

L'espace entre les plots de nickel nécessite un remplissage complet afin d'obtenir un aimant conforme présentant un maximum de matière magnétique. Pour cela, une étude exploratoire a été réalisée en faisant varier le nombre d'imprégnations et le nombre de séchages pour connaître leurs influences.

Un premier dépôt est effectué en une imprégnation à une concentration [Co] = 2,7 mol.L^{-1}. L'imagerie optique en temps réel de la Figure 3-35 présente les différentes étapes de lavage et de séchage pour ce dépôt. Au moment de l'application d'un champ magnétique de 1 T, les particules sont attirées vers les plots de Ni, formant des aiguilles longitudinales de part et d'autre et remplissant partiellement l'espace inter-plots. Un lavage au chloroforme réduit les aiguilles longitudinales et élimine les particules agglomérées sur le reste de la puce, non visibles ici. Après 3 min, le front d'évaporation atteint l'extrémité des aiguilles longitudinales et commence à plaquer les particules vers le substrat par capillarité (Figure 3-35.c). Suite à cette étape, la structure se contracte pour aboutir à un matériau d'aspect compact après 4 min. Nous remarquons que les particules se sont principalement organisées le long des deux surfaces de Ni, formant un pont très fin reliant les deux plots. Il manque néanmoins de la matière pour réaliser un véritable aimant. La concentration de la

solution ne pouvant être augmentée sans déstabiliser la suspension, il s'agit donc d'augmenter le nombre d'imprégnations pour remplir davantage l'espace entre les deux plots de Ni.

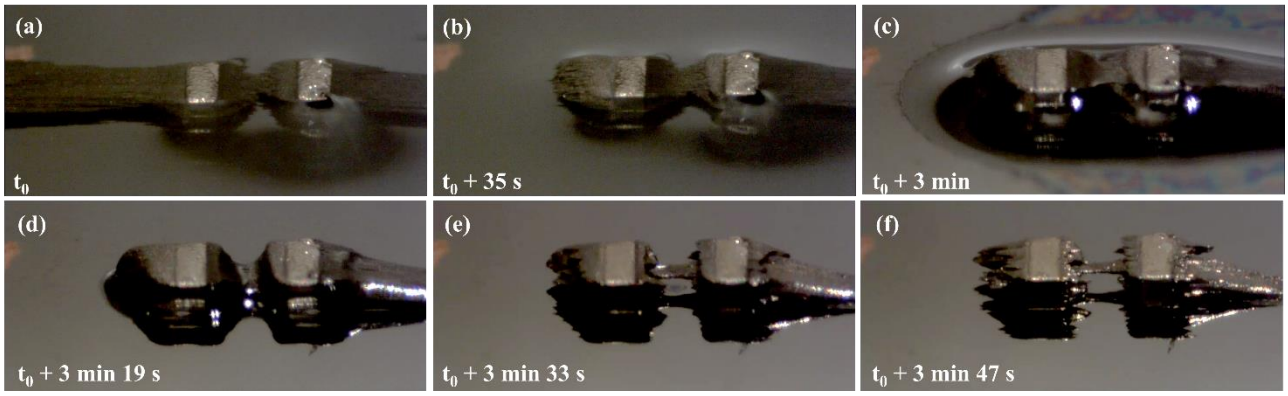


Figure 3-35 : Images optiques réalisées à partir du temps t_0 de l'application du champ magnétique de 1 T (a), (b) addition de $CHCl_3$ de lavage après 35 s, (c) début de l'évaporation du solvant autour des plots de Ni après 3 min, (d-e) Séchage du Co après 3 min 19 s pour aboutir à une structure densifiée après 3 min 47 s mais largement incomplète (f)

L'augmentation du nombre d'imprégnations est représentée sur les images optiques de la Figure 3-36. Trois imprégnations, à chaque fois suivies d'un lavage au chloroforme, ont été effectuées, en veillant à ne pas laisser sécher le matériau entre chaque imprégnation. L'évaporation contracte la structure de NBs de cobalt, entraînant après 8 min l'obtention d'un aimant permanent d'aspect dense. Toutefois, nous observons une forme d'aimant légèrement évasée avec une hauteur de cobalt au centre de l'aimant légèrement plus faible que la hauteur des plots de nickel, révélant un remplissage non complet de l'espace entre les plots. Pour optimiser le dépôt, nous pouvons nous intéresser à l'influence du nombre de séchages.

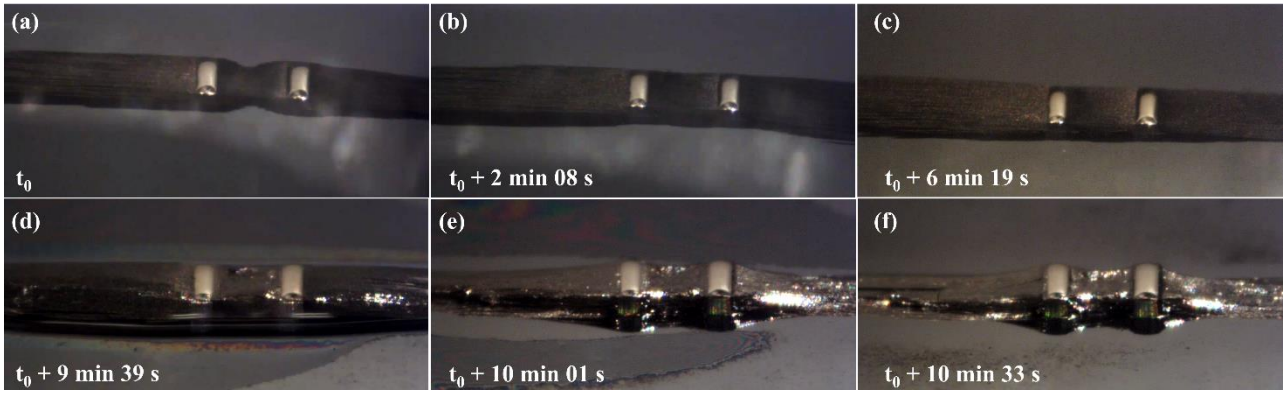


Figure 3-36 : Images optiques réalisés à partir du temps t_0 de l'application du champ magnétique de 1 T pour la 1ère imprégnation (a), (b) 2ème imprégnation après 2 min 08 s, puis (c) dernière imprégnation après 6 min 19 s, (d) Début de l'évaporation autour des plots de Ni après 9 min 39 s, (e) Séchage du Co après 10 min 01 s pour aboutir à une structure contractée après 10 min 33 s (f).

Pour cela, deux autres dépôts suivis de deux séchages sont réalisés et représentés sur la Figure 3-37. Nous remarquons que, suite à une nouvelle imprégnation et un deuxième séchage après 18 min 10 s davantage de matière a été apporté. Des craquelures au sein des aiguilles longitudinales sont également visibles, causées par le phénomène de séchage. Enfin, une dernière imprégnation suivie d'un séchage offre un aimant de cobalt nanostructuré remplissant entièrement l'espace entre les plots de Ni. Le cliché MEB montre la parfaite conformité du remplissage avec les plots. Enfin, nous observons que la structure de Co est légèrement suspendue : celle-ci adhère au substrat via les parties de nickel. Dans l'objectif de ne conserver que l'aimant de Co nanostructuré sur le substrat, il sera donc nécessaire d'ajouter une étape d'encapsulation à l'aide d'une résine pour prévenir toute perte d'adhérence.

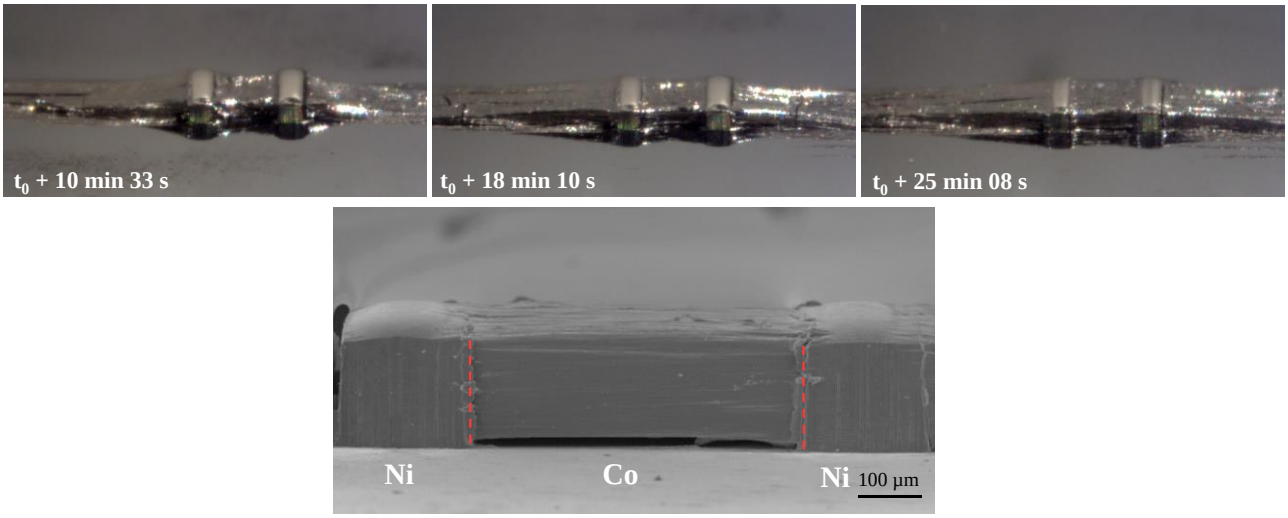


Figure 3-37 : Images optiques suite à une 1ère imprégnation et un 1er séchage, à une 2ème imprégnation et un 2ème séchage et à une 3ème imprégnation et à un 3ème séchage et cliché MEB de l'aimant final obtenu

En conclusion, plusieurs imprégnations sont nécessaires pour apporter suffisamment de matière dans l'espace inter-plots avant un premier séchage. Ce dernier permet de contracter les NBs de cobalt durant l'évaporation, laissant à nouveau de l'espace libre entre les parties de nickel. Deux autres imprégnations, suivies chacune d'un séchage, aboutissent alors à un remplissage complet de l'espace inter-plots.

La fabrication d'aimant étant maîtrisée, nous allons désormais nous intéresser à l'optimisation du protocole de dépôt. Nous présenterons tout d'abord l'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur le déplacement des particules ainsi que sur la qualité de l'alignement, avant d'améliorer le procédé de dépôt en minimisant la quantité de matière nécessaire.

V.3 - Influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur l'assemblage par magnétophorèse

Durant le procédé de fabrication de l'aimant, le champ magnétique est appliqué pour diriger le déplacement des particules vers les gradients de champ magnétique positifs ainsi que pour aligner les particules dans une direction en augmentant l'anisotropie du matériau. Des simulations sous *Comsol Multiphysics* sont tout d'abord réalisées pour cartographier le gradient de champ magnétique présent autour des plots et comprendre le mouvement des particules sous champ magnétique en présence des plots de nickel. Une étude de l'influence de l'intensité du champ magnétique sur la qualité de l'alignement est ensuite réalisée afin de connaître la valeur minimale de champ à appliquer durant le dépôt.

a. Etude par simulations de la force magnétique agissant sur les particules

Intéressons-nous au mouvement des particules dispersées dans une goutte de solvant déposée sur les deux plots. Pour cela, nous nous appuyons sur les résultats d'imagerie optique et de simulations sous *Comsol Multiphysics* du champ de force magnétique exercé sur chaque particule.

Etudions dans un premier temps la force magnétique exercée perpendiculairement aux plots de nickel. Celle-ci tend à attirer ou éloigner les particules au centre de l'espace inter-plots. Ces simulations sont effectuées pour plusieurs valeurs de champ magnétique afin de comprendre l'influence de celui-ci sur les phénomènes d'attraction et de répulsion. Le cycle en aimantation du nickel est inséré dans *Comsol Multiphysics* pour connaître l'évolution de l'aimantation des plots en fonction du champ magnétique appliqué.

La Figure 3-38 présente l'évolution du gradient de champ magnétique, en fonction du champ appliqué, suivant l'axe $\overrightarrow{e_y}$, autour de deux plots de nickel placés en vis-à-vis. Ceux-ci ont une largeur de 500 µm, une épaisseur de 200 µm et sont espacés de 500 µm. L'échelle de couleur permet de visualiser à la fois l'intensité du gradient de champ, exprimé en $T.m^{-1}$ ainsi que sa direction (dans le sens + $\overrightarrow{e_y}$, en rouge, $-\overrightarrow{e_y}$ en bleu). Les deux plots sont préalablement aimantés sous 1 T, permettant d'obtenir une aimantation rémanente à champ magnétique nul dont le rapport M_r/M_s vaut 0,44.

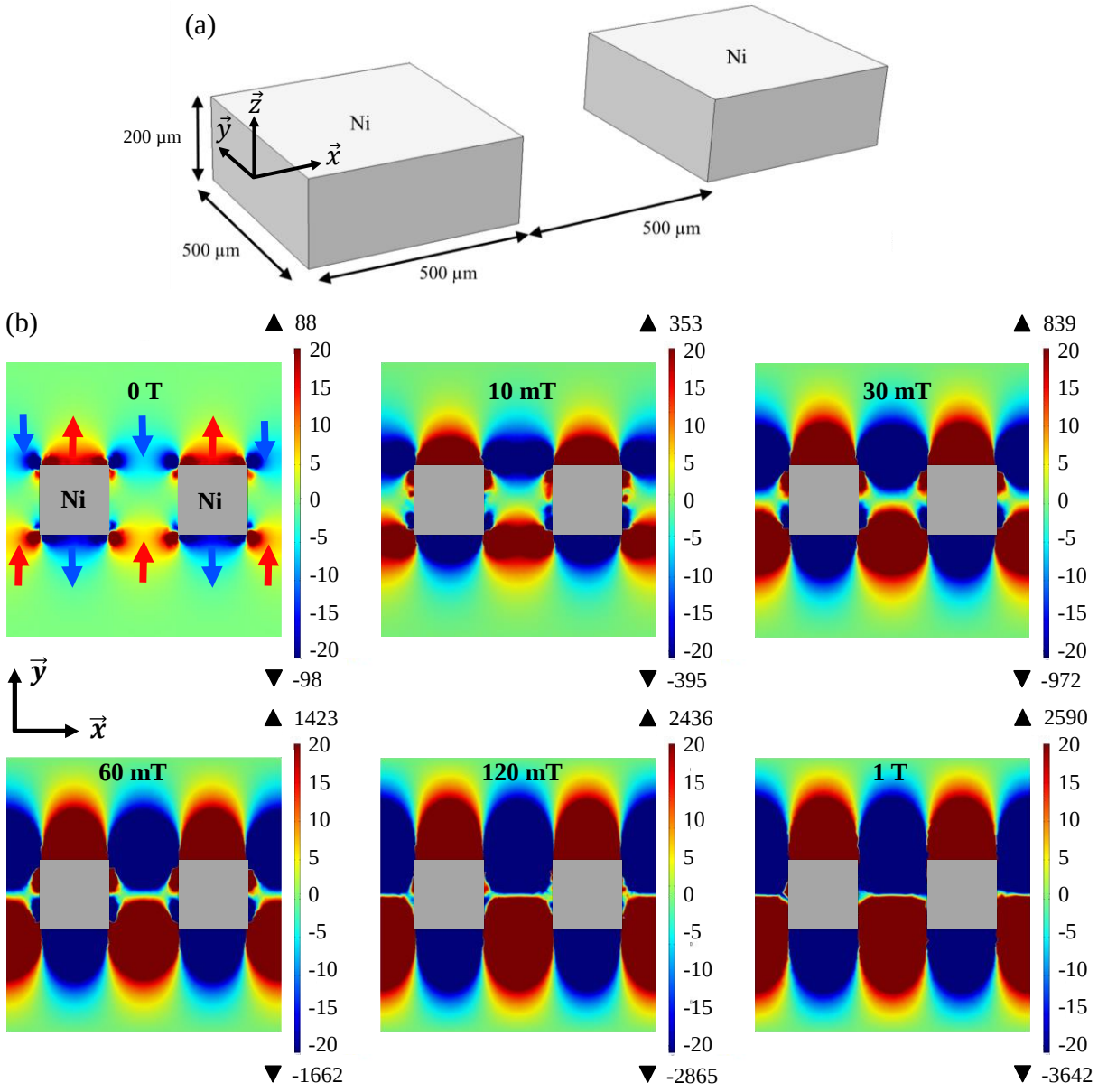


Figure 3-38 : (a) Représentation schématique des plots de Ni simulés, (b) Gradient de champ magnétique au centre des plots (z = 0) suivant l'axe $\overrightarrow{e_y}$, en fonction du champ magnétique appliqué, autour de deux plots de Ni de largeur 500 µm et d'épaisseur 200 µm, en vis à vis et espacés de 500 µm. Les valeurs maximales et minimales sont indiquées à l'aide de triangles pointant respectivement vers le haut et vers le bas.

On remarque qu'à champ nul, un faible gradient de champ magnétique est présent. Celui-ci provient de l'aimantation rémanente du nickel, créant un gradient de champ au niveau des arêtes. Les particules sont donc légèrement attirées vers ces zones, ce qui est vérifié par imagerie optique pour une faible concentration visible sur la Figure 3-39. Une goutte a été déposée proche des plots de Ni. On observe l'attraction des particules sur les flancs des plots de Ni entre 2 s et 6 s après le dépôt. Les simulations présentent également un léger champ de répulsion latéralement aux plots de nickel, éloignant les particules de ces zones.

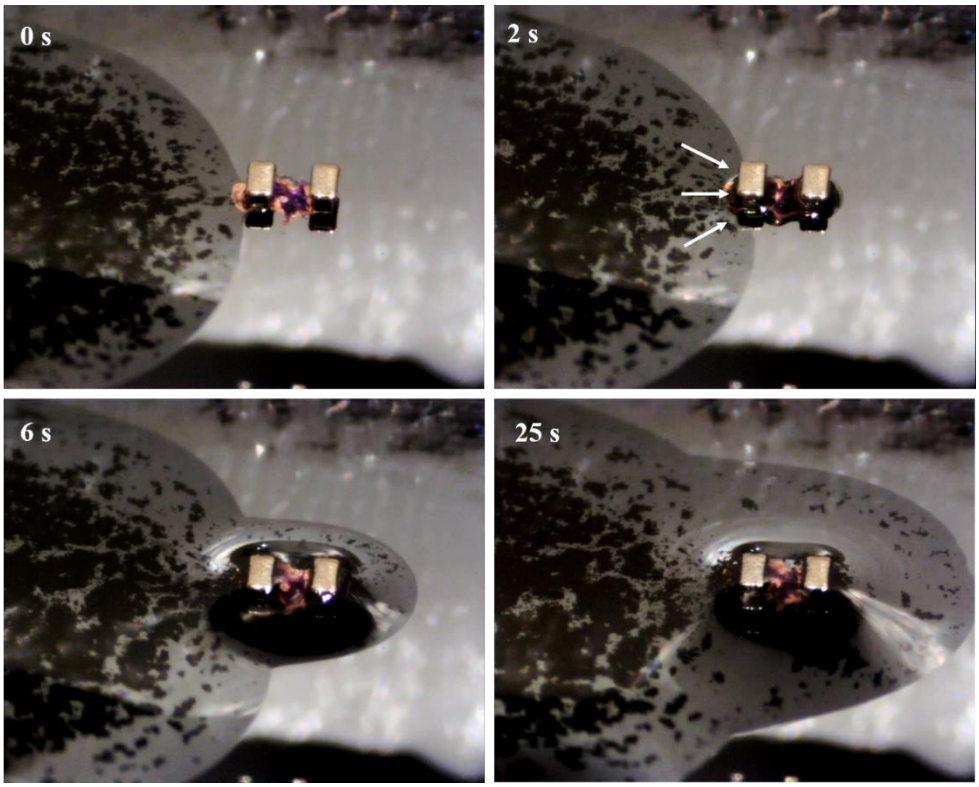


Figure 3-39 : Images optiques du déplacement des particules après le dépôt d'une goutte de suspension colloïdale proche des plots de Ni. Aucun champ magnétique n'est appliqué durant cette étape.

Lorsque le champ magnétique passe de 10 mT à 120 mT, on remarque que le gradient de champ magnétique augmente fortement, attirant les particules vers la zone centrale de l'espace inter-plots. Le maximum de gradient de champ magnétique évolue de 350 $T.m^{-1}$ à 2400 $T.m^{-1}$. Au-delà, on observe une saturation du gradient de champ magnétique. Ce phénomène peut s'expliquer par une saturation de l'aimantation du nickel, matériau ferromagnétique doux, autour d'une valeur de 120 mT. Un gradient de champ existe aussi sur les faces latérales des plots de nickel mais il s'agit ici de zone de répulsion car le gradient tend à éloigner les particules de ces zones. On peut enfin remarquer qu'une zone attractive se situe à l'extrémité de chaque plot, attirant les particules formant les aiguilles longitudinales. Les simulations des gradients de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_y}$ présentent donc trois zones attractives et deux zones répulsives. Afin d'obtenir uniquement un aimant au centre de l'espace inter-plot, il s'agira donc de maximiser le gradient de champ magnétique central, et de minimiser la présence des particules dans les autres zones attractives (Figure 3-40).

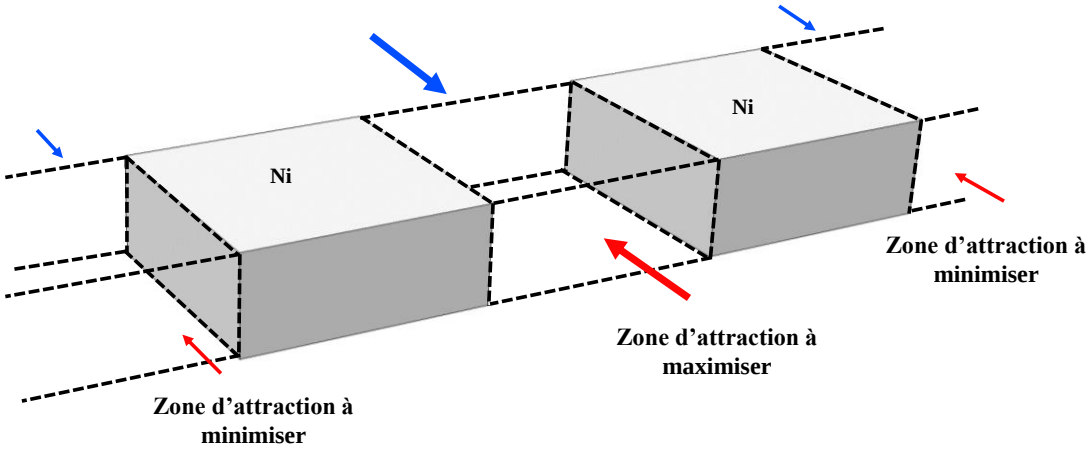


Figure 3-40 : Schéma des zones d'attraction à maximiser et à minimiser autour des plots de Ni

Afin d'éviter une forte perte de matière, il convient donc d'éviter leur accumulation sur les zones extérieures. Un dépôt de résine conforme aux plots avec une cavité au centre permettrait donc d'attirer un maximum de particules dans cette partie.

Nous allons désormais nous intéresser à l'évolution du gradient de champ magnétique dans la direction $\overrightarrow{e_z}$ pour savoir s'il est possible d'alimenter la zone inter-plots par le dessus. Celui-ci est représenté sur la Figure 3-41, au centre du nickel (y = 0). Les gradients tendant vers une teinte rouge ont un sens de haut en bas. On remarque que ces gradients évoluent de la même manière que suivant l'axe $\overrightarrow{e_y}$. En effet, le système est quasi symétrique autour de l'axe $\overrightarrow{e_x}$. On observe une zone répulsive au-dessus des plots, évitant aux particules de s'accumuler aux sommets des plots de nickel. Au contraire, une forte zone attractive apparait de part et d'autre des plots ainsi qu'au centre de l'espace inter-plots, permettant aux particules se situant sur le dessus de la goutte de ressentir une force les attirant au centre.

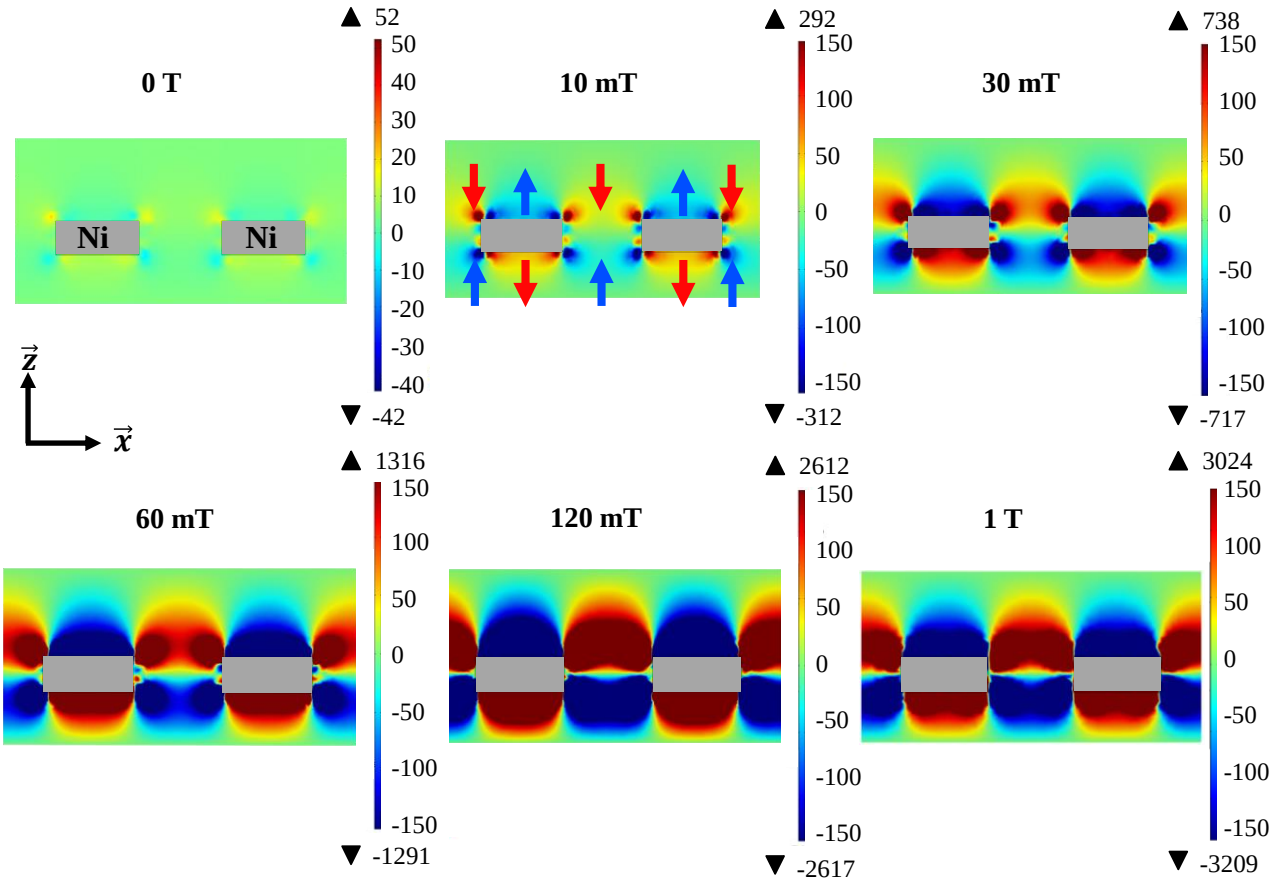


Figure 3-41 : Gradients de champ magnétique au centre des plots (y = 0), en fonction du champ magnétique appliqué, suivant l'axe $\overrightarrow{e_z}$ autour de deux plots de Ni de largeur 500 µm et d'épaisseur 200 µm, en vis à vis et espacés de 500 µm

Enfin, pour comprendre l'accumulation des particules contre les plots de Ni, étudions le gradient de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$ qui joint les deux plots de nickel. On remarque, sur la Figure 3-42, que le gradient de champ magnétique à champ nul est quasiment nul, n'attirant aucune particule. Pour des valeurs de champ appliqué entre 10 mT et 120 mT, le gradient de champ est compris entre 3000 $T.m^{-1}$ et 5000 $T.m^{-1}$, et la zone à gradient de champ magnétique non nul augmente fortement autour de chaque surface perpendiculaire à l'axe $\overrightarrow{e_x}$, pour ensuite saturer jusqu'à un champ magnétique appliqué de 1 T. Ce gradient de champ magnétique accumule les particules se situant dans l'axe des plots vers chaque face latérale à l'axe $\overrightarrow{e_x}$ du nickel. Nous observons également une petite zone de gradient de champ magnétique opposé au niveau des arêtes des plots de nickel. Lorsque la particule entre dans l'espace inter-plots, le gradient de champ magnétique suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$ déplace la particule vers la surface.

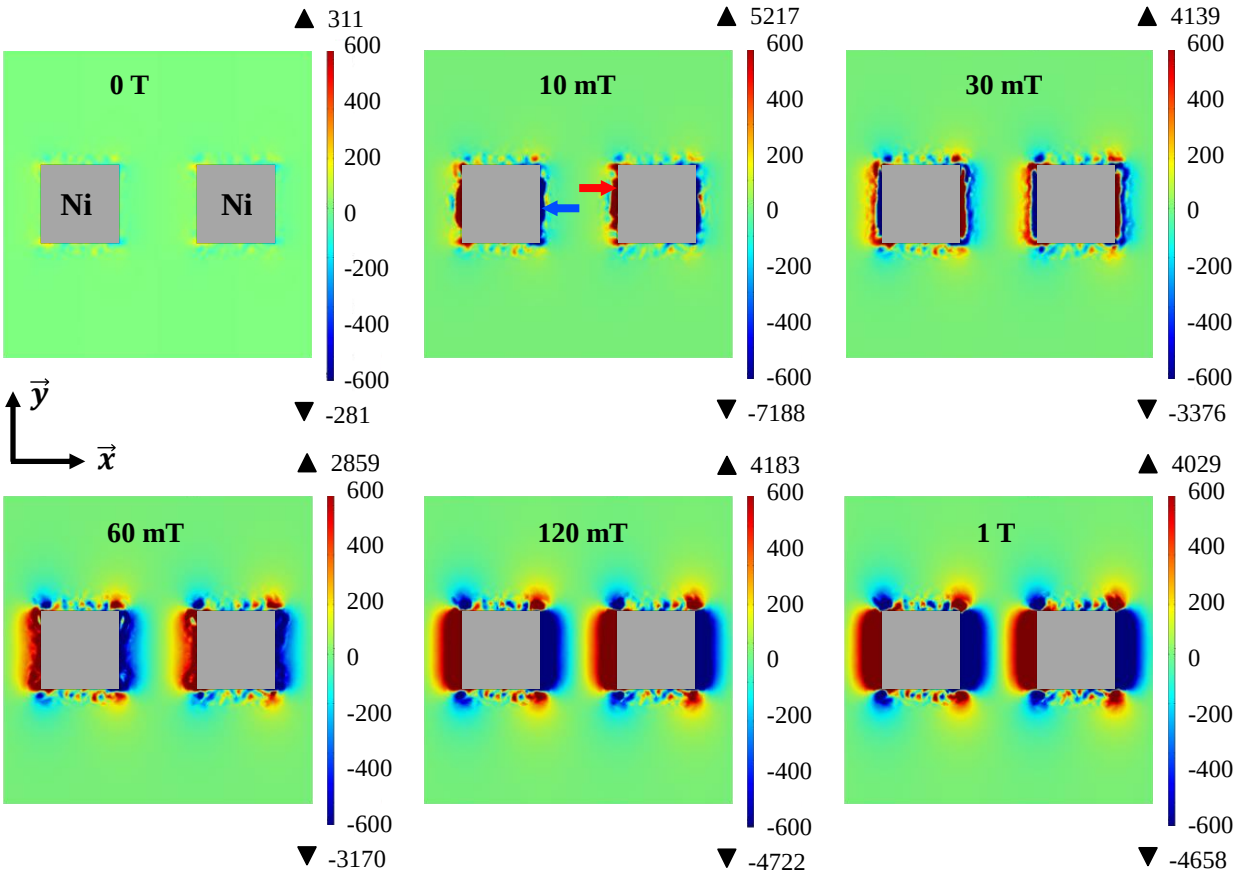


Figure 3-42 : Gradient de champ magnétique au centre des plots (z = 0)suivant l'axe $\overrightarrow{e_x}$, en fonction du champ magnétique appliqué, autour de deux plots de Ni de largeur 500 µm et d'épaisseur 200 µm, en vis à vis et espacés de 500 µm

La simulation d'un ensemble de particules, chacune soumise aux trois composantes du gradient de champ magnétique, est réalisée et est représentée sur la Figure 3-43. Les objets sont répartis à l'extérieur de l'espace inter-plots. On remarque que l'ensemble des particules se déplace et s'agglomère sur les surfaces de Ni perpendiculaires à l'axe $\overrightarrow{e_x}$.

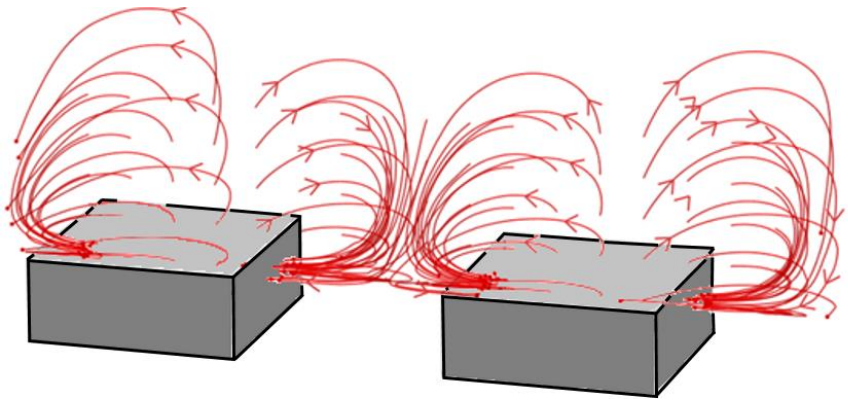


Figure 3-43 : Déplacement d'un ensemble de particules dispersées autour des plots de Ni sous l'action du gradient de champ magnétique

Le déplacement des particules est illustré à la Figure 3-44 obtenue par visualisation grâce au banc optique. Lors du dépôt de la suspension colloïdale à champ nul, nous remarquons sur l'image (a) la présence d'agglomérats dispersés tout autour de la puce, mais également au centre de l'espace inter-plots qui semble rempli. En appliquant un champ magnétique de 40 mT, les agglomérats se rassemblent sur les faces des plots de Ni perpendiculaires à la direction du champ, libérant l'espace au centre qui se rempli en partie par l'attraction des particules situées à l'extérieur de l'espace inter-plots (figure c). Ce même phénomène s'exerce à l'extérieur des plots. En appliquant un champ magnétique de 60 mT, nous observons sur l'image (d) une attraction de particules au centre et une répulsion des particules situées proches des faces latérales des plots de nickel parallèles au champ appliqué. Entre 100 mT et 1 T, nous remarquons que cette répulsion se poursuit créant deux zones de déplétion parallèles au champ appliqué autour et dans la continuité des faces latérales et empêchant l'attraction de nouvelles particules au centre.

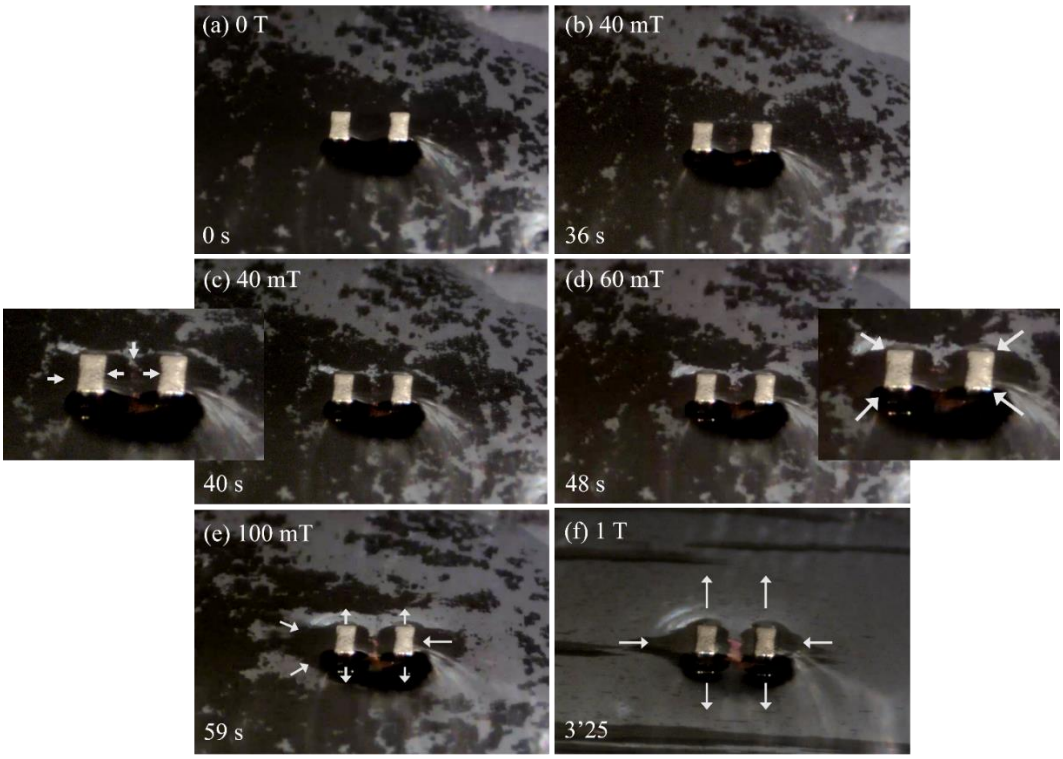


Figure 3-44 : Succession d'images optiques réalisées à des champs magnétiques appliqués différents et à des instants différents

b. Influence de l'intensité du champ magnétique sur l'alignement

L'enjeu final du projet étant de réaliser des dispositifs MEMS en salle blanche de façon industrielle sur des substrats de taille potentiellement importante, il est intéressant de connaître le champ minimal à appliquer pour obtenir un alignement suffisant des NBs. Un électroaimant dont l'écart entre chaque bobine est adapté au champ magnétique souhaité pourrait ainsi être dimensionné

par la suite. Pour cela, quatre aimants ont été réalisés respectivement à 100 mT, 400 mT, 700 mT et 1 T. Les caractéristiques structurales de chacun d'eux sont étudiées à l'aide de mesures DRX en mode texture dont les figures de pôles associés aux réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ sont représentées sur la Figure 3-45.

Ces mesures ont été réalisées au CEMES à l'aide d'un détecteur 2D et d'une source de Co générant un faisceau collimaté à 300 µm. Les échantillons sont composés de NBs de Co alignés entre deux plots de Ni, de largeur et de longueur 500 µm. Le faisceau est focalisé sur l'aimant de Co. Les mesures en Φ sont effectuées tous les 20 ° tandis que trois mesures en χ sont effectuées à -13,9°, -47,4° et -80,9°. Le nombre de mesures étant plus faible, la vitesse d'acquisition d'une figure de pôle est plus rapide que dans le cas du détecteur 1D utilisé dans le chapitre 2. Les images collectées sont intégrées puis traitées grâce au logiciel *Maud*, et ajustées par un modèle d'harmonique sphérique, reconstituant les figures de pôles des pics $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ que l'on observe sur la Figure 3-45.

Quel que soit le champ magnétique appliqué, une orientation préférentielle qualitative apparaît sur chaque figure de pôle. Pour la réflexion $(10\bar{1}0)$ à un champ de 100 mT, le maximum d'intensité est centré tandis que celui-ci présente une bande décalée en χ de 27,08° pour la réflexion $(10\bar{1}1)$, mettant en évidence une orientation préférentielle des NBs dans le plan et globalement alignés dans une direction. En augmentant le champ magnétique à 400 mT, la largeur des intensités maximales pour les pics $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ décroît fortement, prouvant que les NBs sont mieux alignés. En augmentant le champ appliqué jusqu'à 1 T, les largeurs d'intensité maximale ne décroissent plus, montrant qu'un alignement correct est déjà obtenu à 400 mT.

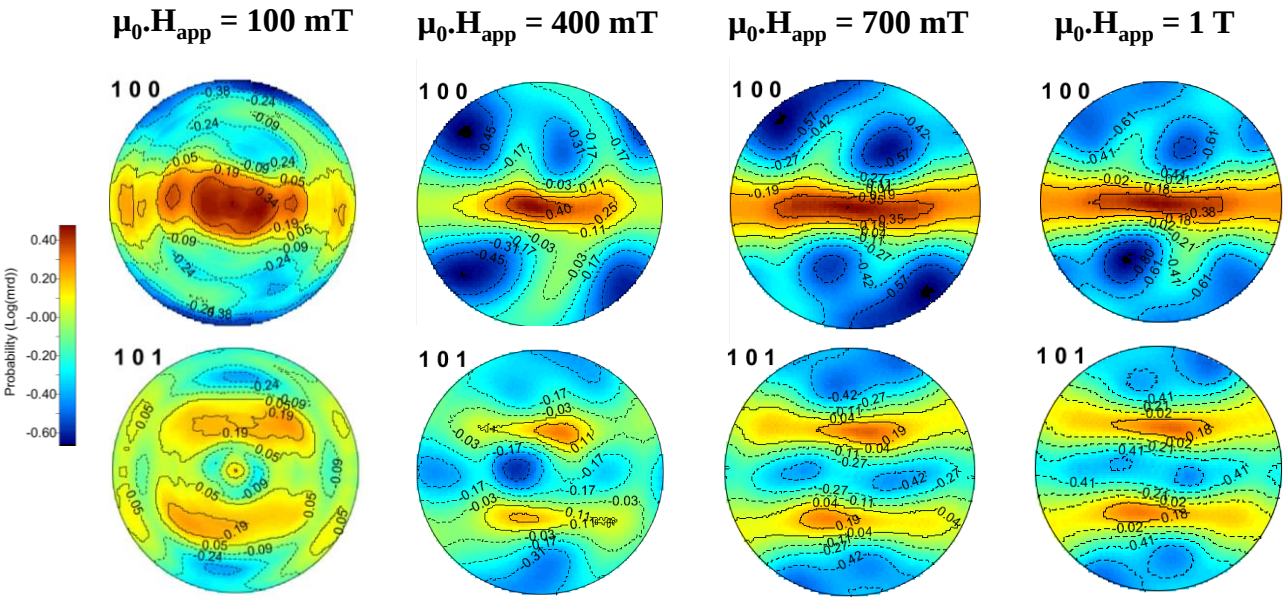


Figure 3-45 : Figures de pôles des réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ associées aux alignement effectués à 100 mT, 400 mT, 700 mT et 1 T

Les distributions angulaires dans le plan et hors du plan sont répertoriées dans le Tableau 3-4. Une mesure quantitative montre que d'importants angles de désorientation, de 40° et 39°, respectivement dans le plan et hors du plan, sont obtenus pour un faible champ magnétique égal à 100 mT. En augmentant le champ magnétique, des angles de désorientation de 33° et 16° apparaissent à 400 mT, saturant à 26° et 17° pour 1 T. Ces dernières valeurs, bien que plus larges que pour un dépôt pleine plaque du chapitre 2, montrent la bonne qualité d'alignement des bâtonnets structurés par magnétophorèse.

Tableau 3-4 : Largeurs à mi-hauteur moyennes des pics associés aux réflexions $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}1)$ pour un champ magnétique appliqué entre 100 mT et 1 T

Champ magnétique appliqué	*Distributions angulaires (°)*	
	Dans le plan	*Hors du plan*
100 mT	$\Delta\gamma = 40°$	$\Delta\alpha = 39°$
400 mT	$\Delta\gamma = 33°$	$\Delta\alpha = 16°$
700 mT	$\Delta\gamma = 31°$	$\Delta\alpha = 20°$
1 T	$\Delta\gamma = 26°$	$\Delta\alpha = 17°$

En conclusion, un champ magnétique appliqué de 400 mT pourrait être suffisant pour aligner correctement les NBs et obtenir des aimants structurés entre les plots de Ni. Ces résultats laissent envisager la possibilité d'intégrer aisément le dépôt d'aimant permanent dans un procédé MEMS.

V.4 - Optimisation de la quantité de matière

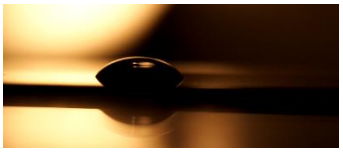
En vue de réaliser un procédé de fabrication d'aimants permanents économe en matière, nous allons dans cette partie chercher à minimiser la quantité de matière nécessaire à la réalisation de couches magnétiques nanostructurées. Nous mettrons dans un premier temps en œuvre une fonctionnalisation de surface modifiant la mouillabilité de celle-ci, avant d'élaborer des masques en résine améliorant la sélectivité du dépôt.

a. Optimisation de la quantité de matière par fonctionnalisation de surface du substrat

La mise au point d'un procédé qui limite la quantité de matière nécessaire pour la réalisation de l'aimant est un critère important en vue d'une industrialisation du procédé. Nous avons remarqué, dans le processus de magnétophorèse, deux phénomènes qui empêchent l'optimisation de la quantité de cobalt déposée : le dépôt non spécifique hors des plots de nickel et plus important encore la formation d'aiguilles sur les faces externes des plots de nickel. La maîtrise de la mouillabilité de surface peut permettre de localiser le dépôt de la suspension colloïdale et diminuer la quantité de matière nécessaire pour former l'aimant.

La molécule de perfluorodecyltrichlorosilane (abrégé FDTS) est utilisée pour son rôle d'agent hydrophobe lorsque celle-ci est greffée à un substrat. Le dépôt d'une monocouche de cette molécule a été effectué sur un wafer de silicium ainsi que sur un wafer contenant des plots de Ni électrodéposés. Ce dépôt est réalisé par voie supercritique grâce à l'équipement *SFD 200* (*Supercritical Fluid Deposition*) en entraînant des précurseurs contenant une molécule de FDTS dans un flux porteur de CO_2 supercritique. Les molécules se lient par réaction covalente au substrat de SiO_2, formant ainsi un tapis moléculaire. Une mesure d'angle de contact, défini comme l'angle entre le substrat et la tangente de la goutte, et une mesure de hauteur de goutte au plateau sont tout d'abord réalisées. Le Tableau 3-5 récapitule ces valeurs. En fonctionnalisant la surface nous constatons l'augmentation de ces valeurs qui passent d'un angle inférieur à 8 ° à un angle de 52 ° et de 58 °, respectivement pour le chloroforme et l'anisole, ainsi que d'une augmentation de la hauteur de goutte.

Tableau 3-5 : Angles de contact et hauteurs de goutte au plateau en fonction du solvant et de la surface du substrat

Surface	*Chloroforme*	*Anisole*
SiO_2	θ < 8 ° h = 190 µm ± 20 µm 	θ < 8 ° h < 100 µm
SiO_2 + FDTS	θ = 52 ° h = 900 µm 	θ = 58 ° h = 1,7 mm

Nous avons ensuite étudié l'influence de la fonctionnalisation de surface au FDTS sur le dépôt de NBs de Co entre des plots de Ni d'épaisseur 25 µm, de largeur 100 µm et espacés de 100 µm. Les NBs sont dispersés dans du chloroforme. Dans un premier cas, le dépôt se réalise sur un substrat non fonctionnalisé, tandis que dans le deuxième cas le substrat est fonctionnalisé au FDTS. Lorsque la goutte, de volume 10 µL, est déposée sur le substrat non fonctionnalisé, sa surface en contact est de 65 mm², alors que dans le deuxième cas la surface est limitée à 15 mm². Le volume déposé étant égal lors de ces expériences, la limitation de l'étalement de la goutte permet donc une concentration surfacique environ 4 fois plus importante sur la surface fonctionnalisée. Cette méthode permet donc d'apporter davantage de matière, ce qui est représenté sur la Figure 3-46 où l'on observe un remplissage partiel de l'espace inter-plots avec une seule imprégnation dans le premier cas contre un remplissage complet lorsque le substrat est fonctionnalisé.

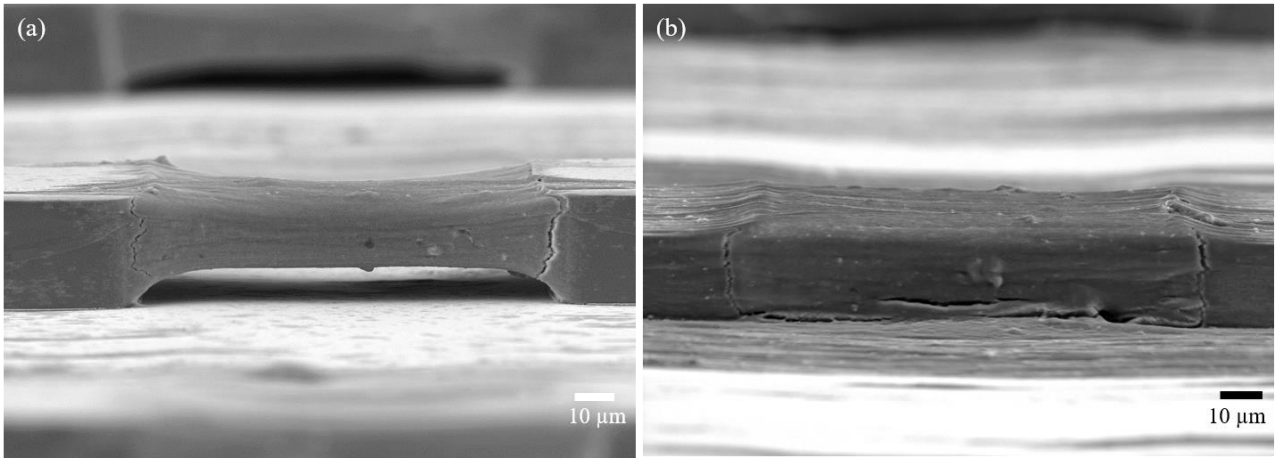


Figure 3-46 : Clichés MEB d'un alignement de Co entre deux plots de Ni sur substrat (a) non fonctionnalisé, (b) fonctionnalisé au FDTS

Par conséquent, la mouillabilité du substrat joue un rôle essentiel sur la quantité de matière que peut apporter la goutte déposée. Un substrat présentant une forte hydrophobicité permet de fortement localiser le dépôt et d'obtenir, à concentration égale, davantage de particules.

b. Amélioration de la sélectivité du dépôt et de la matière consommée par l'utilisation de masque de résine

Nous avons observé précédemment l'accumulation de particules sur les faces extérieures des plots, formant des aiguilles longitudinales nécessitant d'être retirées à l'aide d'une pince. Afin d'éviter cette étape et obtenir des aimants formés uniquement de la séquence Ni-Co-Ni, une solution consiste à bloquer l'accès des particules à ces surfaces par un matériau préalablement déposé. Nous

avons donc imaginé la conception de canaux en résine, conformes à l'épaisseur des plots et présentant un espace libre au centre.

Pour éviter l'agglomération sur les particules extérieures, il conviendra donc de protéger les zones extérieures des plots de Ni ainsi que la moitié des zones latérales. Afin de réaliser cette protection, un deuxième niveau de masque présentant différents motifs est réalisé. Deux laminations de résine WBR 2100 permettent d'obtenir une couche de résine d'épaisseur 200 µm. Un vide est ensuite appliqué entre le moule et le substrat ainsi qu'une pression de 30 Psi à 65 °C grâce à l'équipement *NX-2500 Nanoimprintor*, afin d'obtenir un dépôt dépassant de 10 µm des plots de Ni. Une insolation à l'aide d'un masque, suivi d'un développement aboutit à l'obtention de puces présentant des plots de nickel autour desquels la résine est structurée selon différentes formes. Cette résine empêche l'accumulation des particules sur les bords extérieurs. Le protocole d'alignement et de mise en forme des micro-aimants utilisé est celui ayant été optimisé (plusieurs séchages et imprégnations). L'imagerie en temps réel montre toutefois une différence d'évaporation par rapport à la situation où seuls des plots de Ni sont déposés. En effet, la goutte s'évapore en étant en contact latéralement avec la résine. Celle-ci est ensuite retirée soit à l'aide d'une pince, soit dans un bain d'acétone. Nous obtenons ainsi uniquement un aimant situé entre les plots de Ni, sans aiguille longitudinale sur les faces externes.

Deux structures en résine sont représentées sur la Figure 3-47. La première résine, imagée en (a), entoure entièrement les plots de Ni et forme une cavité au centre. Après avoir déposé les NBs de cobalt, nous observons sur l'image en (b) la présence d'une faible quantité de matière résiduelle de part et d'autre des plots de nickel, et un remplissage de la cavité. En retirant par un bain d'acétone la résine, une lift-off des NBs présents autours des plots est effectuée, permettant de conserver les particules au centre de l'espace inter-plots. Nous remarquons alors sur l'image en (c) que l'aimant se maintient entre les plots, et remplit la cavité. Les NBs de Co ont donc été attirés dans l'espace inter-plots qui est alimenté par le dessus et non pas latéralement. Ces observations confirment les résultats obtenus par simulations dans le paragraphe V.3 - a. Il est ainsi envisageable de créer une cavité au sein d'un substrat de silicium et de déposer les plots de Ni de part et d'autre de celle-ci, formant ainsi après l'alignement de NBs de Co un aimant enterré.

Une seconde forme de résine est représentée en (d), formant un canal menant les particules au centre des deux plots. Après avoir déposé les particules (figure e), nous observons à nouveau la formation d'aiguilles longitudinales, qui sont complètement enlevées lors du retrait de la résine par lift-off, représenté sur la figure (f). Dans l'objectif de gagner encore davantage en quantité de matière, il conviendrait donc de déposer une résine sur une épaisseur plus importante.

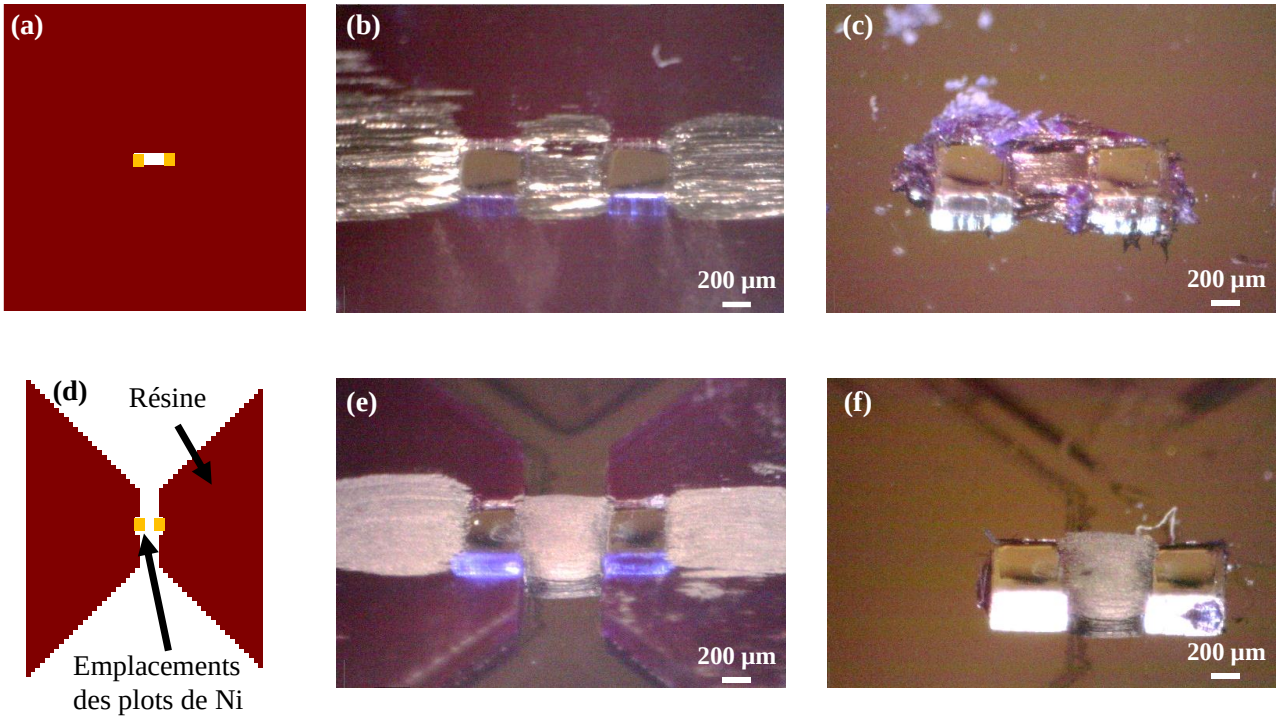


Figure 3-47 : (a) Masque utilisé pour la structuration de la résine formant une cavité et (d) un canal au centre. Images optiques : (b) Alignement de NBs de Co sur une résine entourant le Ni et formant une cavité au niveau de l'espace inter-plots, (c) Résultat après retrait de la résine, (e) Alignement de NBs de Co sur une résine formant un canal apportant les particules au centre de l'espace inter-plots, (f) Résultat après retrait de la résine

En conclusion, le dépôt de résine supplémentaire autour des plots de Ni avant l'alignement des NBs de Co et leur assemblage permet de réduire la quantité de matière nécessaire à la formation de l'aimant. Les aiguilles longitudinales sont réduites, et retirées lorsque la résine est supprimée. De plus, l'aimant réalisé entre les plots de nickel est suffisamment robuste pour subir les différentes étapes sans dommage. Enfin, cette méthode montre qu'il sera envisageable d'enterrer les plots de Ni afin de réaliser un aimant nanostructuré au sein même du substrat. Une étude plus poussée sera donc nécessaire pour améliorer cette étape.

V.5 - Propriétés magnétiques des aimants obtenus

Le protocole d'alignement et d'assemblage dirigé des nanoparticules ayant été décrit, les caractérisations structurales et magnétiques de la couche vont être présentées. L'influence de la longueur des plots de nickel sur la réponse magnétique sera dans un premier temps exposée, avant de s'intéresser à l'influence de la qualité intrinsèque du matériau sur l'induction magnétique générée.

a. Influence de la longueur des plots de Ni

Les plots de Ni sont utilisés pour créer un gradient de champ magnétique lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe. Mais leurs propriétés ferromagnétiques douces dégradent l'aimant permanent obtenu de Ni-Co-Ni. Dans cette partie, nous allons donc étudier l'influence de la longueur des plots de Ni sur les propriétés magnétiques d'assemblées constituées des deux plots de nickel et de l'aimant. Comparons tout d'abord deux aimants réalisés à l'aide de plots de Ni de longueur 1000 et 100 µm, la largeur et la hauteur étant respectivement fixées à 500 µm et 150 µm. Ces deux aimants et leur cycle en aimantation sont présentés sur la Figure 3-48. Dans le premier cas, un champ coercitif de 23 $kA.m^{-1}$ et une aimantation rémanente de 248 mT est atteinte, contre 204 $kA.m^{-1}$ et 285 mT dans le deuxième cas. La diminution d'un facteur 10 du volume de Ni permet donc d'obtenir de meilleures performances magnétiques. Comme le montre la Figure 3-48.d, l'induction magnétique générée est plus importante dans le cas où des plots de faible longueurs sont utilisés, doublant la valeur mesurée qui passe de 10 mT à 19 mT à une distance de 200 µm de l'aimant.

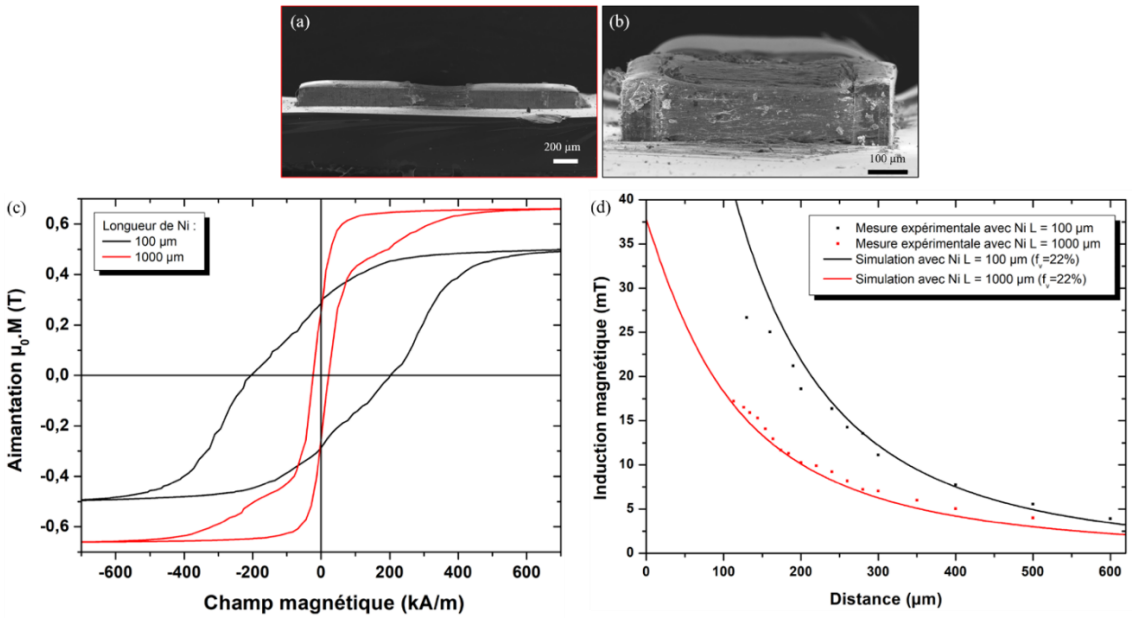


Figure 3-48 : Clichés MEB d'un aimant de Co structuré entre deux plots de Ni de longueur (a) 1000 µm et (b) 100 µm, (c) cycle en aimantation mesuré à 300 K, (d) mesure d'induction magnétique associés à ces deux aimants

Limiter la longueur de Ni est donc nécessaire pour maximiser l'induction magnétique générée par l'aimant permanent. Il est également envisageable de retirer les plots de Ni afin d'obtenir uniquement un aimant de Co nanostructuré sur le substrat. En vue d'intégrer le procédé de dépôt, plusieurs étapes de photolithographie conviendraient d'être ajoutées pour cette étape.

Afin de connaître l'influence du retrait de la partie ferromagnétique douce, un nouvel aimant de Co a été mis en forme entre deux plots de Ni de longueur 100 µm. Cet aimant est légèrement moins volumineux que celui présenté à la Figure 3-48. Les mesures d'induction magnétique (représentées sur la Figure 3-49.a et d'actionnement du dispositif MEMS (Figure 3-49.b) sont réalisées avant et après le retrait des plots de Ni à l'aide d'une pince. La valeur d'induction magnétique passe de 13 mT à 18 mT à une distance de 200 µm. En approchant cet aimant comportant les plots de nickel du dispositif MEMS, le pic de résonance est parfaitement défini à une distance de 200 µm. Le maximum du pic de résonance atteint 14 mV en présence des plots de Ni contre 18 mV en l'absence des plots.

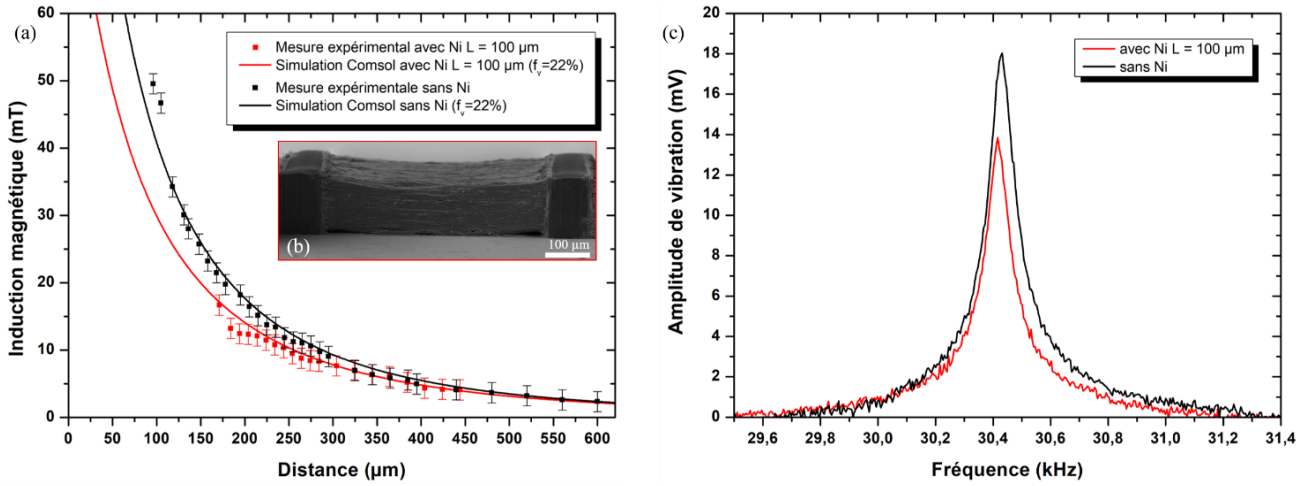


Figure 3-49 : (a) Profil d'induction magnétique et (c) actionnement du dispositif MEMS à l'aide de aimant en présence des plots de Ni et après leur retrait, (b) Cliché MEB de l'aimant structuré correspondant

En conclusion, l'actionnement du dispositif MEMS est réalisable en présence des plots de Ni. Pour améliorer les résultats et obtenir davantage de signal, il convient de réduire le volume de Ni utilisé pour assembler l'aimant et au mieux de les retirer dans une étape ultérieure.

b. Influence de la qualité intrinsèque du matériau sur les propriétés magnétiques

Afin d'améliorer les performances magnétiques des aimants de Co nanostructurés, intéressons-nous à l'influence de la nature du matériau synthétisé sur l'induction magnétique générée par l'aimant. Pour cela, nous comparerons deux synthèses précédemment décrites dans le chapitre 2. Le Tableau 3-6 récapitule l'aspect des NBs issus de deux synthèses notées A et B ainsi que les propriétés magnétiques des alignements pleine plaque à l'aide de ces NBs, présentées sur la Figure 3-50. Rappelons que la synthèse A présente des NBs d'extrémités légèrement évasées et de longueur et de diamètre plus importants que la synthèse B. Ces différences de morphologies entraînent un enchevêtrement plus important des NBs de la synthèse A, causant une forte distribution angulaire ainsi qu'une diminution de la fraction volumique en cobalt métallique.

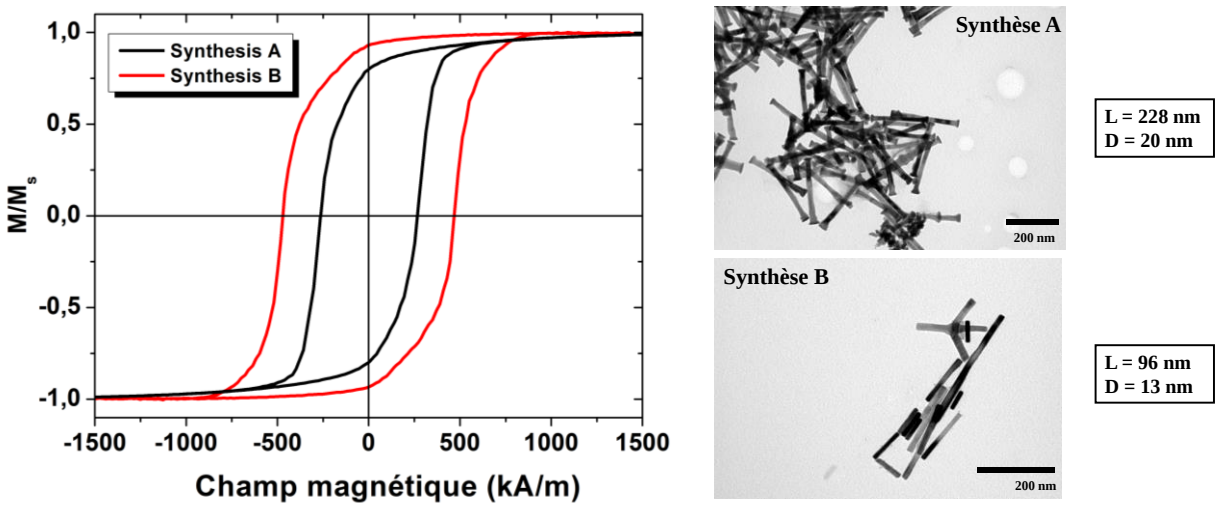


Figure 3-50 : Cycles en aimantation normalisés mesurés à 300 K d'alignements pleine plaque de la synthèse A et B et clichés MET de ces deux synthèses

Tableau 3-6 : Récapitulatif des longueurs et des diamètres de NBs issus des synthèses A et B ainsi que les propriétés magnétiques associées à un alignement pleine plaque de ces NBs

Caractéristiques	*Synthèse A*	*Synthèse B*
Longueur – Diamètre des NBs (nm)	228 - 20	96 - 13
H_c (kA.m^{-1})	263	410
M_r/M_s	0,80	0,93
$\mathcal{R}$	0,55	0,67
f_v (%)	26	36
$(BH)_{max}$	18	50

Les NBs de Co issus de ces deux synthèses ont ensuite été alignés et assemblés à l'aide des plots de Ni. A l'issue de cette étape, les aimants parallélépipédiques de largeur 500 µm et d'épaisseur environ égale à 160 µm ont été récupérés à la pince. Ces couches magnétiques sont imagées sur la Figure 3-51. On observe un aspect de surface très rugueux pour l'aimant A, certainement dû à la présence d'une forte porosité causée par l'enchevêtrement des particules issues de cette synthèse. L'aimant de la synthèse B est quant à lui parfaitement lisse.

L'induction magnétique de ces deux micro-aimants a été mesurée à l'aide de la sonde à effet Hall et simulée sous *Comsol Multiphysics*. On remarque sur la Figure 3-51 que l'induction magnétique atteint une valeur de 46 mT à 100 µm et 16 mT à 200 µm pour l'aimant A contre 82 mT et 36 mT respectivement pour l'aimant B.

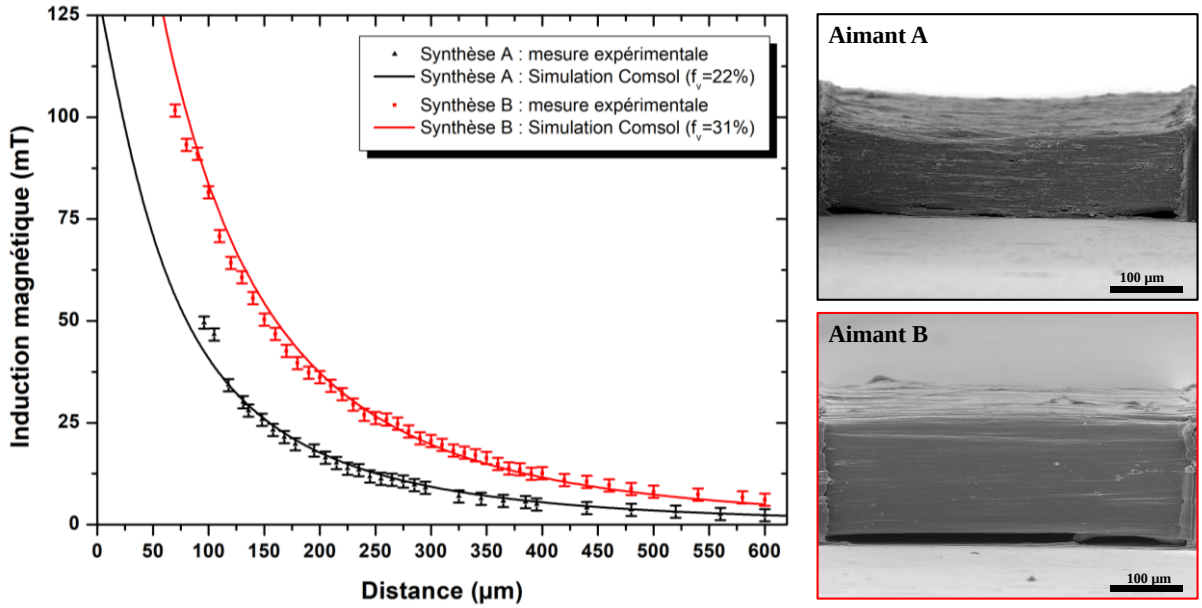


Figure 3-51 : Profil de l'induction magnétique générée par les aimants nanostructurés de la synthèse A et de la synthèse B et images MEB de ces deux micro-aimants

Enfin, la mise en actionnement a également été comparée pour ces deux micro-aimants. Les pics de résonance de chaque aimant pour des distances comprises entre 100 µm et 200 µm sont représentés sur la Figure 3-52. On observe tout d'abord une amplitude maximale du bras de levier de 45 mV à une distance de 100 µm dans le cas de l'aimant A contre 78 mV pour l'aimant B. L'amplitude maximale double entre les aimants issus de ces deux synthèses, confirmant les résultats précédents de mesure d'induction. Enfin, le profil du maximum de pic de résonance pour chaque aimant est obtenu en faisant varier la distance entre le MEMS et l'aimant. Les valeurs doublent en chacun des points en remplaçant l'aimant A par l'aimant B. De plus, nous pouvons remarquer que l'allure de la courbe est similaire à celle de l'induction magnétique, confirmant que le MEMS est bien actionné par la force de Lorentz.

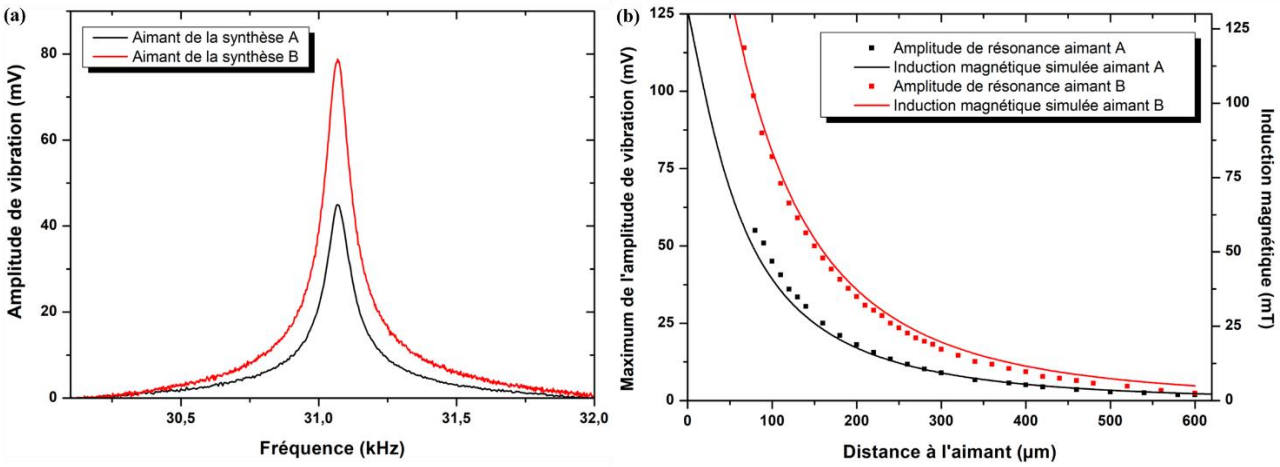


Figure 3-52 : (a) Pics de résonance de l'aimant issu de la synthèse A et de la synthèse B pour une distance MEMS – aimant de 100 µm, (b) Profil du maximum de l'amplitude de résonance pour chaque aimant et de l'induction magnétique simulée par *Comsol Multiphysics*

En améliorant la qualité intrinsèque du matériau, représentée par le cycle en aimantation et sa fraction volumique, l'induction magnétique est doublée en gardant la même géométrie d'aimant et le même protocole d'alignement. Ce résultat met en évidence l'importance de la nature des nanobâtonnets sur la qualité de l'aimant permanent obtenu.

En conclusion, nous avons montré l'importance de la qualité intrinsèque du matériau sur l'induction magnétique rayonnée par l'aimant permanent. Celui-ci étant suffisamment performant pour actionner un dispositif MEMS par report, nous allons désormais nous intéresser à son intégration dans un procédé classique de fabrication.

VI. Perspectives : intégration dans un procédé de fabrication MEMS

Le procédé d'assemblage dirigé de NBs de cobalt par magnétophorèse est désormais maîtrisé et optimisé. Nous allons maintenant nous intéresser à son intégration au sein d'un procédé de fabrication de MEMS. Pour cela, nous présenterons d'abord une simple méthode par report. Cette technique ne pouvant s'envisager qu'à la fin du procédé, nous nous intéresserons ensuite aux contraintes technologiques générales liées au développement de l'aimant durant le procédé de fabrication des MEMS. Pour cela, nous détaillerons les différentes étapes dégradant potentiellement les performances de l'aimant, puis nous spécifierons les contraintes liées à la compatibilité du dépôt de l'aimant sur le procédé de fabrication MEMS. Enfin, des pistes d'intégration seront détaillées en fonction des contraintes technologiques rencontrées.

VI.1 - Dépôt de l'aimant par report

Le dépôt par report consiste à réaliser des matériaux ou des pièces en parallèle, et à les déposer sur le substrat à l'aide de pinces motorisées. Cette méthode, utilisée pour assembler les composants montés en surface (CMS) de dimensions submillimétriques sur les cartes électroniques peut également être mise en place pour positionner sur un substrat de Si des aimants préalablement élaborés. Elle présente l'avantage de ne déposer des aimants qu'au niveau des MEMS fonctionnels. De plus, cette solution s'affranchirait des problèmes d'intégration liés à la chaîne de fabrication des dispositifs MEMS.

En revanche, cette méthode de dépôt par report peut présenter des difficultés de mise en œuvre liées au collage nécessaire des aimants au voisinages des dispositifs MEMS. Elle se prête peu à l'intégration très grande échelle et est peu adaptée à la manipulation d'aimants de très petite taille. Mais surtout, cette méthode permet le dépôt de n'importe quel type d'aimants dont les aimants métallurgiques NdFeB dont les performances sont bien supérieures à ceux réaliser par assemblées denses de NBs de cobalt. Par contre, le procédé de réalisation de ces aimants haute performance à haute température n'est pas compatible avec une intégration au cours du procédé de fabrication des MEMS. Dans la section suivante, nous allons donc détailler les contraintes technologiques liées à la réalisation des aimants de NBs auto-assemblés et à la fabrication de MEMS afin d'évaluer la possibilité d'intégrer directement la réalisation de l'aimant au cours du procédé MEMS.

VI.2 - Contraintes générales imposées par l'intégration de l'aimant dans un procédé

a. Risques de dégradation de l'aimant

Les dispositifs MEMS sont élaborés en salle blanche dans un environnement dégradant potentiellement les propriétés de l'aimant. Trois contraintes clés ont ainsi été identifiées.

Tout d'abord, la température est un paramètre impactant fortement les propriétés magnétiques. Une température élevée est utilisée dans certaines étapes de fabrication en microélectronique, telles que les étapes d'oxydation thermique, de diffusion de dopants et les recuits d'activation qui s'effectuent habituellement à T° > 1000 °C, ou encore les recuits thermiques suite à une métallisation (T° ≈ 250 °C). La température de Curie du cobalt, valeur au-dessus de laquelle le cobalt perd son aimantation permanente, est très haute (T_c = 1187 °C), mais le passage du réseau hexagonal compact au réseau cubique à face centrée du cobalt s'établit à 422 °C [36]. Des études précédentes ont également montré l'instabilité de la forme des nanobâtonnets à partir d'une température d'environ 170°C. Au-delà de celle-ci, les NBs fusionnent, perdant ainsi leur anisotropie de forme. L'aimantation rémanente du matériau, le champ coercitif ainsi que la rectangularité du cycle en aimantation diminuent, entraînant une chute du produit énergétique maximum et du champ magnétique rayonné.

En outre, la réalisation de dispositifs MEMS nécessite l'utilisation d'une large gamme de solvants organiques et inorganiques surtout utilisés lors des étapes de nettoyage et de photolithographie. Les aimants de cobalt nanostructurés déposés par magnétophorèse sont susceptibles de s'oxyder en présence de tels solvants, notamment dans de l'eau, ou de perdre leur adhérence avec le substrat. Des études plus approfondies nécessiteraient d'être réalisées pour connaître les effets de chacun d'eux sur la tenue mécanique des aimants ainsi que de l'accroche de la couche magnétique.

Enfin, les MEMS requièrent pour certaines étapes d'être plongés dans de l'acide, notamment en vue d'être structurés par voie chimique. Le cobalt étant un matériau métallique, celui-ci est gravé par de nombreux acides, tels que l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Une encapsulation de l'aimant à l'aide d'une résine appropriée pourrait permettre de protéger les aimants lors de ces étapes critiques.

b. Contraintes technologiques imposées par la réalisation de l'aimant

La réalisation d'un procédé de dépôt d'aimant intégré nécessite également d'être compatible avec la fabrication des MEMS. Par conséquent, nous allons identifier les différentes contraintes imposées par notre méthode de développement d'aimants permanents sur les étapes de fabrication de tels dispositifs.

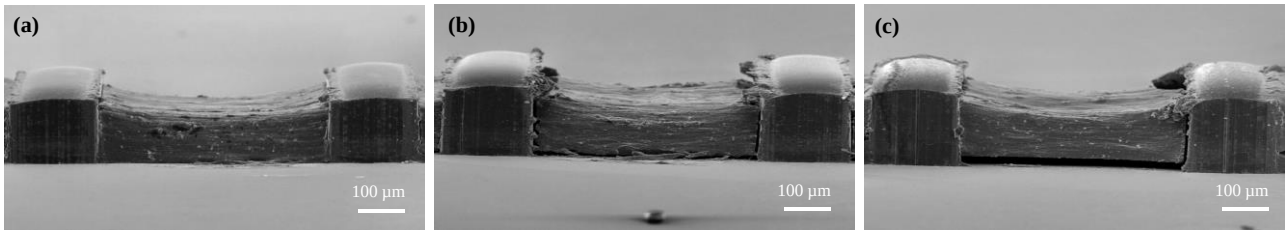
Tout d'abord, aucune dissémination de particules n'est possible, ni au cœur de la salle blanche, ni au sein des appareils et des bâtis de gravure. Afin d'éviter ces potentiels facteurs de pollution, il est envisageable de réaliser l'aimant, puis de l'encapsuler sous une couche de résine.

De plus, le dépôt d'un aimant permanent de forte épaisseur sur un substrat entraîne une modification de la topographie de surface. Des problèmes peuvent alors apparaitre au moment de réaliser des étapes de photolithographie nécessitant un alignement du masque proche du substrat, ainsi que lors d'étapes de structuration de la face arrière. Par exemple, le refroidissement du substrat lors d'une étape de gravure sèche nécessite que l'ensemble du wafer soit en contact avec le système de refroidissement. Le dépôt de l'aimant au sein d'une cavité permettrait de réduire ces problèmes.

La taille des substrats utilisés peut également être problématique. En effet, un électroaimant présente une distance limitée entre les deux bobines. Un champ magnétique suffisamment intense et uniforme est ainsi généré. A titre d'exemple, l'espace disponible dans l'électroaimant, générant 1 T, utilisé durant cette thèse est d'environ 7 cm, limitant la taille des wafers à des dimensions inférieures à 4 pouces (10,16 cm). Nous avons néanmoins montré dans le paragraphe V.3 - b qu'il était possible d'appliquer un champ magnétique plus faible, d'environ 400 mT, pour obtenir un alignement correct. Ceci permettrait de dimensionner un électroaimant présentant une distance entre les bobines plus importante, et pouvant ainsi accueillir des substrats de tailles supérieures.

Enfin, les contraintes de salle blanche limitent l'usage de solvants dangereux pour la santé et plus particulièrement cancérigènes pour certains. Les salles blanches industrielles sont particulièrement restrictives, et la plupart ne tolèrent pas l'utilisation du chloroforme. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de réaliser l'ensemble du dépôt à l'aide de solvants plus classiquement utilisés en microélectronique, tels que l'éthanol et l'isopropanol. Les particules ne pouvant être correctement dispersées au sein de ces solvants, l'anisole est utilisé pour sa faible toxicité et sa forte capacité à maintenir les nano-objets en suspension. Durant ces travaux de thèse, trois structurations d'aimants sont ainsi effectuées, en dispersant les particules dans l'anisole et en réalisant quatre imprégnations suivies chacune d'un lavage au chloroforme, à l'éthanol absolu ou à l'isopropanol. Un séchage final densifie ensuite les couches magnétiques, représentées sur la Figure 3-53. On observe une mise en forme correcte des aimants dans les trois situations, mettant en évidence que l'utilisation de

chloroforme n'est pas indispensable pour retirer les particules non désirables et pour obtenir des conditions d'évaporation propices à la densification de l'aimant. Il est toutefois à noter que la structure finale dépend fortement de ces conditions d'évaporation, comme en témoignent les structures lavées à l'éthanol et à l'isopropanol, légèrement suspendues entre les plots de nickel. Ce paramètre serait donc à étudier plus en détail en fonction du solvant utilisé.



Lavage au $CHCl_3$ | Lavage à l'éthanol absolu | Lavage à l'isopropanol

Figure 3-53 : Clichés MEB d'aimants permanents obtenus après quatre imprégnations suivies de lavages (a) au chloroforme, (b) à l'éthanol absolu et (c) à l'isopropanol

VI.3 - Pistes d'intégration

Les contraintes liées à l'élaboration de dispositifs en salle blanche ainsi qu'au développement de micro-aimants ayant été présentées, nous allons nous intéresser aux différentes pistes d'intégration existantes. Pour cela, nous allons orienter nos discussions autour de deux exemples de procédés classiques utilisés pour réaliser des MEMS : par usinage de volume du silicium et par usinage de surface.

a. Procédé par usinage de volume du silicium

a.1 - Description du procédé

Un premier procédé classiquement utilisé pour obtenir des dispositifs MEMS consiste à usiner le silicium par le volume. Un exemple de ce procédé est résumé schématiquement sur la Figure 3-54. Un wafer de SOI (*Silicium On Insulator*) est utilisé comme substrat. Une première gravure du Si par plasma définit les mires d'alignement. Une passivation est réalisée, afin d'effectuer ensuite une métallisation des contacts et des pistes servant à l'actionnement électromagnétique. Puis, la forme du dispositif vibrant est ensuite définie par gravure plasma de la couche de passivation puis du Si en face avant jusqu'à l'oxyde enterré. Le Si est ensuite gravé en face arrière jusqu'à l'oxyde par voie physique ou chimique à l'aide d'hydroxyde de potassium (KOH). Enfin, le dispositif est libéré par une gravure de l'oxyde de silicium réalisée tout autour du MEMS, à nouveau soit par gravure sèche ou par gravure humide à l'aide d'acide fluorhydrique.

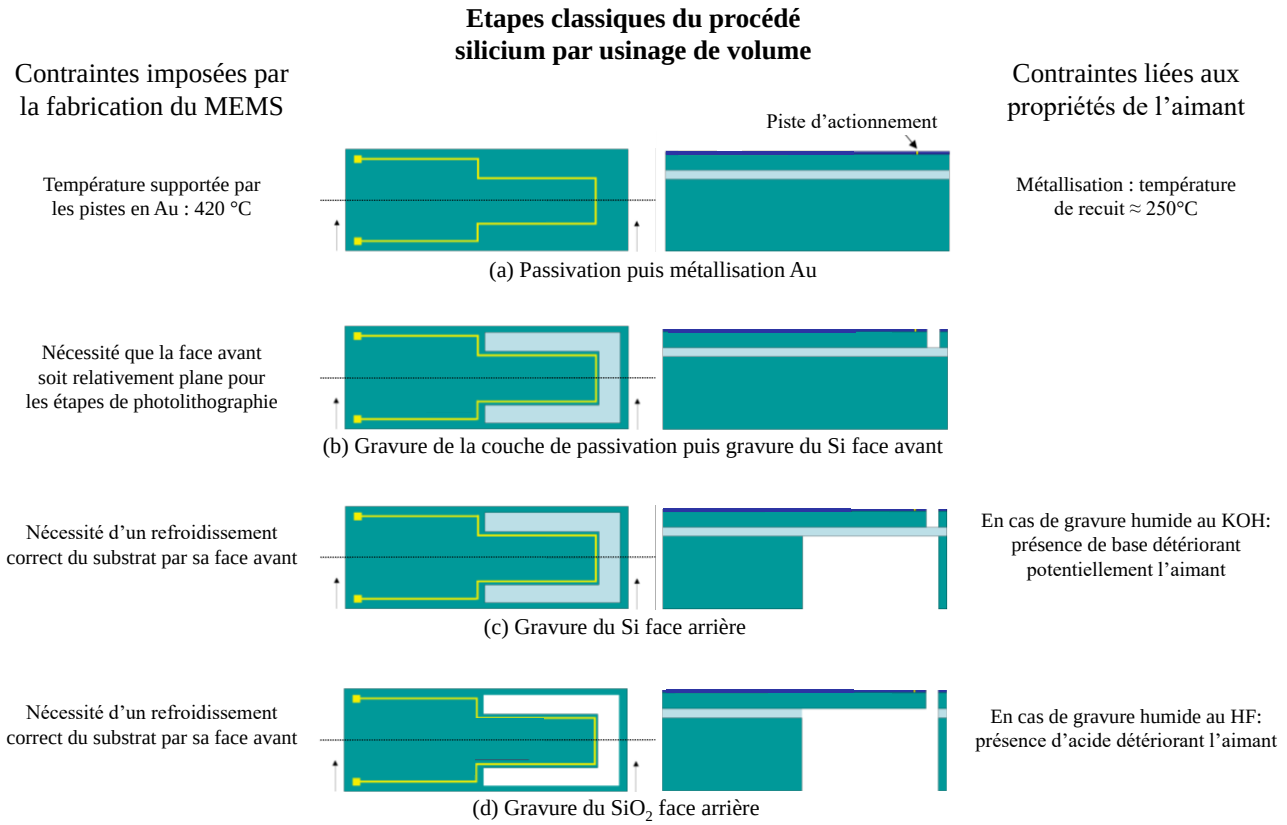


Figure 3-54 : Représentation schématique des différentes étapes du procédé de fabrication des MEMS et contraintes associées à chacune d'elles

a.2 - Solutions envisagées pour intégrer l'aimant

Plusieurs solutions sont envisageables pour intégrer le procédé de fabrication du micro-aimant au sein de l'élaboration d'un dispositif MEMS. Il est toutefois nécessaire que l'ensemble des étapes à hautes températures, *i.e.* oxydations thermiques, dopages par diffusion et recuits, soit réalisé avant le dépôt de l'aimant. Aussi, notons que l'aimant est susceptible de se détériorer en présence de solvants utilisés lors des étapes de mise en forme de la résine par photolithographie mais aussi lors de la structuration de couches pas attaques humides.

Suite à ces contraintes, nous pouvons imaginer intégrer le dépôt de l'aimant avant d'effectuer la structuration des MEMS. Cependant, la présence de forte topographie liée à la présence d'aimants de quelques 100 µm d'épaisseur engendrerait une perte de résolution lors de l'étape de photolithographie visant à structurer la face avant. Par ailleurs, cette forte topographie empêcherait également un bon transfert thermique entre la face avant et le porte substrat lors de la gravure sèche de la face arrière, ce qui est problématique pour ce type de procédé. Pour s'affranchir de ce problème de refroidissement, il est envisageable de remplacer la technique de structuration par une gravure humide. Néanmoins, la gravure du silicium par l'hydroxyde de potassium KOH peut potentiellement

dégrader l'aimant, tandis que celle du SiO_2 via l'acide fluorhydrique HF attaquera l'aimant. Ceci nécessite donc de protéger adéquatement la face avant de la solution d'attaque.

Pour éviter l'ensemble de ces problèmes, une autre solution, représentée schématiquement sur la Figure 3-55, consiste à réaliser une cavité au sein du substrat afin d'y enterrer l'aimant permanent, d'épaisseur égale à celle de la cavité. Une gravure sèche serait effectuée pour obtenir, par exemple, une cavité de 200 µm d'épaisseur et de dimensions latérales 500x500 µm² (a). Un dépôt de la couche d'accroche Ti/Cu serait ensuite réalisé sur l'ensemble de la surface par pulvérisation, ainsi que sur les flancs de la cavité. Un dépôt de résine sur la face supérieure ainsi que localement au sein de la cavité, permettrait de réaliser par la suite un dépôt électrochimique sur les faces latérales de la cavité (b). Le dépôt des NBs serait classiquement réalisé pour remplir la cavité (c), comme montré dans le paragraphe V.4 - b. Une encapsulation avec, par exemple, de la résine *SU 8* permettrait enfin d'éviter toute dispersion des particules (d). Le dépôt des pistes et du plan de masse pourrait ensuite être réalisé par électrodéposition (e). Suite à cette étape, le dispositif serait gravé en face avant, puis libéré par la face arrière (f, g, h). Cette solution permettrait ainsi d'obtenir un aimant permanent ne dépassant pas du substrat, positionné proche d'un dispositif MEMS vibrant.

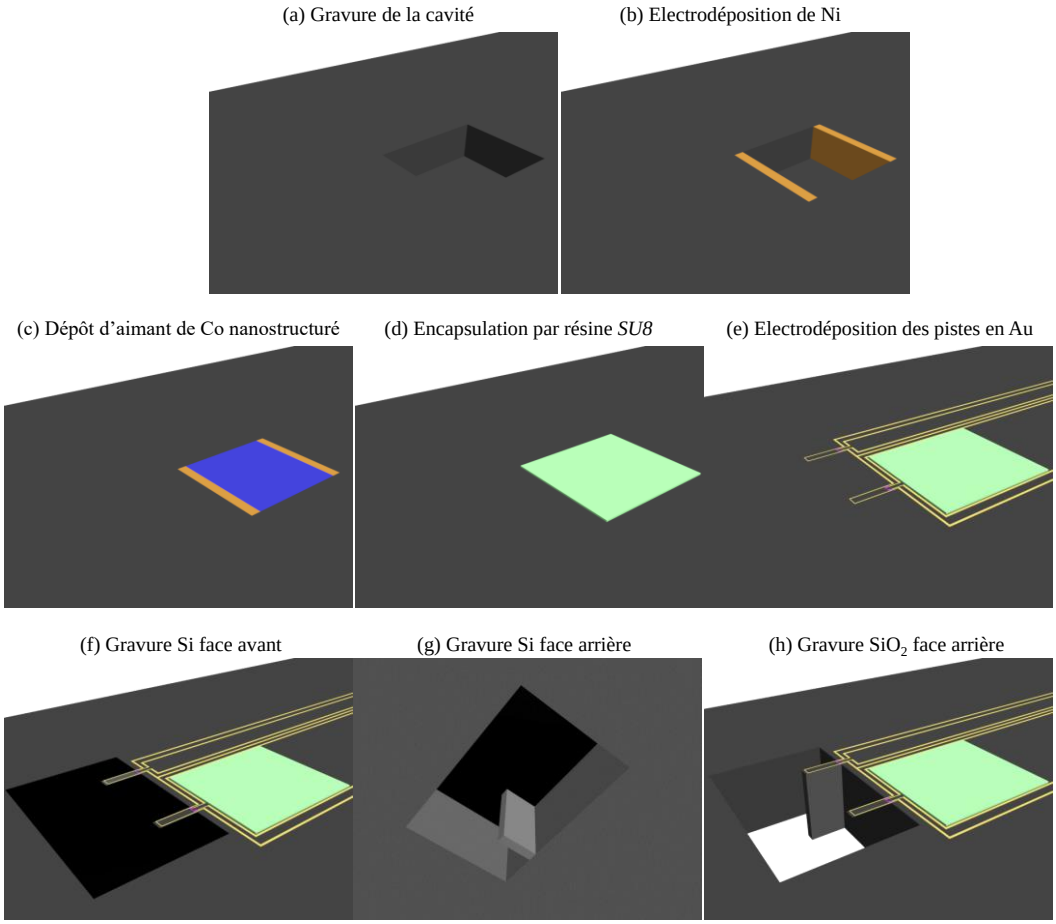


Figure 3-55 : Représentation schématique de l'ensemble des étapes permettant d'obtenir un aimant intégré dans une cavité au sein du substrat de Si, proche d'un dispositif MEMS vibrant

b. Procédé par usinage de surface

Une autre méthode classiquement utilisée pour réaliser des dispositifs MEMS est l'usinage de surface. Celle-ci consiste à réaliser le dispositif vibrant sur une couche sacrificielle qui peut être de la résine, comme l'ont montré Han *et al* en 2014 [37]. L'exemple d'un tel procédé de fabrication de structures métalliques sur couche sacrificielle de polymère est représenté sur la Figure 3-56. Le résonateur est réalisé au sein d'une résine par électrodéposition, puis l'aimant est intégré proche de celui-ci. Dans cet exemple précis, le solvant utilisé pour déposer l'aimant nécessite d'être compatible avec la résine sacrificielle, d'où la nécessité d'effectuer une étude de compatibilité de matériaux proposée plus haut.

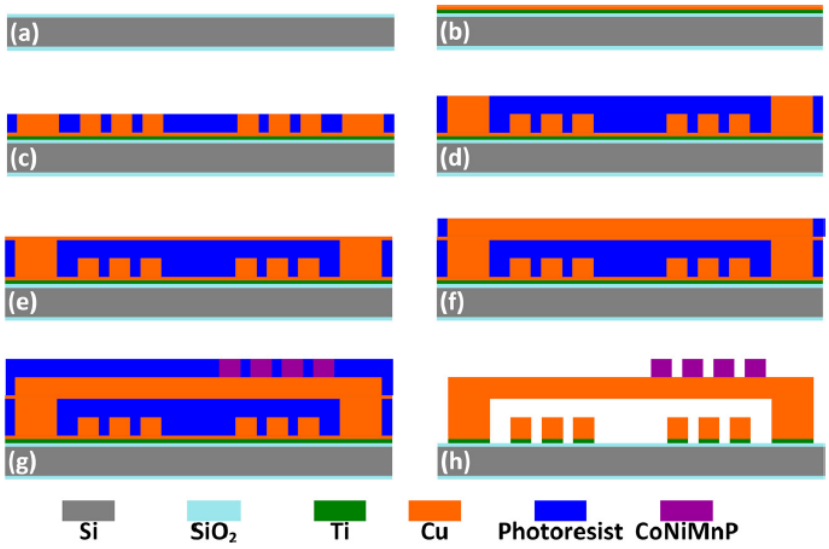


Figure 3-56 : Procédé de fabrication d'un collecteur d'énergie. (a) Dépôt d'une couche de passivation de SiO_2, (b) Pulvérisation d'une couche d'accroche de Cu, (c) Dépôt électrolytique des bobines en Cu, (d) Dépôt électrolytique des piliers, (e) pulvérisation d'une seconde couche d'accroche de Cu, (f) Dépôt électrolytique du dispositif vibrant, (g) Dépôt électrolytique de l'aimant en CoNiMnP, (h) Libération de la structure par retrait de la résine photosensible et de la couche d'accroche (issu de [37])

En conclusion, nous avons présenté les différentes contraintes liées à la compatibilité de la fabrication d'un micro-aimant dans un procédé d'élaboration de MEMS. Ces différentes contraintes nécessitent d'être prises en compte, et il est envisageable de réaliser de tels dispositifs par les deux grandes filières classiquement employées.

VII. Conclusion du chapitre 3

Un procédé d'assemblage capillaire dirigé par magnétophorèse de NBs de Co en un aimant permanent performant a été mis au point en s'affranchissant d'élément terre-rare tout en étant réalisé à température ambiante. La réalisation d'aimant permanent autosupporté a tout d'abord été présentée. Cette méthode a permis d'élaborer des aimants de dimensions millimétriques, d'aimantation planaire, générant suffisamment d'induction magnétique pour actionner un dispositif MEMS à une distance de plusieurs millimètres. De plus, nous avons mis en évidence la conservation des propriétés intrinsèques du matériau, démontrant que le procédé de mise en forme ne détériore pas les caractéristiques de celui-ci.

Afin de répondre au besoin d'intégrabilité dans un procédé de microélectronique, le protocole d'élaboration a ensuite été adapté en réalisant des substrats présentant des plots de nickel déposés par électrochimie. Sous l'application d'un champ magnétique, ces électrodes s'aimantent et attirent localement les particules, pour former des aimants micrométriques denses après l'évaporation du solvant. La versatilité de cette méthode a été étudiée en réalisant des aimants d'épaisseurs comprises entre 25 µm et 200 µm et de dimensions latérales comprises entre 100 µm et 500 µm. Une étude exploratoire sur l'optimisation du dépôt a été effectuée, soulignant l'influence du nombre d'imprégnations et l'effet du nombre de séchages sur la quantité de matière attirée entre les plots.

L'effet de l'intensité du champ magnétique appliqué durant le dépôt a été étudiée. Des simulations ainsi que des caractérisations optiques ont montré le déplacement des particules vers les gradients de champ magnétique positifs. L'influence de l'intensité du champ magnétique sur la qualité de l'alignement des NBs a ensuite souligné qu'un champ minimal est nécessaire, mais que l'augmentation de celui-ci n'améliore pas drastiquement la qualité du matériau au-delà d'un champ magnétique de 400 mT.

L'étude de l'influence de la taille des plots de Ni a montré que leur réduction permet d'améliorer les performances magnétiques de l'aimant. L'enjeu est donc de réduire au maximum le volume des plots magnétiques. Il est envisageable à terme de réaliser un procédé permettant leur retrait par gravure sélective. Afin d'obtenir de fortes performances magnétiques, l'influence de la qualité intrinsèque du matériau a été mise en évidence, dictant l'intensité de l'induction magnétique rayonnée autour de l'aimant permanent. L'optimisation de la fraction volumique en cobalt métallique ainsi que de la forme des NBs est donc essentielle pour générer un fort champ magnétique.

En outre, l'effet de la quantité de matière nécessaire pour réaliser cet aimant a été abordé, en montrant des améliorations possibles à l'aide d'une fonctionnalisation de surface rendant celle-ci hydrophobe, augmentant ainsi le réservoir en particules. De plus, l'élaboration de canaux en résine et le

remplissage en particules d'une cavité ont montré que la réalisation d'aimants au sein même du silicium est une option envisageable.

Enfin, en vue d'intégrer au mieux l'élaboration d'aimants permanents au sein d'un procédé de salle blanche, les différentes contraintes associées à la couche magnétique et à la fabrication de MEMS ont été décrites. Des pistes d'intégration ont été présentées, rendant envisageable la réalisation de MEMS comportant des aimants permanents.

Bibliographie du chapitre 3

[1] M. A. Aegerter et M. Mennig, Éd., *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer US, 2004.

[2] W. Voit, W. Voit, L. Belova, W. Zapka, et K. V. Rao, « Application of inkjet technology for the deposition of magnetic nanoparticles to form micron-scale structures », *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, vol. 150, nº 5, p. 252-256, 2003.

[3] H. Song *et al.*, « Inkjet printing of magnetic materials with aligned anisotropy », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, nº 17, p. 17E308, 2014.

[4] N. Fosso, E. Frau, et S. Schintke, « Structuring of Magnetic Nanoparticle Fluids for Decorative and Functional Printing and Coating », in *2018 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, p. 1–4, 2018.

[5] L. Cuong, P. Thang, et N. Thuang, « Fabrication of Microsized Magnetic Materials by Ink-Jet Printing », *Mater. Trans.*, vol. 59, nº 7, p. 1091–1094, 2018.

[6] J. Liang, K. Tong, et Q. Pei, « A Water-Based Silver-Nanowire Screen-Print Ink for the Fabrication of Stretchable Conductors and Wearable Thin-Film Transistors », *Adv. Mater.*, vol. 28, nº 28, p. 5986-5996, 2016.

[7] T. Speliotis, D. Niarchos, P. Falaras, D. Tsoukleris, et J. Pepin, « Nd-Fe-B thick films prepared by screen printing », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 41, nº 10, p. 3901-3903, 2005.

[8] B. Pawlowski et J. Töpfer, « Permanent magnetic NdFeB thick films », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, nº 4, p. 1321–1324, 2004.

[9] G. M. Whitesides et B. Grzybowski, « Self-Assembly at All Scales », *Science*, vol. 295, nº 5564, p. 2418, 2002.

[10] S. Ni, L. Isa, et H. Wolf, « Capillary assembly as a tool for the heterogeneous integration of micro- and nanoscale objects », *Soft Matter*, vol. 14, nº 16, p. 2978-2995, 2018.

[11] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, et H. Wolf, « Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly », *Langmuir*, vol. 23, nº 23, p. 11513-11521, 2007.

[12] F. Holzner *et al.*, « Directed Placement of Gold Nanorods Using a Removable Template for Guided Assembly », *Nano Lett.*, vol. 11, nº 9, p. 3957-3962, 2011.

[13] A. Rey *et al.*, « Deterministic assembly of linear gold nanorod chains as a platform for nanoscale applications », *Nanoscale*, vol. 5, n° 18, p. 8680, 2013.

[14] M. Tebbe *et al.*, « Optically anisotropic substrates via wrinkle-assisted convective assembly of gold nanorods on macroscopic areas », *Faraday Discuss.*, vol. 181, p. 243-260, 2015.

[15] V. Flauraud *et al.*, « Nanoscale topographical control of capillary assembly of nanoparticles », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, n° 1, p. 73-80, 2016.

[16] S. Liu, R. Maoz, et J. Sagiv, « Planned Nanostructures of Colloidal Gold via Self-Assembly on Hierarchically Assembled Organic Bilayer Template Patterns with In-situ Generated Terminal Amino Functionality », *Nano Lett.*, vol. 4, n° 5, p. 845-851, 2004.

[17] S.-W. Chung *et al.*, « Top-Down Meets Bottom-Up: Dip-Pen Nanolithography and DNA-Directed Assembly of Nanoscale Electrical Circuits », *Small*, vol. 1, n° 1, p. 64-69, 2005.

[18] J. Zhang *et al.*, « Large-scale assembly of single-walled carbon nanotubes based on aqueous solution », *Integr. Ferroelectr.*, vol. 190, n° 1, p. 39-47, 2018.

[19] M. Collet *et al.*, « Large-Scale Assembly of Single Nanowires through Capillary-Assisted Dielectrophoresis », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 7, p. 1268-1273, 2015.

[20] F. Seichepine *et al.*, « A combination of capillary and dielectrophoresis-driven assembly methods for wafer scale integration of carbon-nanotube-based nanocarpets », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 9, p. 095303, 2012.

[21] M. Tanase, A. Hultgren, P. C. Searson, G. J. Meyer, et D. H. Reich, « Magnetic trapping of multicomponent nanowires », *Johns Hopkins Univ. Baltim. Md.*, p. 1–3, 2001.

[22] G. Orlandi *et al.*, « Microfluidic separation of magnetic nanoparticles on an ordered array of magnetized micropillars », *Phys. Rev. E*, vol. 93, n° 6, 2016.

[23] H. Ezzaier, J. Alves Marins, S. Schaub, B. H. Amara, et P. Kuzhir, « Capture of magnetic nanoparticles on ordered magnetizable arrays: A parametric study », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 459, p. 350-355, 2017.

[24] N.-T. Nguyen, « Micro-magnetofluidics: interactions between magnetism and fluid flow on the microscale », *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 12, n° 1-4, p. 1-16, 2012.

[25] S. S. Leong, Z. Ahmad, J. Camacho, J. Faraudo, et J. Lim, « Kinetics of Low Field Gradient Magnetophoresis in the Presence of Magnetically Induced Convection », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 9, p. 5389-5407, 2017.

[26] B. Edwards, N. Engheta, et S. Evoy, « Theory of simultaneous control of orientation and translational motion of nanorods using positive dielectrophoretic forces », *J. Appl. Phys.*, vol. 98, n° 12, p. 124314, 2005.

[27] R. Vasanthi, S. Bhattacharyya, et B. Bagchi, « Anisotropic diffusion of spheroids in liquids: Slow orientational relaxation of the oblates », *J. Chem. Phys.*, vol. 116, n° 3, p. 1092-1096, 2002.

[28] J. Lim, D. X. Tan, F. Lanni, R. D. Tilton, et S. A. Majetich, « Optical imaging and magnetophoresis of nanorods », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, n° 10, p. 1557-1562, 2009.

[29] M. Fratzl *et al.*, « Magnetophoretic induced convective capture of highly diffusive superparamagnetic nanoparticles », *Soft Matter*, vol. 14, n° 14, p. 2671-2681, 2018.

[30] F. Dumas-Bouchiat *et al.*, « Thermomagnetically patterned micromagnets », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 10, p. 102511, 2010.

[31] P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry.*, 3rd ed., And expanded / Paul C. Hiemenz, Raj Rajagopalan. New York: Marcel Dekker, 1997.

[32] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, et D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer Science & Business Media, 2003.

[33] V. L. Morales *et al.*, « Surfactant-Mediated Control of Colloid Pattern Assembly and Attachment Strength in Evaporating Droplets », *Langmuir*, vol. 29, n° 6, p. 1831-1840, 2013.

[34] B. Gao *et al.*, « Capillary retention of colloids in unsaturated porous media: CAPILLARY RETENTION OF COLLOIDS », *Water Resour. Res.*, vol. 44, n° 4, 2008.

[35] R. Skomski, G. C. Hadjipanayis, et D. J. Sellmyer, « Effective Demagnetizing Factors of Complicated Particle Mixtures », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, n° 6, p. 2956-2958, 2007.

[36] J. M. . Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.

[37] M. Han, Z. Li, X. Sun, et H. Zhang, « Analysis of an in-plane electromagnetic energy harvester with integrated magnet array », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 219, p. 38-46, 2014.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons présenté la fabrication d'aimants permanents à base de nanobâtonnets de cobalt mis en forme à l'aide d'un procédé d'assemblage capillaire dirigé par champ magnétique et présentant une aimantation planaire. Deux aspects ont été plus particulièrement développés. Le premier objectif a été d'assembler un aimant à fort produit énergétique sur un substrat de silicium et de mettre en œuvre des outils de caractérisation magnétique et structurale afin d'optimiser les conditions de dépôt. Le deuxième enjeu a été de mettre en forme cette couche magnétique aux dimensions submillimétriques adaptées à un actionnement de MEMS dans l'optique d'une intégration dans un procédé compatible salle blanche tout en conservant les caractéristiques ferromagnétiques dures intrinsèques du matériau.

- **Elaboration et caractérisation d'assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt**

La méthode choisie pour réaliser des couches magnétiques dures s'est inspirée de travaux précédents sur la réalisation d'aimants par assemblage sous champ magnétique de nanobâtonnets de cobalt. Nous avons développé la synthèse de ces bâtonnets par le procédé polyol et nous avons montré l'influence du précurseur de cobalt sur la morphologie des bâtonnets. En effet, nous avons mis en évidence que le laurate de cobalt anhydre cristallin était le meilleur précurseur pour obtenir de façon reproductible des NBs de diamètre d'environ 15 nm et de longueur autour de 100 nm. La synthèse sous argon a ensuite permis de limiter l'oxydation de ces bâtonnets pour atteindre des teneurs massiques métalliques de l'ordre de 85 %, augmentant ainsi de 13 % l'aimantation du matériau final à l'issu du procédé.

Les particules ont ensuite été alignées sous champ magnétique afin de former un matériau anisotrope compact. L'optimisation de la synthèse des NBs ainsi que du protocole de lavage et d'alignement a permis de réaliser des aimants présentant un rapport d'aimantation rémanente sur aimantation à saturation M_r/M_s élevé, atteignant 93 %, un fort champ coercitif H_c de 470 kA.m^{-1} ainsi qu'un coefficient de rectangularité $\mathcal{R}$ de 0,67. Un protocole de caractérisation de la texture des aimants par DRX a été mis au point et a permis de quantifier la distribution angulaire des NBs. Pour les meilleurs alignements, la largeur à mi-hauteur des distributions angulaires dans le plan et hors du plan ont pu être limitées aux valeurs respectives de 12° et de 16°. Deux paramètres impactant la qualité de l'alignement ont été étudiés à l'aide de ce type de mesures. L'influence de la durée d'alignement dans l'électroaimant a montré la nécessité d'appliquer un champ magnétique jusqu'au séchage complet du

matériau. Puis, l'effet de la morphologie des NBs sur la qualité de l'alignement a mis en évidence l'importance d'utiliser des NBs courts, de rapport d'aspect inférieur à 10. Ceci permet de limiter l'enchevêtrement des NBs, et ainsi d'obtenir un matériau davantage anisotrope.

L'induction magnétique générée par les aimants permanents nanostructurés a ensuite été cartographiée à l'aide d'une microsonde à effet Hall. Celle-ci a été instrumentée sur un banc de mesures électroniques et a permis d'évaluer le champ magnétique rayonné localement autour de l'aimant. Une induction magnétique de 20 mT a été atteinte à une distance de 200 µm au centre pour un aimant de longueur 1,3 mm, de largeur 280 µm et d'épaisseur environ égale à 90 µm. Des simulations du champ magnétique rayonné réalisées sous *Comsol Multiphysics* ont permis d'accéder à la fraction volumique en cobalt métallique dans le matériau. Celle-ci atteint au maximum 36 % ce qui offre un produit énergétique maximum de 50 $kJ.m^{-3}$

Enfin, les performances magnétiques de cette couche nanostructurée ont permis la mise en actionnement de dispositifs MEMS à transduction électromagnétique. En approchant l'aimant élaboré précédemment, nous avons montré la mise en résonance d'une membrane et d'un bras de levier avec des pics de résonance parfaitement définis jusqu'à une distance d'environ 400 µm. Le profil de l'amplitude maximale de résonance en fonction de la distance MEMS – aimant suit la même décroissance que le profil de l'induction magnétique, confirmant l'actionnement du dispositif MEMS par force de Lorentz

- **Mise en forme et caractérisation de micro-aimants nanostructurés**

Afin d'optimiser et de maîtriser la forme des aimants permanents en vue d'actionner des dispositifs MEMS, une méthode d'assemblage capillaire assistée par magnétophorèse a été mise en œuvre, étudiée et caractérisée. Un cahier des charges a tout d'abord été défini à l'aide du modèle de simulation précédemment établi pour fixer les dimensions de l'aimant à atteindre résultant d'un compromis entre l'induction magnétique rayonnée et une faible taille en vue d'une intégration et d'une économie de matière. Des considérations théoriques sur les forces mises en jeu lors de l'assemblage capillaire assisté par magnétophorèse ont ensuite été présentées montrant qu'un gradient de champ magnétique suffisant est nécessaire pour passer d'un régime diffusif à un régime convectif guidant les particules vers les zones présentant des gradients positifs.

Dans un premier temps, cette méthode a été employée pour réaliser des aimants millimétriques de forme cylindrique grâce à l'assemblage dirigé de nanobâtonnets dans l'entrefer de deux cylindres magnétiques baignant dans la suspension colloïdale de bâtonnets. Par cette méthode nous avons

montré que la totalité des bâtonnets présents dans la suspension est attirée et alignée lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans la direction. Ces aimants autosupportés ont pu ensuite être isolés de l'entrefer et manipulés grâce à leur bonne tenue mécanique. Les mesures magnétiques montrent que la mise en forme par cette technique conduit à des propriétés similaires à celles d'une couche déposée pleine plaque. En effet, le rapport d'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation du cylindre mis en forme par magnétophorèse atteint une valeur de 0,85 contre 0,93 pour une couche magnétique nanostructurée déposée pleine plaque. De plus, le champ coercitif reste stable à une valeur proche de 470 $kA.m^{-1}$. Des mesures d'induction magnétique générée ont été effectuées, montrant une lente décroissance du champ magnétique rayonné, égal à environ 90 mT à 500 µm et atteignant une valeur nulle au-delà de 3 mm. L'actionnement de dispositifs MEMS a enfin été réalisé, mettant en évidence une résonance présente jusqu'à une distance MEMS – aimant de plusieurs millimètres.

Le principe de magnétophorèse a dans un second temps été développé pour former des micro-aimants entre des plots de nickel préalablement électrodéposés sur un substrat de silicium. Le dépôt des bâtonnets de cobalt a été optimisé en jouant sur le nombre d'imprégnations et le nombre de séchages, aboutissant à un aimant conforme sur une épaisseur comprise entre 25 µm et 150 µm et présentant des dimensions latérales comprises entre 100 µm et 500 µm. Le champ de force appliqué sur chaque particule a été simulé sous *Comsol Multiphysics*, montrant que les particules sont guidées vers le centre de l'espace inter-plots ainsi qu'à l'extérieur des plots de nickel. Ces résultats ont également été vérifiés à l'aide d'un banc optique mis en place dans l'électroaimant. L'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur la qualité de l'alignement a enfin montré qu'un champ de 400 mT était suffisant pour obtenir un alignement correct des particules.

La quantité de matière nécessaire à la réalisation des aimants a ensuite été optimisée. Nous avons montré l'intérêt de fonctionnaliser la surface du substrat à l'aide de molécules de FDTS pour concentrer le dépôt de la goutte et augmenter le réservoir de particules proche des plots de Ni. La sélectivité du dépôt a également été améliorée en élaborant un masque en résine qui évite l'accumulation de particules sur les zones externes des plots.

Les propriétés magnétiques des aimants obtenus ont ensuite été étudiées. Une longueur importante des plots de nickel, de 1000 µm, entraîne une faible induction magnétique rémanente de l'aimant Ni-Co-Ni, égale à 248 mT, et un très faible champ coercitif, de 23 $kA.m^{-1}$, comparé à l'utilisation de plots de Ni de longueur égale à 100 µm offrant une induction rémanente de 285 mT et un champ coercitif de 204 $kA.m^{-1}$, en accord avec le caractère magnétique doux du nickel. Cette différence se répercute sur l'induction magnétique générée à une distance de 200 µm, passant respectivement de 10 mT à 19 mT. Nous avons ensuite montré que retirer les plots de nickel permettait d'augmenter l'induction magnétique générée d'environ 25 %. L'influence de la longueur des plots de nickel sur

l'induction magnétique générée met donc en évidence la nécessité de limiter la présence de ce matériau ferromagnétique doux. Nous avons aussi montré le rôle primordial de la qualité intrinsèque du matériau sur le champ magnétique rayonné. Des NBs longs et présentant des extrémités légèrement évasées forment des aimants de produit énergétique maximum faible, égal à 18 $kJ.m^{-3}$. Cet aimant génère une induction magnétique de 16 mT à une distance de 200 µm contre 36 mT pour un aimant réalisé à partir de NBs plus courts et à extrémités carrés, présentant un produit énergétique maximum de 50 $kJ.m^{-3}$.

Enfin, des perspectives ont été proposées en vue d'intégrer le procédé d'élaboration d'aimants dans la fabrication de MEMS. Pour cela, nous avons d'abord présenté les risques de dégradation de l'aimant liés aux procédés microélectroniques nécessitant de hautes températures ou utilisant des solvants ainsi que des acides. Les contraintes technologiques imposées par la réalisation de l'aimant ont ensuite été fournies. Nous avons mis en évidence la nécessité d'éviter toute pollution des équipements de microfabrication par les nanobâtonnets, de faire appel à des solvants disponibles en salle blanche et de prendre en compte la modification de la topographie du substrat durant les étapes de fabrication de MEMS. Pour s'affranchir au mieux de l'ensemble de ces contraintes, une solution a été envisagée. Celle-ci consiste à réaliser un dispositif MEMS contenant un aimant intégré dans une cavité gravée dans le substrat.

- **Perspectives générales**

Durant cette thèse, le procédé de magnétophorèse a été mis en œuvre dans l'optique d'actionner un dispositif MEMS nécessitant une induction magnétique planaire. L'état de l'art concernant les dispositifs issus de la microélectronique du chapitre 1 a aussi montré l'émergence de collecteurs d'énergie nécessitant une induction magnétique générée hors du plan. Dans cette configuration, l'aimant est suspendu et vibre au-dessus de bobines collectrices.

Afin de répondre à cette problématique, nous avons travaillé sur une preuve de concept d'aimant d'orientation hors plan à partir d'un réseau de plots de Ni d'épaisseur 25 µm et de largeur 100 µm déposés sur un substrat de silicium. Contrairement au cas précédent, aucun plot aimantable n'est présent en vis à vis dans cette situation. Une goutte de suspension colloïdale de volume 10 µL et de concentration égale à 1,3 M, contenant les NBs de Co dans le chloroforme, est déposée au sein d'un récipient contenant le substrat. Celui-ci est ensuite placé sur des aimants de NdFeB dont l'aimantation est orientée verticalement. L'évaporation du solvant permet de réaliser un réseau de micro-aimants nanostructurés déposés localement sur chaque plot de Ni (Figure1.a). Les aimants ont une base carrée conforme aux plots de nickel et présentent une structure en pointe due à la compétition entre les forces

magnétiques et les forces capillaires prédominantes au moment du séchage. Il est spectaculaire de constater la sélectivité du dépôt sur les plots de nickel. Très peu de bâtonnets se retrouvent piégés entre les plots, ce qui confirme l'importance des gradients de champ magnétique pour guider l'alignement des particules.

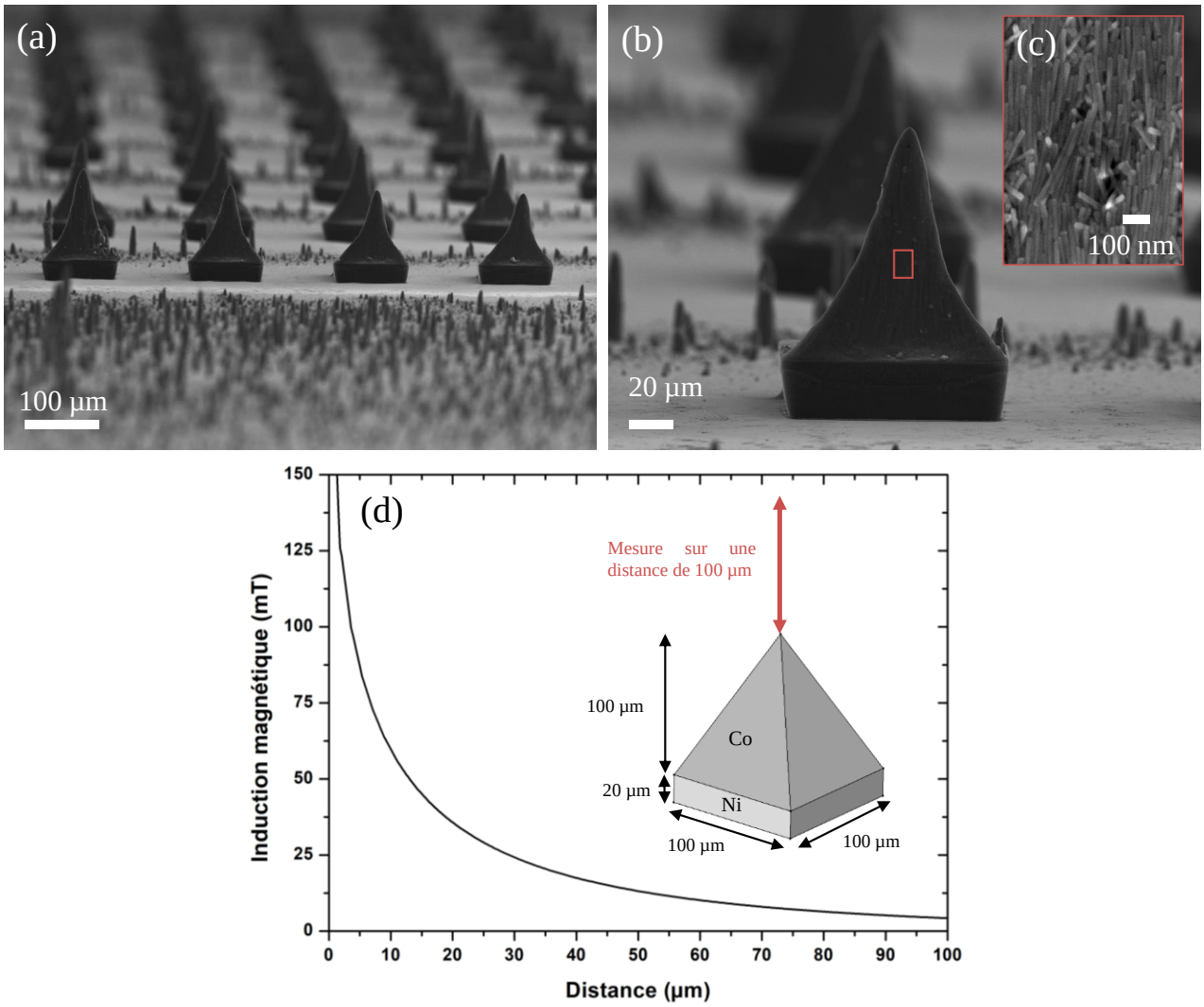


Figure 1 : (a) Cliché MEB du réseau de micro-aimants, (b) Cliché MEB d'un micro-aimant individuel, (c) Alignement vertical des NBs constituant l'aimant et (d) Simulation sous *Comsol Multiphysics* de l'induction magnétique générée par un micro-aimant orienté hors du plan et structuré sur un plot de Ni

Les simulations effectuées sous *Comsol Multiphysics* en considérant un aimant de forme pyramidale dans laquelle les NBs sont orientés verticalement mettent en évidence une induction magnétique générée par ces structures très importante proche de leur extrémité, atteignant 59 mT à 10 µm mais qui décroît fortement à longue distance, atteignant une valeur quasiment nulle à 100 µm. Ceci peut être expliqué par la forme pointue de l'aimant qui localise le champ magnétique généré à l'extrémité. Cette forme présente un faible champ démagnétisant, ne pouvant rayonner un champ magnétique sur

une longue distance. Ce type de structure, générant une forte induction magnétique locale, pourrait être utile pour des applications en biologie afin de capturer spécifiquement des cellules [1] [2]. Dans le cas d'un collecteur d'énergie, l'induction magnétique doit être générée à plus longue distance, nécessitant davantage de matière magnétique et une forme différente de l'assemblée.

L'assemblage capillaire assisté par magnétophorèse est donc une méthode particulièrement versatile permettant une fabrication rapide d'aimants permanents présentant différentes formes et dont la direction est maîtrisée par le champ magnétique appliqué.

Pour conclure, nous allons positionner les résultats marquants obtenus durant cette thèse par rapport à l'état de l'art réalisé durant le chapitre 1. Pour cela, nous utilisons un graphique radar (Figure 2) représentant les différentes techniques présentées durant le chapitre 1 en les comparant au procédé de dépôt d'assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt et localisés par magnétophorèse en fonction des critères de performances magnétiques, de mise en forme et d'intégrabilité. La méthode de fabrication d'aimants nanostructurés à base de NBs de cobalt permet d'atteindre un fort degré d'intégrabilité, avec un procédé potentiellement compatible avec les équipements de salle blanche et réalisable à température ambiante. De plus, les performances magnétiques, correspondants au champ coercitif H_c, à l'induction rémanente B_r et au produit énergétique maximum $(BH)_{max}$, comblent l'écart entre les résultats obtenus par des poudres magnétiques encapsulées et des couches magnétiques minces réalisées par un procédé de sputtering. Enfin, la mise en forme est maîtrisée par la réalisation d'aimants à l'échelle micrométrique ainsi qu'à l'échelle millimétrique.

Les résultats de cette thèse ont été valorisés par un dépôt de brevet en décembre 2018 [3]. Un projet pré-maturation « *Aimcap* » sera subventionné par la région Occitanie à partir d'octobre / décembre 2019 afin de réaliser un prototype MEMS présentant des aimants intégrés dans la direction planaire. Enfin, un projet consistant à élaborer un collecteur d'énergie intégrant un aimant permanent orienté hors du plan a reçu le financement par l'ANR à partir de cette même date.

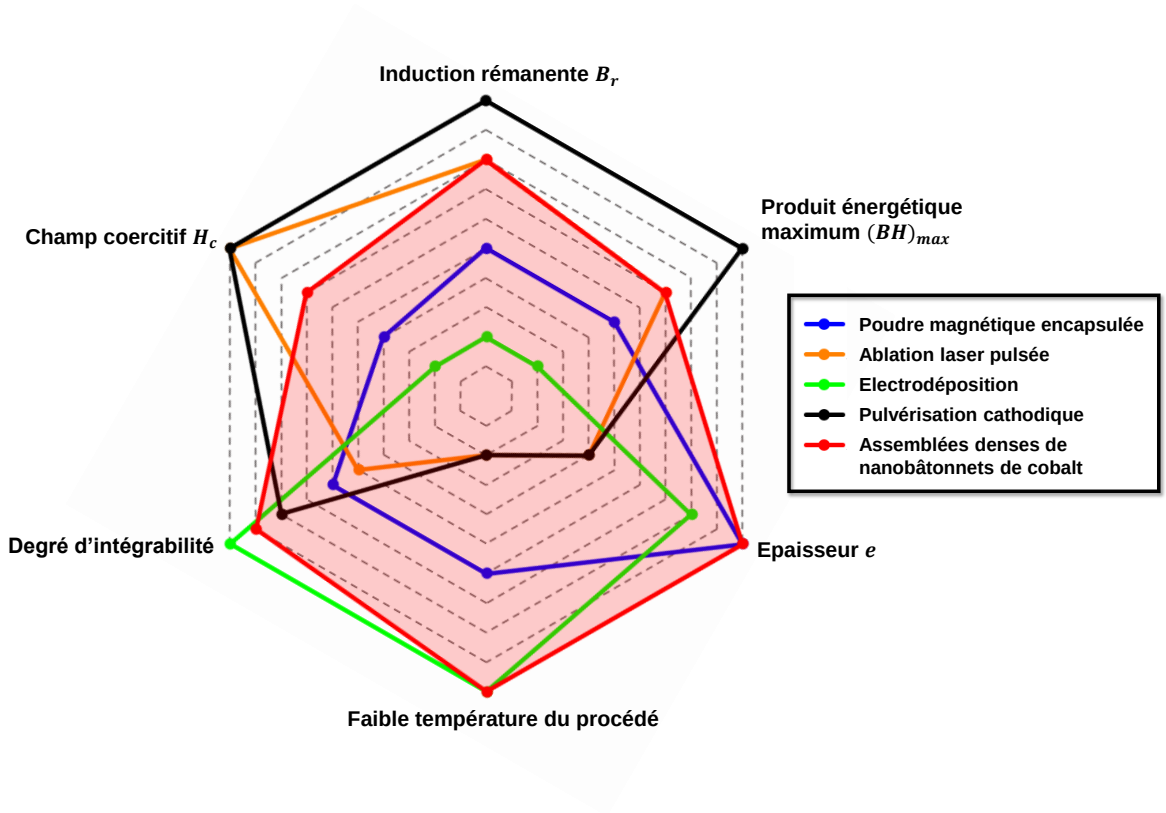


Figure 2 : Graphique radar comparant les différents procédés d'élaboration d'aimants à celui réalisé durant cette thèse en fonction des critères de performances, de mise en forme et d'intégrabilité

Bibliographie de la conclusion

[1] B. Teste, N. Jamond, D. Ferraro, J.-L. Viovy, et L. Malaquin, « Selective handling of droplets in a microfluidic device using magnetic rails », *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 19, n° 1, p. 141-153, 2015.

[2] D. Ferraro *et al.*, « Microfluidic platform combining droplets and magnetic tweezers: application to HER2 expression in cancer diagnosis », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, 2016.

[3] L.-M. Lacroix, P. Moritz, T. Leichle, et G. Viau, « Procédé de fabrication d'un aimant permanent », FR1872920.

Annexe 1

Soit V le volume de l'échantillon. Considérons qu'il ne soit soumis à aucun champ magnétique externe. $\mathbb{R}^3$ est l'espace complet et inclut l'échantillon.

Cette énergie E s'écrit :

$$E = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \mu_0 \overrightarrow{H_f}^2 dr^3 \quad \textbf{(1)}$$

$$E = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \mu_0 \overrightarrow{H_f}^2 dr^3 + \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}^2 dr^3 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}^2 dr^3 = T_1 + T_2 + T_3 \quad \textbf{(2)}$$

Explicitons les deux premiers termes, *ie* $T_1 = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \mu_0 \overrightarrow{H_f}^2 dr^3$ et $T_2 = \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}^2 dr^3$:

$$T_1 + T_2 = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \overrightarrow{H_f}.\vec{B} dr^3 - \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \mu_0 \overrightarrow{H_f}.\vec{M} dr^3 + \frac{1}{2}\int_V \overrightarrow{H_d}.\vec{B} dr^3 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 \quad \textbf{(3)}$$

Remarquons que l'aimantation est nulle en dehors du volume :

$$-\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \mu_0 \overrightarrow{H_f}.\vec{M} dr^3 = 0 \quad \textbf{(4)}$$

Déterminons le 1er et le 3ème terme de l'équation (3). Pour cela, introduisons le potentiel vecteur $\vec{A}$.

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad \textbf{(5)}$$

Donc :

$$\overrightarrow{H_d}.\vec{B} = \overrightarrow{H_d}.(\vec{\nabla} \times \vec{A}) \;\; et \;\; \overrightarrow{H_f}.\vec{B} = \overrightarrow{H_f}.(\vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad \textbf{(6)}$$

$$\overrightarrow{H_d}.\vec{B} = (\vec{\nabla} \times \overrightarrow{H_d}).\vec{A} + \vec{\nabla}.(\overrightarrow{H_d} \times \vec{A}) \;\; et \;\; \overrightarrow{H_f}.\vec{B} = (\vec{\nabla} \times \overrightarrow{H_f}).\vec{A} + \vec{\nabla}.(\overrightarrow{H_f} \times \vec{A}) \quad \textbf{(7)}$$

En l'absence de courant de conduction :

$$\vec{\nabla} \times \overrightarrow{H_d} = 0 \;\; et \;\; \vec{\nabla} \times \overrightarrow{H_f} = 0 \quad \textbf{(8)}$$

Donc l'équation (3) devient :

$$T_1 + T_2 = \frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^3-V} \vec{\nabla}.(\overrightarrow{H_f} \times \vec{A}) dr^3 + \frac{1}{2}\int_V \vec{\nabla}.(\overrightarrow{H_d} \times \vec{A}) dr^3 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 \quad \textbf{(9)}$$

On obtient, grâce au théorème de flux-divergence :

$$T_1 + T_2 = \frac{1}{2}\oint_{\partial(\mathbb{R}^3 - V)} (\overrightarrow{H_f} \times \vec{A}) dr^2 + \frac{1}{2}\oint_{\partial V} (\overrightarrow{H_d} \times \vec{A}) dr^2 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 \quad \textbf{(10)}$$

avec $\partial(\mathbb{R}^3 - V)$ la frontière de $\mathbb{R}^3 - V$ et ∂V la frontière de V.

$$T_1 + T_2 = \frac{1}{2}\oint_{\partial \mathbb{R}^3} \left((\overrightarrow{H_f} + \overrightarrow{H_d}) \times \vec{A} \right) dr^2 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 \quad \textbf{(11)}$$

Loin de l'aimant, $A \sim \frac{1}{r^2}$ et $H_f \sim \frac{1}{r^3}$ et $H_d \sim \frac{1}{r^3}$. Donc l'intégrale sur une surface de rayon infinie est nulle.

En définitive, on obtient pour l'équation (3):

$$T_1 + T_2 = -\frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 \quad \textbf{(12)}$$

D'où pour (2) :

$$E = -\frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}^2 dr^3 \quad \textbf{(13)}$$

$$E = -\frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}.\vec{M} dr^3 - \frac{1}{2}\int_V \mu_0 \overrightarrow{H_d}^2 dr^3 \quad \textbf{(14)}$$

$$E = -\frac{1}{2}\int_V \overrightarrow{B}.\overrightarrow{H_d}. dr^3 \quad \textbf{(15)}$$

Annexe 2

Les cordonnées des vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ sont fournies dans cette annexe. Afin d'alléger les formules, notons c_α, c_β et c_γ respectivement le cosinus des angles α, β et γ, et s_α, s_β et s_γ le sinus de ces angles, et notons N la norme du vecteur associé.

a) Cas d'une distribution d'orientation par rotation de $\overrightarrow{c^*}$ d'un angle α autour de l'axe $\vec{x}$ associée à une rotation de $\overrightarrow{a^*}$ d'un angle β autour de l'axe $\vec{y}$

En coordonnées sphériques, nous obtenons :

Si $s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}(c_\alpha . c_\beta), \mathrm{acos}\left(\frac{s_\beta}{\sqrt{1 - {c_\beta}^2 . {c_\alpha}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(1)}$$

Si $s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}(c_\alpha . c_\beta), 2\pi - \mathrm{acos}\left(\frac{s_\beta}{\sqrt{1 - {c_\beta}^2 . {c_\alpha}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(2)}$$

Si $c^* . c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[N, \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . c_\alpha c_\beta + c^* s_\alpha}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . s_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 {s_\beta}^2 + (c^* . c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(3)}$$

Si $c^* . c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[N, \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . c_\alpha c_\beta + c^* s_\alpha}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), 2\pi - \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . s_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 {s_\beta}^2 + (c^* . c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(4)}$$

Si $-c^* . c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[N, \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . c_\alpha c_\beta - c^* s_\alpha}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \mathrm{acos}\left(\frac{a^* . s_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 {s_\beta}^2 + (c^* . c_\alpha + a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(5)}$$

Si $-c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[N, \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.c_\alpha c_\beta - c^* s_\alpha}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}} \right), 2\pi - \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta}{\sqrt{a^{*2} s_\beta{}^2 + (c^*.c_\alpha + a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(6)}$$

En coordonnées du système horizontal (χ, Φ), nous obtenons :

Si $s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\operatorname{acos}(c_\alpha.c_\beta), \pi - \operatorname{acos}\left(\frac{s_\beta}{\sqrt{1 - c_\beta{}^2.c_\alpha{}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(7)}$$

Si $s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\operatorname{acos}(c_\alpha.c_\beta), \pi + \operatorname{acos}\left(\frac{s_\beta}{\sqrt{1 - c_\beta{}^2.c_\alpha{}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(8)}$$

Si $c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\operatorname{acos}\left(\frac{a^*.c_\alpha c_\beta + c^* s_\alpha}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}} \right), \pi - \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta}{\sqrt{a^{*2} s_\beta{}^2 + (c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(9)}$$

Si $c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\operatorname{acos}\left(\frac{a^*.c_\alpha c_\beta + c^* s_\alpha}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}} \right), \pi + \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta}{\sqrt{a^{*2} s_\beta{}^2 + (c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(10)}$$

Si $-c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\operatorname{acos}\left(\frac{a^*.c_\alpha c_\beta - c^* s_\alpha}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}} \right), \pi - \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta}{\sqrt{a^{*2} s_\beta{}^2 + (c^*.c_\alpha + a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(11)}$$

Si $-c^*.c_\alpha - a^* s_\alpha c_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\operatorname{acos}\left(\frac{a^*.c_\alpha c_\beta - c^* s_\alpha}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}} \right), \pi + \operatorname{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta}{\sqrt{a^{*2} s_\beta{}^2 + (c^*.c_\alpha + a^* s_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(12)}$$

b) Cas d'une distribution angulaire par rotation de $\overrightarrow{c^*}$ d'un angle γ autour de l'axe $\vec{z}$ associée à une rotation de $\overrightarrow{a^*}$ d'un angle β autour de l'axe $\vec{y}$

En coordonnées sphériques, nous obtenons :

Si $a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[N, \beta, \text{acos}\left(c_\gamma.\frac{s_\beta}{|s_\beta|}\right)\right] \quad \textbf{(13)}$$

Si $a^*.s_\gamma.s_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[N, \beta, 2\pi - \text{acos}\left(c_\gamma.\frac{s_\beta}{|s_\beta|}\right)\right] \quad \textbf{(14)}$$

Si $c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[N, \text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma - c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}s_\beta{}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(15)}$$

Si $c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[N, \text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), 2\pi - \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma - c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}s_\beta{}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(16)}$$

Si $-c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[N, \text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma + c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}s_\beta{}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(17)}$$

Si $-c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[N, \text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), 2\pi - \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma + c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}s_\beta{}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(18)}$$

En coordonnées du système horizontal (χ, Φ), nous obtenons :

Si $a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\beta, \pi - \text{acos}\left(c_\gamma.\frac{s_\beta}{|s_\beta|}\right)\right] \quad \textbf{(19)}$$

Si $a^*.s_\gamma.s_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\beta, \pi + \text{acos}\left(c_\gamma.\frac{s_\beta}{|s_\beta|}\right)\right] \quad \textbf{(20)}$$

Si $c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \pi - \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma - c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}{s_\beta}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(21)}$$

Si $c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \pi + \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma - c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}{s_\beta}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(22)}$$

Si $-c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \pi - \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma + c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}{s_\beta}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(23)}$$

Si $-c^*.c_\gamma + a^*.s_\gamma.s_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\text{acos}\left(\frac{a^*.c_\beta}{\sqrt{a^{*2} + c^{*2}}}\right), \pi + \text{acos}\left(\frac{a^*.s_\beta c_\gamma + c^*.s_\gamma}{\sqrt{a^{*2}{s_\beta}^2 + c^{*2}}}\right)\right] \quad \textbf{(24)}$$

c) Cas d'une distribution d'orientation par rotation autour des trois axes $\overrightarrow{x_1}$, $\overrightarrow{y_2}$ et $\overrightarrow{z_3}$

Les vecteurs $\overrightarrow{a^*}$, $\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*}$ et $\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*}$ sont donnés dans le repère de coordonnées sphériques (O, ρ, φ, θ) par :

Si $s_\gamma . s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}(c_\alpha c_\beta), \mathrm{acos}\left(\frac{c_\gamma s_\beta + s_\gamma s_\alpha c_\beta}{\sqrt{1 - {c_\alpha}^2 {c_\beta}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(25)}$$

Si $s_\gamma . s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta < 0$

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(c_\alpha c_\beta\right), 2\pi - \mathrm{acos}\left(\frac{c_\gamma s_\beta + s_\gamma s_\alpha c_\beta}{\sqrt{1 - {c_\alpha}^2 {c_\beta}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(26)}$$

Si $c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta \right) - c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(27)}$$

Si $c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), 2\pi - \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta \right) - c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(28)}$$

Si $-c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{-c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta \right) + c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(29)}$$

Si $-c^* c_\gamma c_\alpha + a^* \left(s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta \right) < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{-c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), 2\pi - \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta \right) + c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(30)}$$

En coordonnées du système horizontal (χ, Φ), nous obtenons :

Si $s_\gamma . s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(c_\alpha c_\beta\right), \pi - \mathrm{acos}\left(\frac{c_\gamma s_\beta + s_\gamma s_\alpha c_\beta}{\sqrt{1 - {c_\alpha}^2 {c_\beta}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(31)}$$

Si $s_\gamma . s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta < 0$

$$\overrightarrow{a^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(c_\alpha c_\beta\right), \pi + \mathrm{acos}\left(\frac{c_\gamma s_\beta + s_\gamma s_\alpha c_\beta}{\sqrt{1 - {c_\alpha}^2 {c_\beta}^2}} \right) \right] \quad \textbf{(32)}$$

Si $c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) > 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \pi - \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta\right) - c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(33)}$$

Si $c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} + \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \pi + \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta\right) - c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(34)}$$

Si $-c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) > 0$:

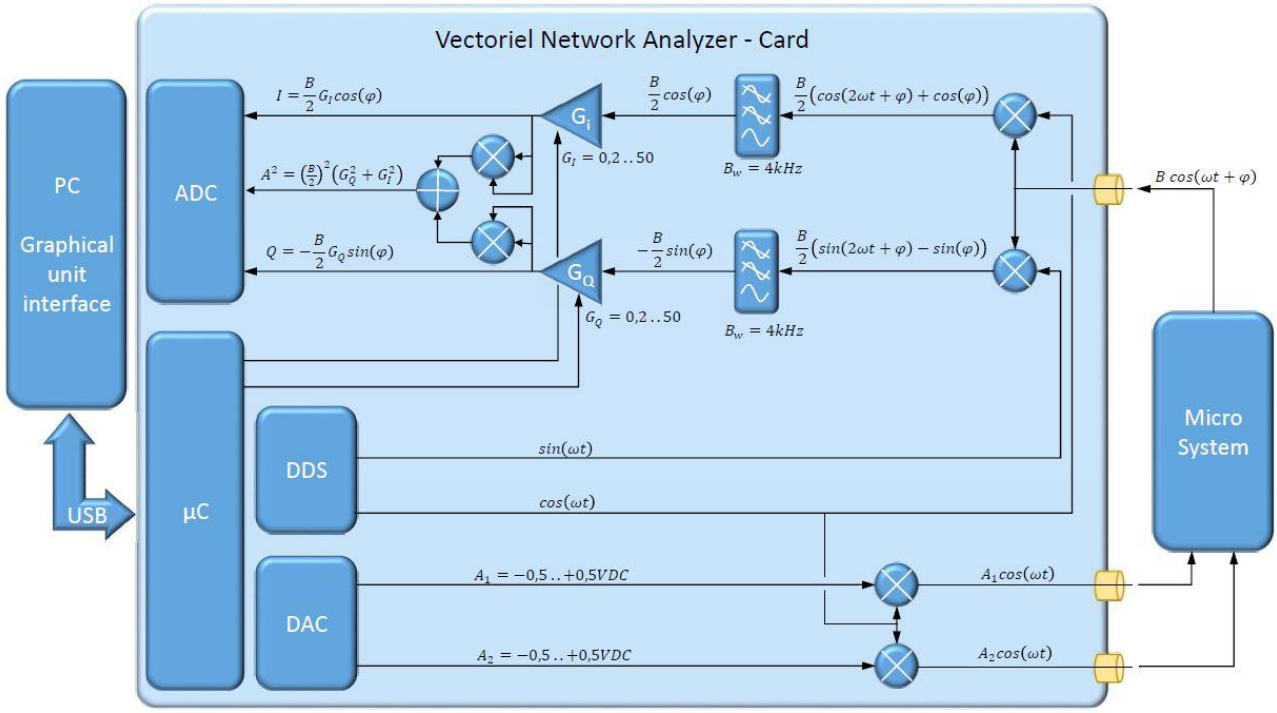
$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{-c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \pi - \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta\right) + c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(35)}$$

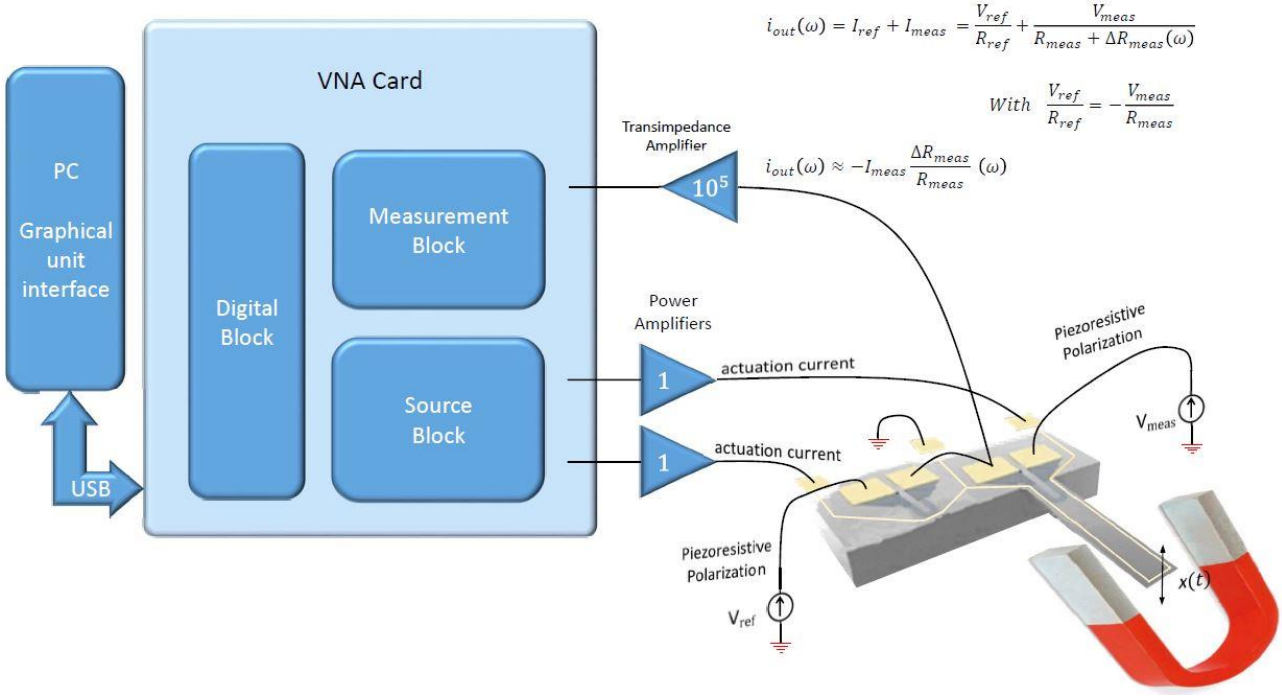
Si $-c^* c_\gamma c_\alpha + a^* (s_\gamma s_\beta - c_\gamma s_\alpha c_\beta) a^* . s_\gamma . s_\beta < 0$:

$$\overrightarrow{a^*} - \overrightarrow{c^*} = \left[\mathrm{N}, \mathrm{acos}\left(\frac{-c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2}} \right), \pi + \mathrm{acos}\left(\frac{a^* \left(s_\beta c_\gamma + s_\gamma s_\alpha c_\beta\right) + c^* (s_\gamma c_\alpha)}{\sqrt{{a^*}^2 + {c^*}^2 - (c^* . s_\alpha + a^* . c_\alpha c_\beta)^2}} \right) \right] \quad \textbf{(36)}$$

Annexe 3

Synoptique de la partie électronique :





Annexe 4

L'énergie potentielle d'un moment magnétique $\vec{m}$ placé dans une champ magnétique $\vec{B}$ s'exprime par :

$$\varepsilon_m = -\vec{m}.\vec{B} \quad \textbf{(1)}$$

En présence d'un champ magnétique non uniforme, une force s'exerce sur le moment magnétique :

$$\overrightarrow{f_m} = \nabla(\varepsilon_m) = \nabla(\vec{m}.\vec{B}) \quad \textbf{(2)}$$

En utilisant les relations d'analyse vectorielle, cette force se réécrit :

$$\overrightarrow{f_m} = (\vec{m}.\nabla)\vec{B} + (\vec{B}.\nabla)\vec{m} + \vec{m} \times \nabla \times \vec{B} + \vec{B} \times \nabla \times \vec{m} \quad \textbf{(3)}$$

Aucun courant électrique n'est considéré ici :

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad \textbf{(4)}$$

De plus, $\vec{m}$ est uniforme et indépendant de $\vec{B}$:

$$\nabla \times \vec{m} = 0 \quad \textbf{(5)}$$

Et :

$$(\vec{B}.\nabla)\vec{m} = 0 \quad \textbf{(6)}$$

Donc :

$$\overrightarrow{f_m} = (\vec{m}.\nabla)\vec{B} \quad \textbf{(7)}$$

Le moment magnétique $\vec{m}$ étant plongé dans un champ magnétique $\vec{B}$, le moment s'aligne suivant ce champ :

$$\vec{m} = |\vec{m}|.\frac{\vec{B}}{|\vec{B}|} \quad \textbf{(8)}$$

Donc :

$$\overrightarrow{f_m} = \left(|\vec{m}|.\frac{\vec{B}}{|\vec{B}|}.\nabla\right)\vec{B} = \frac{|\vec{m}|}{|\vec{B}|}(\vec{B}.\nabla)\vec{B} \quad \textbf{(9)}$$

En utilisant les propriétés d'analyse vectorielle :

$$(\vec{B}.\nabla)\vec{B} = \frac{1}{2}\nabla(\vec{B}.\vec{B}) - \vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) \quad \textbf{(10)}$$

Aucun champ électrique variant en fonction du temps ni de courant n'est présent :

$$\vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) = 0 \quad \textbf{(11)}$$

Donc :

$$(\vec{B}.\nabla)\vec{B} = \frac{1}{2}\nabla(\vec{B}.\vec{B}) \quad \textbf{(12)}$$

Ainsi :

$$\overrightarrow{f_m} = \frac{|\vec{m}|}{2|\vec{B}|}\nabla(\vec{B}.\vec{B}) = \frac{|\vec{m}|}{2|\vec{B}|}\nabla(\vec{B}^2) \quad \textbf{(13)}$$

On obtient donc :

$$\overrightarrow{f_m} = m\nabla\vec{B} \quad \textbf{(14)}$$

Abstract

Permanent magnets are hard ferromagnetic materials delivering a spontaneous magnetization and storing magnetic energy which is entirely released outside. Some microelectromechanical systems (MEMS) take benefits of this energy source to implement electromagnetic transduction where mechanical movements are converted to electrical signals and reciprocally. The purpose of this thesis is to fabricate rare-earth free permanent magnets at a sub-millimeter scale offering high performances and being compatible with MEMS fabrication processes. A directed assembly of cobalt nanorods (NRs) under magnetic field is studied and optimized to fabricate anisotropic materials.

Firstly, the optimization of the NRs synthesis leads to high-quality magnetic layers assembled onto silicon substrates by capillary forces upon solvent evaporation. These layers exhibit a high coercive field, reaching 490 $kA.m^{-1}$, indicating the strong magnetic anisotropy of the NRs, and a ratio between the remnant magnetization and the saturation magnetization equals to 0.93, demonstrating a very good NRs alignment inside the magnet. The texture analysis by X-ray diffraction provides the quantitative measurement of the in plane and out of plane angular distributions of the NRs, respectively being 12° and 16°. The mapping of the magnetic induction generated by the magnet is then realized using a Hall effect micro-probe. The volume fraction of metallic cobalt is estimated to be 36 %, providing a maximum energy product of 50 $kJ.m^{-3}$. Finally, a first proof of concept of MEMS electromagnetic actuation is carried out using the Lorentz force by approaching these nanostructured permanent magnets close to microfabricated silicon cantilevers and measuring the cantilever vibration via integrated piezoresistances to obtain well defined resonance peaks.

In a second step, the capillary assembly of cobalt NRs assisted by magnetophoresis is implemented using ferromagnetic structures to obtain patterned magnets presenting controlled shapes and dimensions. Self-standing millimeter magnets are firstly produced by means of iron rods. Then, magnets are fabricated onto silicon substrates where electrodeposited nickel blocks create magnetic field gradients guiding the cobalt NRs during the assembly. These magnets present lateral dimensions between 100 µm and 500 µm and thicknesses in the range of 20 µm-150 µm. Magnetic and structural characterizations of the magnets reveal that the patterning method does not affect the intrinsic quality of the NRs alignment. The magnetic induction profiles evidence better performances when the nickel blocks are removed. The fabrication process is improved by optimizing the number of cobalt NRs drop deposits, and the amount of material required is minimized combining surface functionalization and the elaboration of a resist mask around the nickel blocks. Since all of these steps are compatible with the microfabrication techniques conventionally used in clean room, this work therefore opens numerous perspectives for the full integration of permanent magnets in MEMS fabrication processes.

Résumé

Les aimants permanents sont des matériaux ferromagnétiques durs possédant une aimantation spontanée dans une direction et stockant de l'énergie magnétique restituée intégralement à l'extérieur. Certains microsystèmes électromécaniques (MEMS) utilisent ces sources d'énergie magnétique pour l'actionnement ou encore pour la conversion d'énergie. L'objectif de ces travaux de thèse est de développer des aimants permanents de dimensions sub-millimétriques en s'affranchissant des terres rares, qui soient performants et intégrables lors de la fabrication de dispositifs MEMS en salle blanche. L'approche par assemblage dirigé sous champ magnétique de nanobâtonnets (NBs) de cobalt en suspension colloïdale est choisie pour former des nanomatériaux denses et anisotropes.

L'optimisation de la synthèse de NBs et de leur mise en forme permettent de réaliser des aimants sur un substrat de silicium. Ils offrent un champ coercitif atteignant 490 $kA.m^{-1}$, valeur élevée signe d'une forte anisotropie magnétique des NBs, ainsi qu'un rapport d'aimantation rémanente sur aimantation à saturation de 0,93 résultant d'un très bon alignement des NBs au sein de l'aimant. L'analyse de la texture des aimants par diffraction des rayons X permet de mesurer la largeur des distributions angulaires des NBs, inférieures à 12° et 16° respectivement dans le plan du substrat et hors du plan. Une cartographie de l'induction magnétique rayonnée par les aimants est réalisée à l'aide d'une microsonde à effet Hall. Celle-ci permet d'évaluer la fraction volumique en cobalt métallique atteignant 36%, aboutissant à un produit énergétique maximum de l'aimant de 50 $kJ.m^{-3}$. La preuve de concept de l'actionnement de MEMS à l'aide de tels aimants nanostructurés est ensuite vérifiée par la mise en résonance de dispositifs à transduction électromagnétique.

La méthode d'assemblage capillaire de NBs de cobalt assistée par magnétophorèse est ensuite développée pour élaborer des aimants de dimensions contrôlées. Des aimants autosupportés de dimensions millimétriques sont tout d'abord fabriqués, avant de réaliser des aimants sur un substrat de silicium. Ils présentent des dimensions latérales comprises entre 100 µm et 500 µm ainsi que des épaisseurs comprises entre 25 µm et 150 µm. Pour les réaliser, des plots de nickel sont électrodéposés afin de créer des gradients de champ magnétique dirigeant l'assemblage des particules. Les propriétés magnétiques et structurales des aimants montrent que la technique de mise en forme par magnétophorèse ne dégrade pas la qualité intrinsèque de l'alignement des NBs. Les mesures d'induction magnétique rayonnée montrent une augmentation des performances lorsque la taille des plots de nickel est minimisée. Le procédé de dépôt est enfin amélioré en jouant sur le nombre de dépôts et de séchages, et la quantité de matière nécessaire est optimisée à l'aide d'une fonctionnalisation de surface du silicium et de l'élaboration d'un masque de résine autour des plots de nickel. L'ensemble des étapes de fabrication des aimants étant compatibles avec les techniques utilisées en salle blanche, ce travail ouvre des perspectives d'intégration d'aimants au sein de procédés d'élaboration de dispositifs issus de la microélectronique.