



**HAL**  
open science

# Aimants intégrés submillimétriques pour dispositifs de récupération d'énergie

Antoine Gonon

► **To cite this version:**

Antoine Gonon. Aimants intégrés submillimétriques pour dispositifs de récupération d'énergie. Chimie de coordination. INSA de Toulouse, 2023. Français. NNT : 2023ISAT0026 . tel-04380153

**HAL Id: tel-04380153**

**<https://theses.hal.science/tel-04380153v1>**

Submitted on 8 Jan 2024

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

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



# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**  
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de  
Toulouse

---

**Présentée et soutenue par  
Antoine GONON**

Le 7 novembre 2023

**Aimants intégrés submillimétriques pour dispositifs de  
récupération d'énergie**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Chimie Organométallique et de Coordination**

Unité de recherche :

**LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets**

Thèse dirigée par

**Lise-Marie LACROIX et Thierry ONDARÇUHU**

Jury

**M. Jean-Yves PIQUEMAL, Rapporteur**

**M. José BICO, Rapporteur**

**Mme Bénédicte WAROT-FONROSE, Examinatrice**

**M. René MESSINA, Examineur**

**Mme Lise-Marie LACROIX, Directrice de thèse**

**M. Thierry ONDARÇUHU, Co-directeur de thèse**

**M. Guillaume VIAU, Invité**

---

# Table des matières

---

<b>Remerciement</b> .....	(i)
<b>Introduction générale</b> .....	(ii)
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b> .....	(iv)
<b>I.1 - Aimants permanents : les matériaux magnétiques durs</b> .....	1
<i>I.1.1 - Introduction</i> .....	1
<i>I.1.2 - Propriétés magnétiques : propriétés intrinsèques et extrinsèques</i> .....	1
<i>I.1.3 - Evolution des matériaux magnétiques durs</i> .....	4
<b>I.2 - Procédés d'intégration d'aimants permanents</b> .....	7
<i>I.2.1 - Dépôt par voie électrochimique</i> .....	7
<i>I.2.2 - Dépôt par pulvérisation cathodique</i> .....	7
<i>I.2.3 - Utilisation de poudres magnétiques</i> .....	8
<b>I.3 - Alternative aux terres rares : les nanoparticules</b> .....	10
<i>I.3.1 - Configuration magnétique</i> .....	10
<i>I.3.2 - De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique</i> .....	11
<i>I.3.3 - Anisotropie magnétique : différentes sources</i> .....	12
I.3.3.1 - Anisotropie magnétocristalline .....	12
I.3.3.2 - Anisotropie de forme .....	13
<i>I.3.4 - Les nanobâtonnets de cobalt : une alternative aux terres rares</i> .....	14
<i>I.3.5 - Optimisation des propriétés magnétiques des particules individuelles de Co</i> .....	15
I.3.5.1 - Effet de la forme des particules sur le champ coercitif .....	15
I.3.5.2 - Effet du diamètre moyen et du rapport d'aspect d'un bâtonnet de cobalt .....	16
I.3.5.3 - Origine de la réduction du champ coercitif suivant le modèle de Stoner-Wohlfarth.....	17
<i>I.3.6 - Conclusions sur les nanobâtonnets de Co optimisés.</i> .....	18
<b>I.4 - Aimant nanostructuré : assemblage de bâtonnets de cobalt</b> .....	19
<i>I.4.1 - Influence du degré d'alignement</i> .....	19
<i>I.4.2 - Influence de la fraction magnétique</i> .....	19
<i>I.4.3 - Résultats expérimentaux : aimants macroscopiques</i> .....	20
<b>Bibliographie</b> .....	24
<b>Chapitre II : Synthèse de nanobâtonnets de cobalt</b> .....	(v)
<b>II.1 - État de l'art</b> .....	27

II.1.1 - Généralités .....	27
II.1.2 - Synthèses dans des matrices .....	28
II.1.3 - Synthèses sans template .....	29
II.1.3.1 - Rôle des différents réactifs .....	30
II.1.3.2 - Mécanisme classique de nucléation-croissance .....	31
II.1.3.3 - Synthèse organométallique .....	32
II.1.3.4 - Synthèse à l'aide de polyols .....	32
II.1.4 - Conclusion sur l'état de l'art .....	39
<b>II.2 - Suivi de la synthèse des NBs de Co par voie polyol .....</b>	<b>40</b>
II.2.1 - Suivi in-situ de la production d'hydrogène .....	40
II.2.2 - Contrôle de l'étape de nucléation .....	43
II.2.2.1 - Effet de l'agent nucléant .....	43
II.2.2.2 - Effet de la température .....	46
II.2.2.3 - Effet de la rampe de température .....	48
II.2.2.4 - Effet d'un précurseur bimétallique Co-Ru .....	49
II.2.3 - Influence de la basicité du milieu – suivi au cours de la réaction .....	53
II.2.3.1 - Etape préliminaire de dissolution de la soude .....	54
II.2.3.2 - Evolution de la basicité au cours de la réaction .....	56
II.2.4 - Evolution vers une synthèse solvothermale .....	57
II.2.5 - Conclusion sur la synthèse de NBs de Co. ....	59
<b>II.3 - Optimisation des conditions de lavage des NBs – vers des fractions volumiques élevées .....</b>	<b>59</b>
II.3.1 - Procédure de lavage .....	59
II.3.1.1 - Détermination des fractions volumiques .....	60
II.3.1.2 - Influence de la surface spécifique sur les teneurs obtenues .....	64
II.3.2 - Elaboration d'assemblées denses de NBs de cobalt .....	65
II.3.2.1 - Alignement sous champ .....	65
II.3.2.2 - Caractérisations .....	67
II.3.2.3 - Détermination des (BH)max .....	69
<b>II.4 - Conclusion .....</b>	<b>70</b>
Bibliographie .....	71
<b>Chapitre III : Fabrication d'aimants permanents intégrés par le procédé de magnétophorèse .....</b>	<b>(vi)</b>
<b>III.1 - Assemblage dirigé par magnétophorèse .....</b>	<b>74</b>
III.1.1 - Introduction .....	74

III.1.2 - Protocole expérimental .....	76
III.1.3 - Réalisation de gradients de champs magnétiques localisés .....	77
III.1.3.1 - Mesures magnétiques – Cycles d’aimantation dans le plan .....	77
III.1.3.2 - Détermination des gradients de champ magnétique : simulation par éléments finis .	78
III.1.3.3 - Effet du champ magnétique extérieur sur les gradients de champ magnétiques .....	79
III.1.3.4 - Effet de la taille des blocs sur les gradients de champ magnétique.....	81
III.1.4 - Elaboration d’aimants par magnétophorèse et caractérisations .....	83
III.1.4.1 - Propriétés magnétiques des structures hybrides Ni-Co-Ni.....	85
III.1.4.2 - Actionnement d’un capteur MEMS gravimétrique .....	88
III.1.4.3 - Conclusions sur l’élaboration d’aimants permanents intégrés par magnétophorèse ..	89
<b>III.2 - Étude sur la stabilité et sédimentation des particules .....</b>	<b>89</b>
III.2.1 - Principe de base de l’analyse granulométrique par sédimentation .....	90
III.2.1.1 - Sédimentation intégrale .....	90
III.2.1.2 - Sédimentation différentielle .....	91
III.2.2 - Montage expérimental .....	92
III.2.3 - Etude par sédimentation intégrale .....	92
III.2.3.1 - Méthodologie .....	92
III.2.3.2 - Etude paramétrée : résultats préliminaires .....	94
III.2.4 - Etude par sédimentation différentielle .....	95
III.2.4.1 - Méthodologie .....	95
<b>III.3 - Conclusions .....</b>	<b>98</b>
Bibliographie .....	99
<b>Chapitre IV : Mécanismes de formation des assemblées de nano-bâtonnets .....</b>	<b>(vii)</b>
<b>IV.1 - Les différentes étapes de formation des aimants .....</b>	<b>100</b>
IV.1.1 - Etape 1 : agrégation et sédimentation .....	100
IV.1.2 - Etape 2 : formation d’aiguilles et magnétophorèse .....	101
IV.1.3 - Etape 3 : rinçage .....	103
IV.1.4 - Etape 4 : séchage .....	103
<b>IV.2 - Expérimentation .....</b>	<b>104</b>
IV.2.1 - Montage expérimental .....	104
IV.2.2 - Analyse d’images .....	107
IV.2.2.1 - Vélocimétrie par image de particules .....	107
IV.2.2.2 - Suivi de particule .....	109

<b>IV.3 - Simulations numérique</b> .....	109
<i>IV.3.1 - Calcul du gradient de champ</i> .....	109
<i>IV.3.2 - Suivi de particules</i> .....	110
<b>IV.4 - Formation des aiguilles</b> .....	112
<i>IV.4.1 - Traitement par détection de contours</i> .....	115
<i>IV.4.2 - Traitement par transformée de Fourier</i> .....	117
<b>IV.5 - Alignement en géométrie planaire</b> .....	119
<i>IV.5.1 - Trajectoire des particules</i> .....	121
<i>IV.5.2 - Zone de capture</i> .....	123
<i>IV.5.3 - Vitesse de magnétophorèse : interaction des aiguilles avec la surface</i> .....	124
<i>IV.5.4 - Répartition des NBs sur les plots</i> .....	131
<i>IV.5.5 - Séchage des aimants</i> .....	133
<b>IV.6 - Alignement en géométrie perpendiculaire</b> .....	133
<i>IV.6.1 - Description du mécanisme d'assemblage</i> .....	134
<i>IV.6.2 - Etape 1 : magnétophorèse</i> .....	137
<i>IV.6.3 - Etape 3 : séchage de la pointe</i> .....	137
<i>IV.6.4 - Etape 2 : formation de la pointe humide</i> .....	142
<i>IV.6.5 - Imagerie des pointes par MEB</i> .....	143
<i>IV.6.6 - Voie d'amélioration de la forme des aimants</i> .....	145
<b>Bibliographie</b> .....	149
<b>Conclusion</b> .....	(viii)
<b>Liste des abréviations</b> .....	(xi)
<b>Annexes</b> .....	(xii)

*À mes grands-parents,*

« À Cœur vaillant, rien d'impossible. »

*Jacques Cœur*



## *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse : Lise-Marie Lacroix et Thierry Ondarçuhu. Merci pour votre confiance durant ce doctorat. Ce fût un plaisir de travailler avec des directeurs aussi passionnés et impliqués sur le projet. Je tiens principalement à vous remercier pour votre soutien indéfectible durant ses années.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Éric Climent, directeur de l'IMFT et Guillaume Viau, directeur du LPCNO, pour leur accueil au sein de leur laboratoire ainsi que les organismes qui ont financé cette thèse : l'université de Toulouse, la région Occitanie et l'agence nationale de la recherche.

Je remercie le jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux : Jean-Yves Piquemal, José Bico, Bénédicte Warot-Fonrose et René Messina.

J'adresse mes remerciements à Isabelle Dejean-Mazal et Eric Benoist, pour leurs conseils avisés.

J'aimerais ensuite remercier les membres des différentes équipes, respectivement du LPCNO et de l'IMFT. Tout d'abord, un grand merci à l'équipe NCO et Interfaces pour leurs bienveillances et leurs accueilles. Une pensée particulière à Ezgi, Fabio, Kaltoum, Sylvain et Antoine qui auront partagé cette promotion, mais aussi Angélique, Adeline, Simon C. Fabien, Céline, Katerina, Simon T. et bien d'autres.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel technique sur lequel j'ai pu compter, aussi bien au LPCNO qu'à l'IMFT : Francis, Nuno, Cathy, Ruddy et Julien.

Je pense également à l'association de flag Rugby de l'INRAE Castanet-Tolosan pour leur accueil et ces matchs avec un fair-play omniprésent ainsi qu'au club de U.S. Ramonville Saint Agne.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents Hélène et Gilles pour leurs soutiens inconditionnels durant ces années.

# Introduction générale

Les dispositifs électroniques portables et flexibles sont répandus dans d'innombrables appareils de notre vie quotidienne grâce aux efforts considérables de l'industrie des semi-conducteurs pour continuer à intégrer des transistors toujours plus petits mais plus efficaces. Étonnamment, les dispositifs nécessitant un actionnement magnétique, tels que les actionneurs, les relais, les capteurs ou les isolateurs, n'ont pas bénéficié du même développement. Leur compacité et leur portabilité sont limitées en raison de l'utilisation d'aimants permanents macroscopiques reportés par des processus "pick and place".

Un défi technologique majeur consiste donc à développer des aimants permanents submillimétriques intégrés, présentant un champ coercitif ( $\mu_0 H_C$ ) et une induction rémanente ( $B_r$ ) élevés, tout en contrôlant leur orientation (dans le plan ou hors plan), ce afin de répondre aux différents cahiers des charges de dispositifs magnétiques portables. Tous ces systèmes intégrés (capteurs IoT, actionneurs...) sont élaborés à partir de processus technologiques multi-étapes maîtrisés par les fabricants de semi-conducteurs tels que l'implantation, le recuit, la métallisation et la gravure réactive. Pour être pleinement réalisable, l'intégration de l'aimant permanent doit se faire sans altérer l'architecture complexe du dispositif : soit au tout début du processus, à condition que l'aimant soit stable thermiquement et chimiquement ; soit à la toute fin, à condition d'éviter les recuits à haute température et les produits chimiques agressifs.

C'est dans ce contexte qu'a été développée lors de la thèse de Pierre Moritz un nouveau procédé de fabrication d'aimants permanents par une voie ascendante, c'est-à-dire à partir de l'assemblage dirigé de nanobâtonnets (NBs) de cobalt. Ces objets, véritables briques élémentaires de l'aimant, sont alignés et assemblés localement par magnétophorèse pour conduire à des aimants submillimétriques performants. Fruit de la collaboration entre le LAAS et le LPCNO, cette technique d'élaboration a été brevetée en 2018 conjointement par la SATT Toulouse-Tech-Transfer et le CNRS. Si cette technique a démontré son intérêt pour l'élaboration d'aimants présentant une aimantation planaire, elle ne conduisait qu'à des pointes magnétiques lors de la fabrication d'aimants hors-plan.

Or, le développement d'aimants performants hors-plan est un enjeu majeur notamment pour les récupérateurs d'énergie électromagnétiques. Pour répondre à cet enjeu technologique il était nécessaire de mener une étude fondamentale afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'assemblage dirigé par magnétophorèse. Ma thèse, financée conjointement par l'université de Toulouse et de la région Occitanie et qui s'inscrit plus largement dans une ANR axé sur l'intégration d'aimants permanents dans des dispositifs portatif (ANR POMADE), avait donc pour but l'étude de ces mécanismes, grâce à une nouvelle collaboration entre le LPCNO et l'IMFT.

Ce manuscrit, qui vise à donner une première approche semi-quantitative des phénomènes mis en jeu lors de l'élaboration d'aimants planaires et perpendiculaires s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente les bases de la physique des aimants permanents, un historique de l'évolution des matériaux utilisés puis un état de l'art des procédés d'élaboration d'aimants avec les avantages et les inconvénients qu'ils présentent. Ensuite l'intérêt de la réduction en taille et

le recours à des nanoparticules sera discuté et les premiers résultats obtenus par assemblage de NBs de cobalt présenté.

Le deuxième chapitre s'intéressera à la synthèse des nanobatonnets de cobalt. Après un état de l'art des différentes synthèses en phase liquide, la synthèse polyol, qui permet d'obtenir de grandes quantités de NBs et sur laquelle le LPCNO travaille depuis plus de 10 ans, sera détaillée. Riches des nombreuses études menées préalablement au laboratoire, nous nous sommes intéressés à la mise en place de méthodes de suivi de la réaction, à la fois *in situ* et par prélèvement d'aliqotes, afin d'optimiser la reproductibilité des synthèses. Ensuite l'optimisation du procédé de purification des NBs de cobalt, étape clé pour l'obtention d'aimants permanents performants, sera présentée.

Le troisième chapitre présentera l'élaboration d'aimants permanents planaires par magnétophorèse. Après une description générale du procédé d'élaboration et notamment du rôle important joué par les blocs de Ni qui permettent de générer les gradients de champ magnétique nécessaires à l'assemblage dirigé, les propriétés magnétiques des aimants hybrides obtenus Ni-Co-Ni seront présentées. Les performances des aimants seront finalement étudiées, en collaboration avec le LAAS, par intégration dans des capteurs MEMS gravimétriques. La stabilité des solutions de NBs de Co utilisées pour l'assemblage étant un autre paramètre majeur pour le procédé de magnétophorèse, une première étude de la sédimentation sera présentée.

Le quatrième chapitre présentera les études des mécanismes mis en jeu dans la formation des aimants dans les deux géométries considérées. Après avoir détaillé les montages expérimentaux dédiés développés au cours de cette thèse, les premières études menées à champ modéré seront présentées. Les temps caractéristiques et les forces prédominantes seront présentées, permettant d'envisager des pistes d'amélioration.

Enfin une conclusion permettra de résumer l'ensemble des résultats de ces travaux et ouvrira quelques perspectives vers de futurs procédés visant un potentiel transfert technologique.

---

# Table des matières

---

## Chapitre I : Etat de l'art

<b>I.1 - Aimants permanents : les matériaux magnétiques durs</b> .....	1
<i>I.1.1 - Introduction</i> .....	1
<i>I.1.2 - Propriétés magnétiques : propriétés intrinsèques et extrinsèques</i> .....	1
<i>I.1.3 - Evolution des matériaux magnétiques durs</i> .....	4
<b>I.2 - Procédés d'intégration d'aimants permanents</b> .....	7
<i>I.2.1 - Dépôt par voie électrochimique</i> .....	7
<i>I.2.2 - Dépôt par pulvérisation cathodique</i> .....	7
<i>I.2.3 - Utilisation de poudres magnétiques</i> .....	8
<b>I.3 - Alternative aux terres rares : les nanoparticules</b> .....	10
<i>I.3.1 - Configuration magnétique</i> .....	10
<i>I.3.2 - De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique</i> .....	11
<i>I.3.3 - Anisotropie magnétique : différentes sources</i> .....	12
I.3.3.1 - Anisotropie magnétocristalline .....	12
I.3.3.2 - Anisotropie de forme .....	13
<i>I.3.4 - Les nanobâtonnets de cobalt : une alternative aux terres rares</i> .....	14
<i>I.3.5 - Optimisation des propriétés magnétiques des particules individuelles de Co</i> .....	15
I.3.5.1 - Effet de la forme des particules sur le champ coercitif .....	15
I.3.5.2 - Effet du diamètre moyen et du rapport d'aspect d'un bâtonnet de cobalt .....	16
I.3.5.3 - Origine de la réduction du champ coercitif suivant le modèle de Stoner-Wohlfarth .....	17
<i>I.3.6 - Conclusions sur les nanobâtonnets de Co optimisés</i> .....	18
<b>I.4 - Aimant nanostructuré : assemblage de bâtonnets de cobalt</b> .....	19
<i>I.4.1 - Influence du degré d'alignement</i> .....	19
<i>I.4.2 - Influence de la fraction magnétique</i> .....	19
<i>I.4.3 - Résultats expérimentaux : aimants macroscopiques</i> .....	20
Bibliographie .....	24

# Chapitre I : État de l'art

Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel sur l'évolution des matériaux magnétiques durs utilisés pour l'élaboration d'aimants permanents et les caractéristiques magnétiques attendues. Ensuite nous détaillerons les différents procédés d'intégration d'aimants et enfin l'utilisation de nanoparticules comme briques élémentaires pour l'élaboration d'aimants intégrés sans terre rare.

## I.1 - Aimants permanents : les matériaux magnétiques durs

### I.1.1 - Introduction

Les matériaux magnétiques sont classés en deux catégories :

- Les matériaux *doux* qui ne présentent une aimantation qu'en présence d'une excitation magnétique extérieur. On peut citer le Fer, Cobalt, Nickel et leurs alliages ... utilisés pour les transformateurs et les électroaimants.
- Les matériaux magnétiques *durs* qui présentent une aimantation spontanée même en absence d'une excitation magnétique extérieure.

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. Ils sont qualifiés de matériaux ferromagnétiques durs car ils possèdent une aimantation rémanente et permettent de stocker de l'énergie magnétique.

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 [1]). 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 Bernoulli en 1743 [1]), à l'élaboration de moteurs (Michael Faraday en 1821 [1]) jusqu'à la fabrication de têtes de lecture des disques durs de notre époque.

Les performances d'un aimant permanent résultent de plusieurs caractéristiques que nous allons brièvement détailler.

### I.1.2 - Propriétés magnétiques : propriétés intrinsèques et extrinsèques

Les aimants permanents sont des matériaux ferromagnétiques. Ces matériaux peuvent avoir un ordre magnétique et présentent une aimantation spontanée, notée  $\vec{M}$ , qui est la somme des moments magnétiques des atomes qui les composent par unité de volume.

Lorsqu'un champ magnétique externe, noté  $\vec{H}$ , est appliqué à un matériau ferromagnétique, la variation de l'aimantation présente une irréversibilité qui se traduit par une hystérésis qui apparaît sur les courbes  $M(H)$  (figure I-1a).

Le cycle est divisé en quatre quadrants.

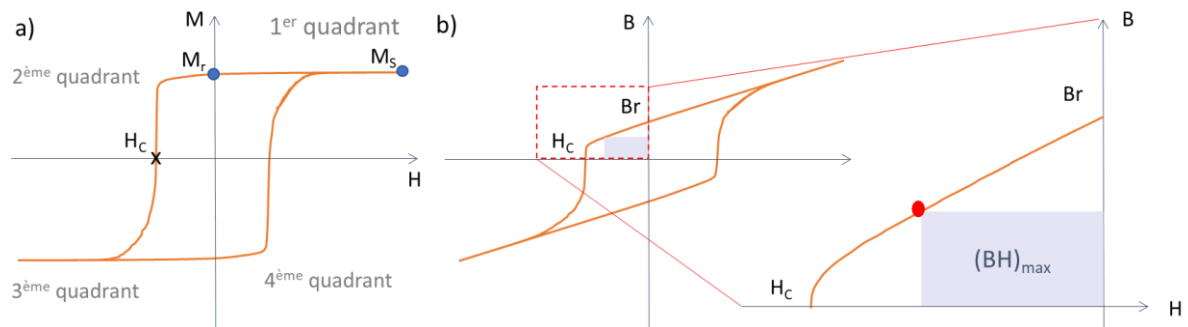


Figure I-1 : Cycles a) d'aimantation et b) d'induction  $B = \mu_0(H+M)$  d'un matériau magnétique dur. L'aimantation rémanente  $M_r$ , l'induction rémanente  $B_r = \mu_0 M_r$  et le champ coercitif  $H_c$  sont indiqués. En insert : vue élargie du cycle d'induction. L'aire maximale sous la courbe de désaimantation correspond au produit énergétique maximum  $(BH)_{max}$ .

Le premier quadrant décrit la capacité du matériau à s'aimanter et à conserver son aimantation. A la saturation, tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ  $H$ . Lorsque le champ magnétique est relâché, **l'aimantation diminue légèrement**. L'aimantation rémanente  $M_r$  est conservée pour  $H = 0$ . Le matériau est aimanté et produit son propre champ magnétique.

Le deuxième quadrant décrit la capacité du matériau à résister au processus de désaimantation. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué dans la direction opposée, les moments magnétiques ont tendance à se retourner, ce qui entraîne la réduction de l'aimantation totale.  $M$  s'annule au niveau du champ coercitif, noté  $H_c$ .

Les troisième et quatrième quadrant sont généralement symétriques des premier et deuxième par rapport à l'origine.

La courbe d'induction  $\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H})$  également appelée densité de flux, peut être déduite du cycle d'aimantation (Figure I-1b). La coercivité associée est  $H_c^B$  et diffère généralement de  $H_c^M$ . L'induction rémanente  $B_r$  se lit :  $B_r = \mu_0 M_r$ .

La performance d'un aimant permanent est évaluée à partir du deuxième quadrant de la courbe  $B = f(H)$ . En effet, ce que l'on appelle le produit énergétique  $(BH)$ , peut être estimé comme l'aire sous la courbe  $(H, B)$  (insert Figure I-1b). Ce produit énergétique peut être vu comme l'énergie stockée dans le champ démagnétisant ( $H_d$ ) créé par l'aimant :

$$H_d = -N \times M \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $N$  est le facteur de démagnétisation qui dépend uniquement de la forme de l'aimant et varie entre 0 et 1, [1].

Le produit énergétique maximal, noté  $(BH)_{max}$ , est la principale propriété de l'aimant permanent et ainsi permet de définir son point de fonctionnement optimal. Plusieurs paramètres affectent les performances magnétiques d'un aimant permanent. Bien que la plupart d'entre eux soient interconnectés, nous allons les énumérer indépendamment.

*a* – L'aimantation à saturation, notée  $M_s$ , correspond à l'aimantation atteinte lorsque l'ensemble des moments magnétiques de l'échantillon sont alignés avec le champ appliqué. L'aimantation à saturation est caractéristique du matériau.

*b* – L'aimantation rémanente, notée  $M_r$ , est l'aimantation sans champ externe appliqué. Le rapport  $M_r/M_s$  donne une indication de la distribution des orientations des moments magnétiques dans le matériau. Si les moments magnétiques sont parfaitement alignés dans une direction préférentielle, le rapport  $M_r/M_s$  tend vers la valeur idéale de 1. Dans le cas d'aimants isotropes à orientation aléatoire, on observe un rapport  $M_r/M_s = 0,5$ .

*c* – Le rapport de rectangularité, en anglais *squareness SQ*, permet de comparer la courbe d'aimantation expérimentale par rapport au cycle carré idéal attendu représenté en bleu (figure I-2).

$$SQ = \frac{A}{M_s \times H_c^M} \quad (Eq. 2)$$

où  $A$  est l'aire sous la courbe expérimentale  $M = f(H)$  et  $M_s \times H_c^M$  correspond à l'aire maximale d'un aimant idéal. Plus le rapport de rectangularité sera proche de 1, plus le  $(BH)_{max}$  sera grand.

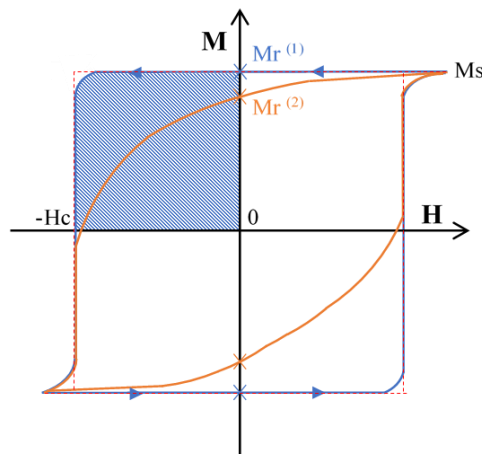


Figure I-2 : Courbes d'aimantation d'un aimant permanent quasi idéal (en bleu) et d'un aimant isotrope (en orange). Bien que les deux présentent une aimantation à saturation  $M_s$  identique, le rapport de rectangularité est très différent :  $> 95\%$  pour l'aimant idéal,  $< 50\%$  pour l'aimant isotrope.

*d* – La forme de l'aimant, est un paramètre extrinsèque qui affecte fortement les propriétés. En effet elle modifie le facteur de démagnétisation  $N$ . La géométrie de l'aimant est optimisée lorsque l'aimant présente un facteur  $N = 1/2$ , comme dans le cas d'un petit cylindre de hauteur à peu près égale à son rayon.

Le produit énergétique présenté par l'aimant pourra atteindre la valeur maximale théorique lié au matériau qui le constitue si la forme est optimisée. Cette valeur maximale théorique, notée  $(BH)_{MAX}$  ne dépend que de l'induction rémanente  $B_r$ .

$$|BH|_{MAX} = \frac{B_r^2}{4\mu_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

### e – Conclusion

Sur la base de ces différents paramètres, on peut conclure qu'un aimant permanent efficace, i.e. présentant un fort  $(BH)_{max}$ , consiste en un matériau présentant des inductions à saturation et rémanente élevées, une aimantation à cycle carrée ( $SQ \approx 1$  et  $Mr/Ms \approx 1$ ), un champ coercitif important et une forme optimisée.

#### 1.1.3 - Evolution des matériaux magnétiques durs

Au fil des siècles, les objectifs technologiques perpétuels de réduction de la taille des appareils et l'augmentation de l'efficacité ont dicté que les aimants incorporés soient aussi petits, et donc aussi puissants, que possible. Des aimants plus puissants avec des produits énergétiques plus élevés peuvent fournir la même densité d'énergie, mais dans un volume beaucoup plus petit, que des aimants plus faibles, comme l'illustre la figure I-3. Un bref aperçu historique du développement chronologique des aimants permanents est présenté dans les sections suivantes.

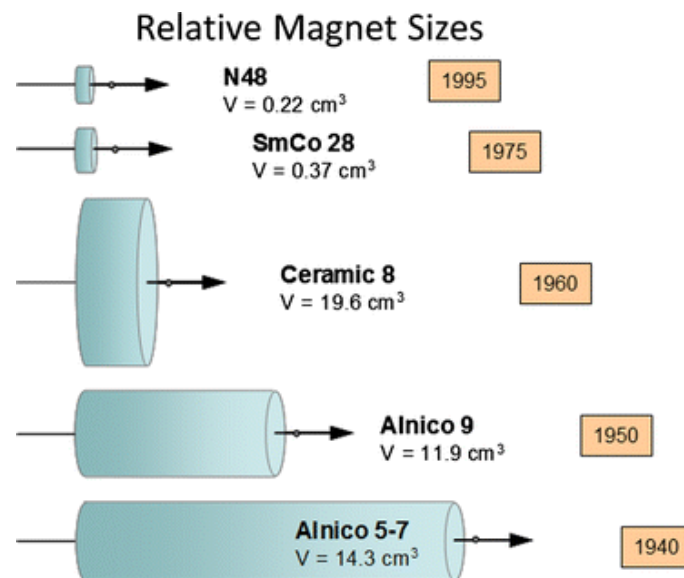


Figure I-3 : Taille et forme relatives de divers matériaux d'aimants permanents pour générer une induction  $B = 0.1T$  à 5 mm de la face polaire de l'aimant (Figure reproduite d'après Arnold Magnetic Technologies [2]). On peut noter que les formes des aimants de NdFeB (N48), SmCo (SmCo 28) et Céramique (Ceramic 8) respectent la forme cylindrique idéale avec hauteur = Rayon. En revanche les aimants à base d'Alnico (5-7 et 9) présentent une forme allongée pour bénéficier de l'anisotropie de forme des aiguilles qui les composent.

Pendant la première moitié des années 1900, la plupart des aimants permanents étaient des alliages à base de fer. La première amélioration significative de l'énergie maximale a été obtenue avec les alliages Alnico (Fig. I-4, tableau I-1), composés principalement d'aluminium, de nickel et de cobalt, conçus par frittage et résistants à de fortes températures, jusqu'à 500 °C. Grâce à l'alignement des grains de phases cubiques par l'application d'un champ magnétique pendant le refroidissement, le matériau est constitué d'un réseau aligné d'aiguilles nanométriques dans une matrice non magnétique.



Forts de l'aimantation intrinsèque élevée des atomes de Fe et de Co, et de la forme des aiguilles, qui favorise l'orientation de l'aimantation le long de l'axe de l'aiguille, ces alliages présentent des  $(BH)_{max}$  intermédiaires de  $50 \text{ kJ.m}^{-3}$ .

Les ferrites ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  et de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) obtenues par broyage mécanique ont été découvertes au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle. Bien que leur produit énergétique soit faible ( $< 30\text{-}40 \text{ kJ.m}^{-3}$ ), elles sont cependant très largement utilisées notamment dans les haut-parleurs et les moteurs électriques pour leur facilité d'exploitation et leur faible coût.

Alors que, l'Alnico est resté la norme industrielle pour les aimants permanents haut de gamme, la grande percée suivante a été les alliages de  $\text{SmCo}_5$  en 1966, [3], [4]. Il s'agissait en effet d'une nouvelle classe de matériaux où l'anisotropie magnétique résultait de la structure cristalline plutôt que la forme. D'autres travaux ont permis de trouver de meilleurs alliages dans cette classe, le  $(BH)_{max}$  le plus élevé étant celui de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ , [5], [6].

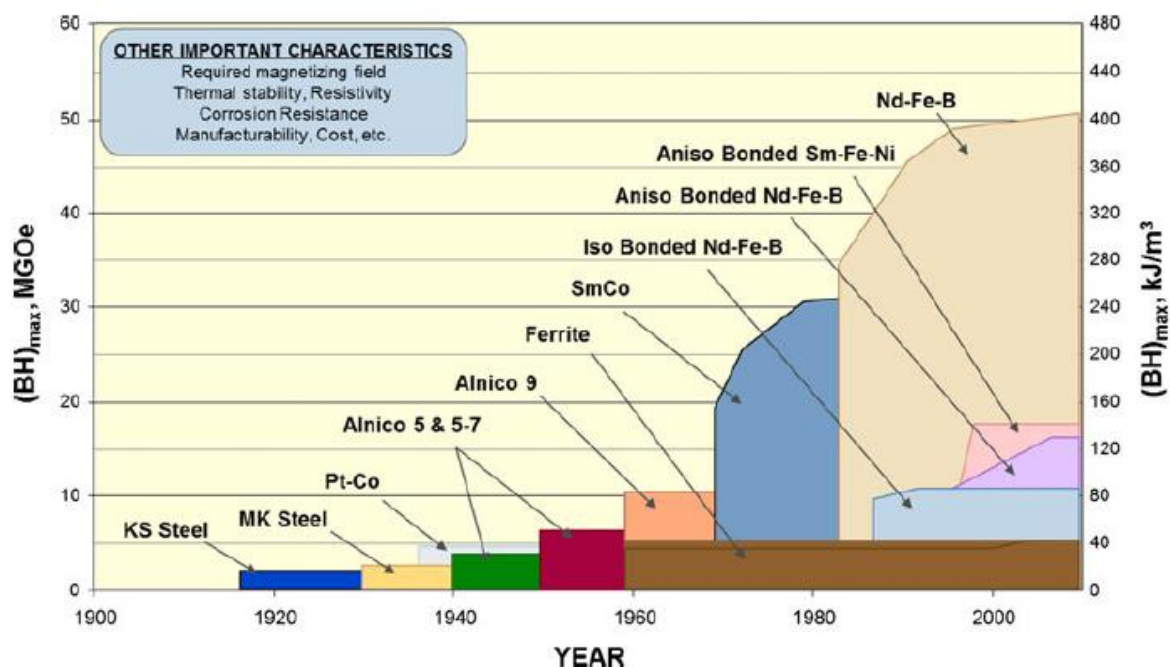


Figure I-4 : Tendence historique de l'amélioration du produit énergétique maximal pour les aimants permanents produits commercialement extrait de [7].

Le grand saut suivant en matière de densité d'énergie est intervenu en 1981 [7], après que le prix du Co a augmenté de façon précipitée en raison de troubles politiques dans la République démocratique du Congo, le premier producteur mondial de cobalt. L'incertitude sur le marché du Co a incité les chercheurs du Japon et des États-Unis à étudier des solutions de remplacement, ce qui a abouti à la découverte d'un nouveau composé à base de Nd-Fe-B [8] et [9]. Ce composé stœchiométrique, tétragonal ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , groupe spatial  $\text{P4}_2/\text{mmm}$ ) présente une séparation presque idéale des atomes de Fe, ce qui donne un fort couplage d'échange entre les sous-réseaux de Fe et de Nd. Il en résulte la valeur théorique la plus élevée de  $(BH)_{max}$  de tous les composés à ce jour, soit  $510 \text{ kJ.m}^{-3}$  extrait de [7].

Ce composé et les alliages qui en sont dérivés ont permis la miniaturisation d'un grand nombre de produits de consommation les plus courants, tels que les oreillettes pour les appareils portables, audio et les disques durs.

	<b>T<sub>c</sub></b> (°C)	<b>BH<sub>max</sub></b> (KJ/m <sup>3</sup> )	<b>H<sub>c</sub></b> (KA/m)	<b>Br</b> (T)
Alnico	740 à 860	36 à 44	64 à 103	1,1 à 1,3
Ferrites	450 à 460	26 à 41	200 à 400	0,4 à 0,5
SmCo <sub>5</sub>	700 à 750	135 à 151	960 à 1600	0,8 à 0,9
NdFeB	310 à 330	199 à 310	880 à 1990	1,0 à 1,3

Tableau I-1 : Caractéristiques des grandes familles d'aimants permanents à température ambiante extrait de [10].

Désormais, l'objectif pour les applications en microélectronique est double :

- D'un point de vue procédé : les aimants disponibles dans le commerce sont généralement préparés par des procédés classiques de métallurgie (mécanosynthèse, frittage à haute température) incompatibles avec une intégration monolithique sur silicium. L'objectif est donc de mettre au point un procédé d'intégration direct d'aimants sub-millimétriques compatibles avec les procédés de microfabrication de type MEMS.

Dans la suite du chapitre nous présenterons un état de l'art des méthodes de fabrication permettant l'intégration directe d'aimants permanents.

- D'un point de vue des matériaux, l'objectif est de combler le vide entre les aimants à base de ferrite et ceux à base de terres rares.

Un matériau bon marché et efficace pourrait améliorer les performances et réduire le poids des appareils qui utilisent actuellement de la ferrite, ou inversement réduire considérablement le coût des appareils qui utilisent actuellement des aimants à base de terres rares, mais en s'accompagnant d'une certaine augmentation du poids.

Il existe deux approches principales pour développer de nouveaux matériaux pour des aimants permanents : l'une consiste à préparer des matériaux présentant des structures cristallines ordonnées, comme la structure tétragonale L1<sub>0</sub>-FeNi, l'autre à bénéficier de la nanostructuration [11] et [12]. Pour mieux comprendre ces points, des notions de micromagnétisme seront présentées au paragraphe 1.3.

## I.2 - Procédés d'intégration d'aimants permanents

En raison des nombreuses applications potentielles, telles que des capteurs, des actionneurs, des récupérateurs d'énergie... l'intégration directe d'aimants submillimétriques suscite de nombreux efforts de recherche. Nous ne présenterons ici qu'un aperçu des différentes approches étudiées.

### I.2.1 - Dépôt par voie électrochimique

Le dépôt électrochimique est un procédé classiquement utilisé en salle blanche. Son faible coût, sa vitesse de dépôt élevée et les fortes épaisseurs déposées accessibles en font un procédé d'intérêt. Cependant les contraintes d'oxydoréduction ne permettent pas de déposer des matériaux à base de terre rare, seuls des alliages magnétiques à base de Fe et de Co ont été intégrés par cette méthode.

La préparation de matériau dur chimiquement ordonné à base de Pt ( $L1_0$ -CoPt,  $L1_0$ -FePt) est possible mais requiert une étape de recuit à haute température, typiquement  $700^\circ\text{C}$ , qui peut être un frein pour l'intégration directe de ces aimants [13]. Des composés présentant de moins bonnes propriétés ( $BH_{max} < 20 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ ), tels que CoNiMnP ou CoNiP sont donc souvent privilégiés [14]. Par exemple Han et al. ont fabriqué un récupérateur d'énergie électromagnétique en utilisant un réseau d'aimants de  $10\mu\text{m}$  d'épaisseur de CoNiMnP mis en vibration au-dessus d'une bobine en Figure I-5, extrait de [15].

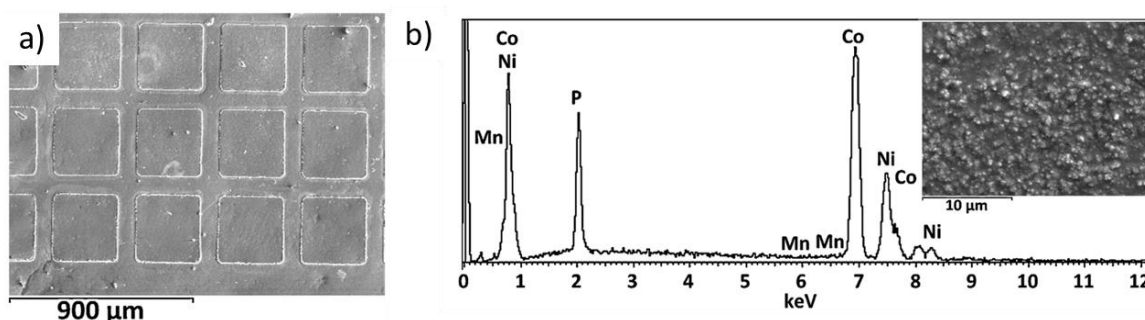


Figure I-5 : a) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un réseau d'aimants intégrés de CoNiMnP préparés par dépôt électrochimique, b) analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des aimants. Insert : image MEB de l'état de surface d'un aimant. Extrait de [15].

### I.2.2 - Dépôt par pulvérisation cathodique

Des efforts importants ont été consacrés au dépôt contrôlé de films épais (jusqu'à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) d'aimants à base de terres rares par évaporation ou pulvérisation cathodique [16]. En combinant les processus classiques de microfabrication avec la pulvérisation cathodique triode à haut débit, le groupe de Nora Dempsey à l'institut Néel a préparé des micro-aimants en utilisant soit des substrats à motifs topographiques,<sup>16</sup> soit un processus dans lequel les films sont localement irradiés par un laser sous un champ magnétique externe [17] [18].

Dans le cadre du projet ANR POMADE, le procédé de dépôt sur des motifs topographiques a été optimisé, notamment pour permettre la relaxation des contraintes dans les films, afin de permettre des dépôts de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et présentant d'excellentes propriétés magnétiques, avec notamment un champ coercitif  $\mu_0H_c = 2.2\text{T}$  (Figure I-6) et une induction rayonnée de 108 mT à une distance de 30  $\mu\text{m}$  des aimants [19].

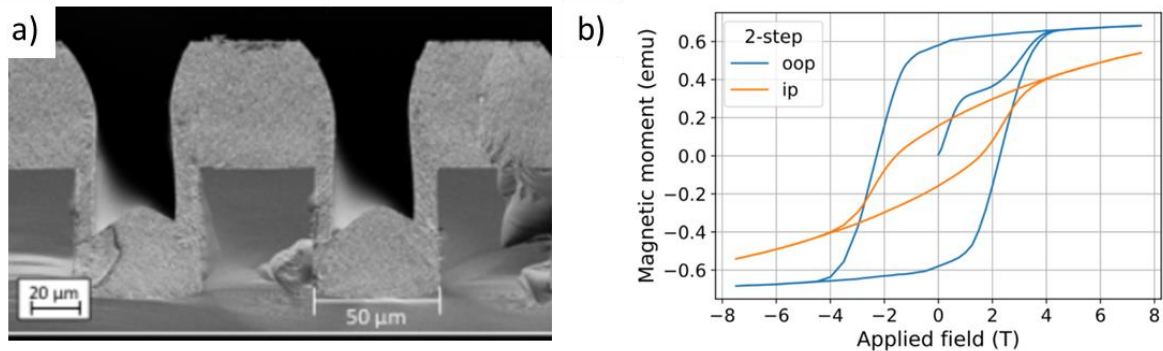


Figure I-6. a) Image MEB d'une vue en coupe d'un film de NdFeB de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposé sur substrat de Si patternné ; b) Cycle d'aimantation mesuré pour un champ externe appliqué dans le plan du substrat (ip : orange) ou hors du plan (oop : blue). Extrait de [19].

### I.2.3 - Utilisation de poudres magnétiques

Par ailleurs, des matériaux composites constitués de poudres ferromagnétiques intégrées dans des polymères ont été développés pour des applications d'actionnement MEMS [20], biomédicales [21] ou microrobotiques [22]. Des résines ont été chargées de particules de FeC [20], Co [22], ou NdFeB [23]. Les aimants épais ( $\sim 50\mu\text{m}$ ) obtenus présentent cependant des propriétés magnétiques assez médiocres en raison de la dilution des poudres magnétiques. En effet, l'induction rayonnée varie avec le carré de la fraction volumique magnétique ( $V_m$ ) [24]. La dilution des particules dans une matrice polymère conduit à des fractions volumiques très faibles ( $V_m < 10\%$ ) et donc à de faibles valeurs d'induction rémanente et de produit énergétique  $(BH)_{\text{max}}$ .

Pour surmonter cette limitation, la technique « Doctor blade » consistant à râcler la surface avec une lame pour presser à sec [25] ou déposer par voie humide [26] des particules micrométriques de NdFeB dans des cavités préformées dans un substrat. Les forces capillaires élevées rencontrées pendant l'évaporation du solvant ainsi que l'utilisation de deux tailles de microparticules (5 et 50  $\mu\text{m}$ ) ont permis d'atteindre des fractions volumiques plus importantes ( $V_m = 40\%$ ). Cependant, les aimants ainsi formés présentent un caractère isotrope et des problèmes d'oxydation des microparticules de NdFeB.

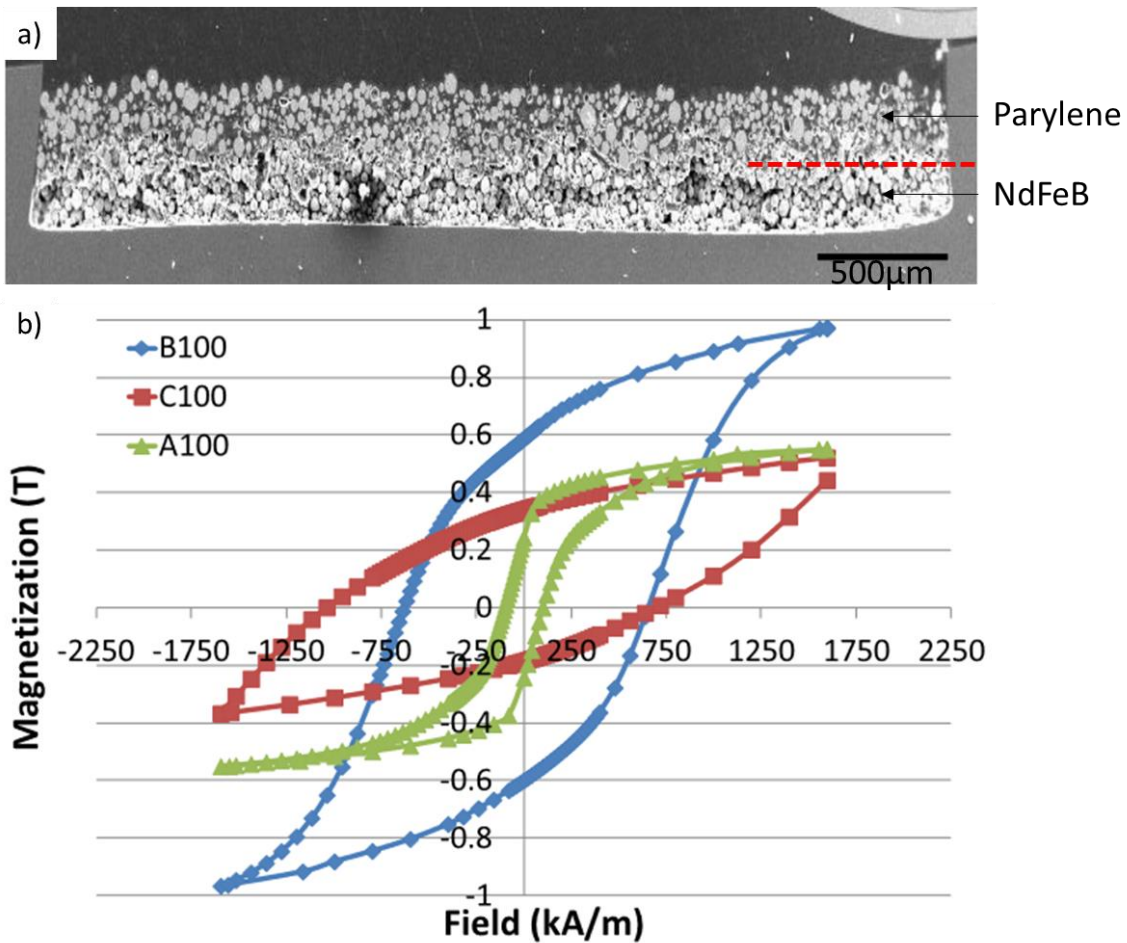


Figure I-7 : a) Image MEB de cavités creusées dans le silicium et remplies avec un mélange 50/50 de microparticules de NdFeB de 5  $\mu\text{m}$  (A) et 50  $\mu\text{m}$  (B) (blanc) protégées par un dépôt de parylène (gris). Trait rouge pointillé : démarcation entre la couche de NdFeB et de parylène ajoutée pour faciliter la lecture. b) Cycle d'aimantation mesuré à 300K pour des cavités remplies avec des microparticules de 5  $\mu\text{m}$  (A100, vert), 50  $\mu\text{m}$  (B100 bleu) et 150  $\mu\text{m}$  (C100 rouge). Extrait de [26].

La stratégie d'élaboration d'aimants permanents intégrés à partir de microparticules a montré des résultats encourageants. La forte oxophilicité des alliages à base de terre rare s'avère cependant un frein à l'utilisation de particules de petites tailles. Une alternative aux terres rares est donc à trouver. La stratégie développée depuis quelques années dans l'équipe consiste à assembler des briques de base optimisées, les nanoparticules, afin d'obtenir un matériau dense et performant.

### I.3 - Alternative aux terres rares : les nanoparticules

Nous présenterons ici pourquoi la réduction de taille permet d'exalter les propriétés de métaux de transition, ce afin de comprendre comment optimiser les propriétés des particules individuelles qui constitueront l'aimant final. Pour de plus amples informations, le lecteur pourra se référer au livre de J. M. D. Coey « Magnetism and magnetic materials » [27].

#### I.3.1 - Configuration magnétique

La configuration des moments magnétiques en l'absence de champ externe dans les matériaux résulte de la minimisation de l'énergie magnétique totale  $E_m$  [28], définie comme la somme de :

$$E_m = E_{ex} + E_{mc} + E_d \quad (Eq. 4)$$

où  $E_{ex}$ ,  $E_d$ ,  $E_{mc}$  représentent respectivement les énergies d'échange, dipolaire et magnétocristalline. Ces énergies affectent la configuration du spin comme suit :

$E_{ex}$  favorise un alignement parallèle entre les moments magnétiques. La force du couplage est caractérisée par la constante d'échange qui est principalement une interaction à courte distance. Elle favorise un état magnétisé uniforme en dessous de la température de Curie.

$E_d$  est l'énergie dipolaire qui dépend de la forme du matériau. Elle tend à favoriser une fermeture de flux afin de minimiser la formation de pôles. Si le matériau est fortement anisotrope, cette énergie favorise un alignement des moments suivant la direction du grand axe.

Les énergies d'échange et dipolaire sont souvent en compétition. On peut donc définir une longueur d'échange, notée  $l_{ex}$ , au-delà de laquelle les interactions dipolaires prédominent sur le couplage d'échange :

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M S^2}} \quad (Eq. 5)$$

où  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $A$  la constante d'échange. Pour le cobalt, cette longueur d'échange est de 3.1nm.

$E_{mc}$  dépend de la symétrie du réseau cristallin et favorise certaines directions particulières, appelées axe de facile aimantation magnétocristalline. La constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_{mc}$  caractérise sa force.

### I.3.2 - De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique

À l'équilibre, la configuration magnétique adoptée, c'est-à-dire l'orientation du moment magnétique porté par chaque atome, tend à minimiser l'énergie du système. Dans les matériaux ferromagnétiques, la compétition entre les différentes contributions énergétiques conduit à une division en domaines, on parle alors de configuration multidomaine.

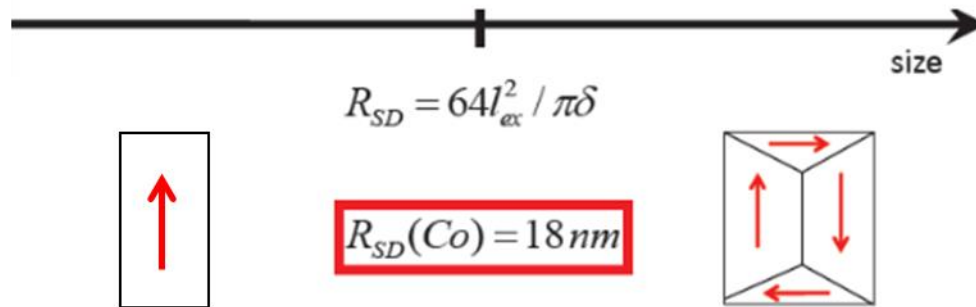


Figure I-8 : Evolution de la configuration du moment magnétique en fonction du rayon critique.

Entre les domaines adjacents, une zone de transition appelée paroi permet la rotation progressive des moments magnétiques. La largeur d'une paroi de Bloch ( $\delta$ ), correspondant à une rotation des spins à  $180^\circ$ , est déterminée par la compétition entre les énergies d'échange ( $A$ ) et d'anisotropie magnétocristalline ( $K_{mc}$ ):

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_{mc}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Lorsque la taille des particules diminue, la création d'une paroi de Bloch peut devenir énergétiquement défavorable. En dessous d'une certaine taille critique ( $R_{SD}$ ), la configuration monodomaine, pour laquelle tous les moments sont parallèles, est favorisée (figure I-8).

Dans le cas d'un bâtonnet, le rayon critique en deçà duquel la configuration magnétique monodomaine est observée peut être déterminée en première approximation par l'expression [27] :

$$R_{SD} = \frac{64I_{ex}^2}{\pi\delta} \quad (\text{Eq. 7})$$

Pour le cobalt, la largeur de paroi est  $\delta \sim 10$  nm ce qui conduit à un rayon critique de  $\sim 18$  nm.

Cette configuration magnétique monodomaine présente un énorme intérêt pour l'élaboration de matériau magnétiquement dur. En effet, une exaltation des propriétés pourra être observée. Afin de comprendre ce point, un bref rappel des différentes sources d'anisotropie est présenté.

### I.3.3 - Anisotropie magnétique : différentes sources

L'anisotropie magnétique décrit l'orientation préférentielle de l'aimantation d'un matériau dans une direction particulière de l'espace, appelée direction de facile aimantation.

Une telle anisotropie peut provenir de différentes sources : la forme externe de l'aimant (anisotropie de forme), la structure cristalline du matériau (anisotropie magnétocristalline), la présence de contraintes mécaniques (anisotropie de magnétostriction) ou la présence d'une couche antiferromagnétique à la surface (anisotropie d'échange). Les aimants permanents actuellement produits bénéficient des deux premières sources d'anisotropie que nous allons détailler.

#### I.3.3.1 - Anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline tend à aligner les moments magnétiques le long de certaines directions cristallographiques du réseau cristallin. Elle est principalement due à l'interaction entre le moment magnétique et le réseau cristallin à travers le champ électrique rayonné par les ions environnants. L'intensité de cette anisotropie dépend de la symétrie du réseau cristallin et de l'intensité du champ électrique.

Pour les réseaux à haute symétrie, tels que les réseaux cubiques, les axes de facile aimantation sont au nombre de trois (dans le cas de l'axe facile  $\langle 001 \rangle$ , bcc-fer par exemple) ou quatre (dans le cas de l'axe facile  $\langle 111 \rangle$ , fcc-nickel par exemple).

En revanche, pour les réseaux présentant une anisotropie structurale, tels que les réseaux hexagonaux, orthorhombiques, rhomboédriques ou tétragonaux, il y a un seul axes de facile aimantation, généralement le long de l'axe c (en rouge sur la figure I-9).

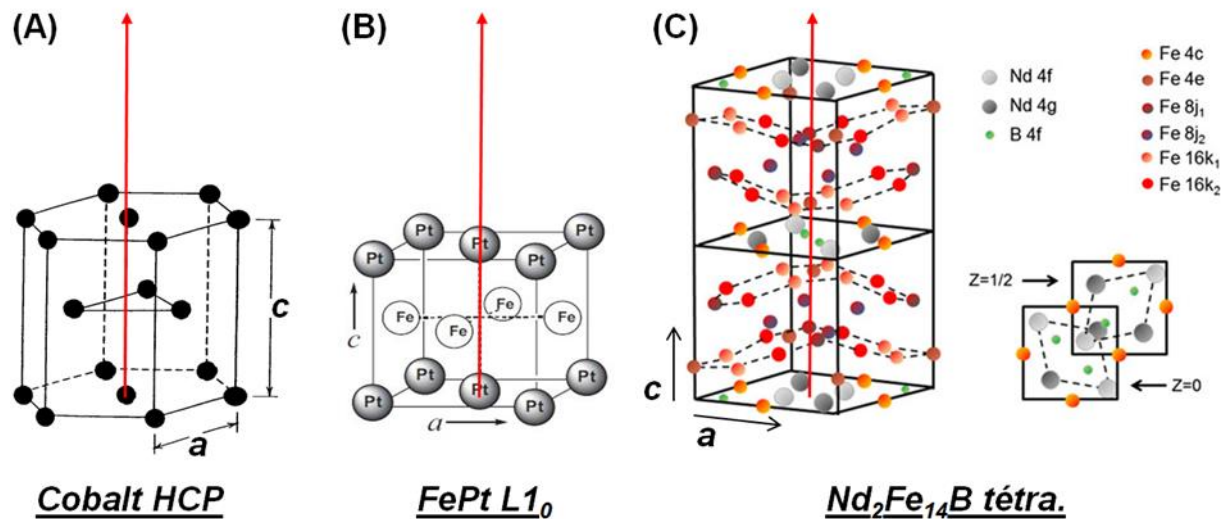


Figure I-9 : a) Réseau cobalt HCP, b) FePt tétragonal et c)  $Nd_2Fe_{14}B$  tétragonal. Les flèches rouges indiquent l'axe d'aimantation facile le long de l'axe c cristallographique. Extrait de [29] et [2].

L'anisotropie magnétocristalline est forte lorsque le couplage spin-orbite est important. Ceci est le cas des composés de terres rares, comme le  $Nd_2Fe_{14}B$ .



Grâce à la combinaison de la symétrie du réseau et du couplage spin-orbite, le  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  présente une constante d'anisotropie magnétocristalline très élevée ( $K_1 = 4,9 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Pour le Co hcp, l'anisotropie magnétocristalline provient principalement de la symétrie du réseau et est donc d'un ordre de grandeur inférieur : ( $K_1 = 4,5 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

### I.3.3.2 - Anisotropie de forme

A l'état aimanté, c'est-à-dire sous un champ magnétique externe  $H_{\text{appl}}$ , les moments magnétiques sont tous alignés et conduisent à l'apparition de pseudo-charges magnétiques à la surface du matériau. La présence de ces charges crée un champ magnétique dans la direction opposée, appelé champ démagnétisant  $H_d$  qui s'oppose à l'aimantation qui le produit (figure I-10) :

$$\vec{H}_d = -N \vec{M} \quad (\text{Eq. 8})$$

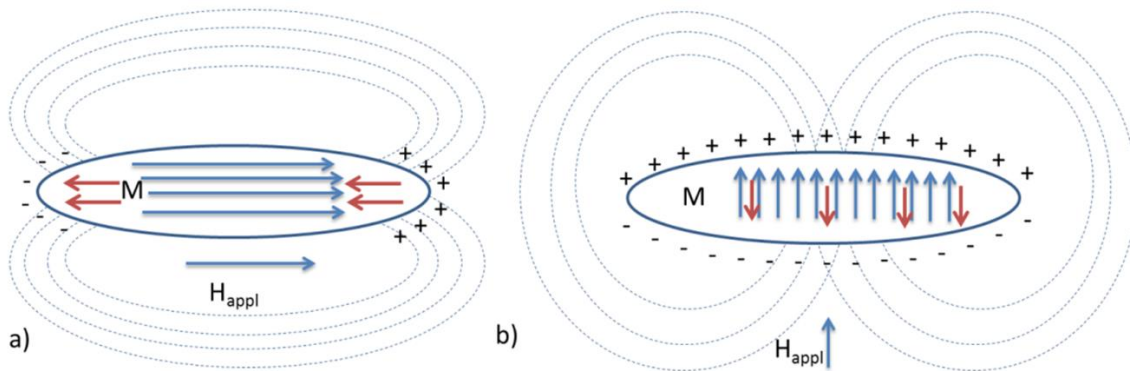


Figure I-10 : Représentations schématiques des pôles magnétiques et du champ démagnétisant  $H_d$  (flèches rouges) induits dans un matériau ferromagnétique lors de l'application d'un champ appliqué externe ( $H_{\text{appl}}$ ) a) parallèlement ou b) perpendiculairement au grand axe de l'ellipsoïde.

$N$  est le facteur démagnétisant, dont la valeur dépend de la géométrie du matériau et de la direction considérée. Par exemple pour un ellipsoïde de révolution uniformément aimanté (figure I-10), l'énergie dipolaire s'écrit :

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot V \cdot M^2 \cdot (N_a \cdot \sin^2 \theta + N_c \cdot \cos^2 \theta) \quad (\text{Eq. 9})$$

où  $V$  est le volume de l'objet,  $N_a$  et  $N_c$  (avec  $2N_a + N_c = 1$ ) sont les facteurs démagnétisants respectivement parallèle et perpendiculaire au grand axe de l'ellipsoïde, et  $\theta$  est l'angle entre l'aimantation et le grand axe. Plus l'ellipsoïde est long, plus le facteur  $N_c$  tend vers 0 tandis que le facteur  $N_a$  tend vers 0,5.

L'énergie dipolaire est donc minimale pour  $\sin(2\theta) = 0$ , c'est-à-dire lorsque l'aimantation est suivant le grand axe de l'objet ( $\theta = 0$ ). Le grand axe de l'ellipsoïde joue ainsi un rôle de direction de facile aimantation.

L'anisotropie de forme est la source principale d'anisotropie dont bénéficient les aimants industriels AlNiCo. Ils sont en effet constitués d'aiguilles de FeCo enchâssées dans une matrice non magnétique AlNi. L'anisotropie de forme étant moins dépendante de la température que l'anisotropie magnétocristalline, ils présentent une bonne stabilité thermique (jusqu'à 500°C).

#### I.3.4 - Les nanobatonnets de cobalt : une alternative aux terres rares

Pouvant bénéficier à la fois des anisotropies de forme et magnétocristalline, les nanobatonnets de cobalt ont fait l'objet d'intenses recherches, dans notre équipe [30], [31], [32], [33] mais également à l'international [34], [35], [36].

Pour que ces batonnets puissent vraiment représenter une alternative aux terres rares, les batonnets doivent être (Figure I-11):

- De taille inférieure au rayon critique afin de présenter une configuration monodomaine.
- monocristallin de structure hcp, afin de bénéficier de l'anisotropie magnétocristalline,
- avoir leur grand axe parallèle à l'axe c de la structure cristalline

En effet les deux sources d'anisotropie s'additionnent alors et permettent d'atteindre un champ d'anisotropie important.

$$H_A = H_D + H_{mc} \text{ (Eq. 10)}$$

Considérons une nanoparticule de cobalt hcp, de forme ellipsoïdale et de longueur infinie, le champ d'anisotropie à température ambiante atteint :

$$\mu_0 H_A = \mu_0 (H_D + H_{mc}) = \mu_0 \left( 2\pi M_s + \frac{K_1}{2\pi M_s} \right) = 0,89 + 0,73 = 1,62 \text{ T}$$

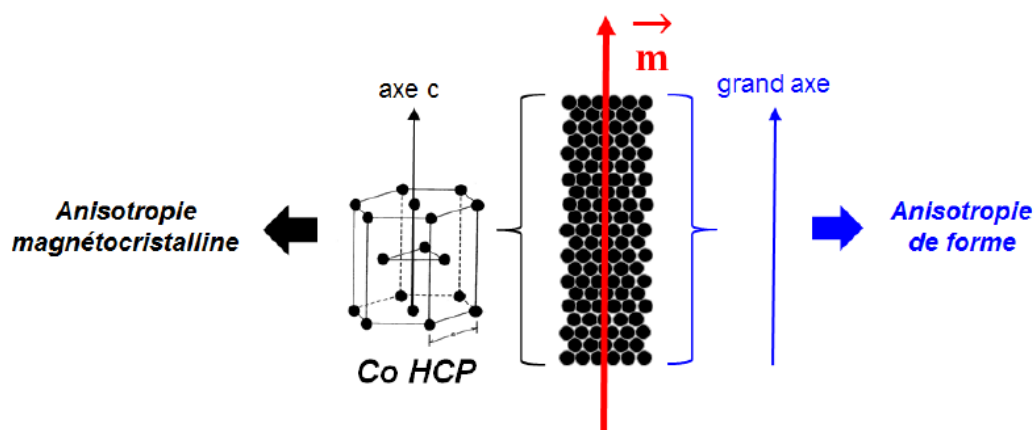


Figure I-11 : Représentation schématique d'un bâtonnet de cobalt monocristallin présentant un grand axe parallèle à l'axe c de la structure hcp. Le vecteur  $m$  représente l'aimantation, tous les moments étant parallèles dans cette particule monodomaine.

Si l'on s'attend à des champs coercitifs expérimentalement mesurés inférieurs au champ d'anisotropie, d'après le paradoxe de Brown [37], les valeurs peuvent varier drastiquement en fonction de la taille et de la forme des nano-bâtonnets [38]. Les simulations micromagnétiques peuvent fournir des directives utiles pour améliorer les propriétés des objets individuels.

### I.3.5 - Optimisation des propriétés magnétiques des particules individuelles de Co

La section suivante est une compilation des résultats de simulations micromagnétiques réalisées par F. Ott et al. sur des nanobâtonnets de Co. Les paramètres du cobalt massif hcp ont été utilisés (aimantation à saturation  $M_S = 1400$  kA/m, constante d'échange  $A = 2.8 \times 10^{-11}$  J.m<sup>-1</sup>, anisotropie magnétocristalline  $K_1 = 4.1 \times 10^5$  J.m<sup>-3</sup>).

#### I.3.5.1 - Effet de la forme des particules sur le champ coercitif

Différents protocoles expérimentaux que nous détaillerons au paragraphe I.4 (électrodéposition, voie polyol, organométallique) ou conditions expérimentales (vitesse de chauffage, pH, nature de l'agent réducteur et les tensioactifs) peuvent conduire à différentes tailles et formes de nanoparticules anisotropes de Co.

F. Ott et al. ont étudié [39] l'influence de la forme exacte des nano-objets magnétiques sur le champ coercitif, en distinguant entre les ellipsoïdes, les cylindres à bouts évasés, plats ou arrondis (figure I-12).

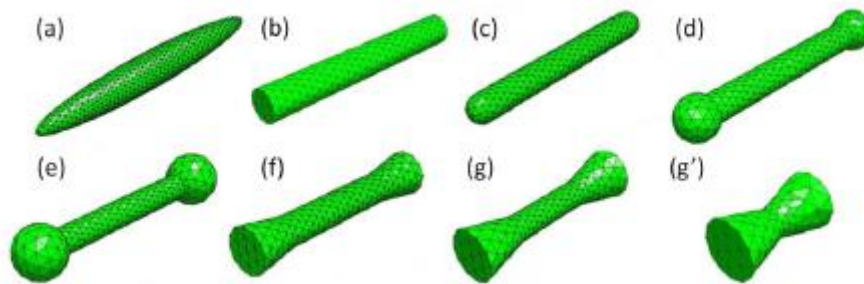


Figure I-12 : Différents types de modèles de particules et les maillages correspondants. (a) Ellipsoïdes, (b) cylindres, (c) cylindres arrondis, (d) haltères à petites extrémités sphériques (haltère 1), (e) haltères à grandes extrémités sphériques (haltère 2), avec des extrémités sphériques plus grandes (haltère 2), (f) cylindres avec des petites extrémités coniques (diabolo 1), (g) cylindres avec des extrémités coniques plus grandes (diabolo 2), et (g') petits diabolos. Extrait de [39].

Les simulations micromagnétiques ont été réalisées en gardant une longueur constante de  $L = 100$  nm et en faisant varier le diamètre  $D$  des objets entre 5 et 28 nm [39]. Le rapport d'aspect ( $AR$ ) a été défini comme suit :

$$AR = \frac{L}{D} \quad (Eq. 11)$$

Le champ externe a été appliqué à  $5,7^\circ$  par rapport à l'axe de facile aimantation de l'objet. L'anisotropie magnétocristalline a été négligée ( $K_1 = 0$ ) pour observer uniquement l'effet de l'anisotropie de forme. L'évolution du champ coercitif en fonction du rapport d'aspect de ces objets est résumée dans la figure I-13.

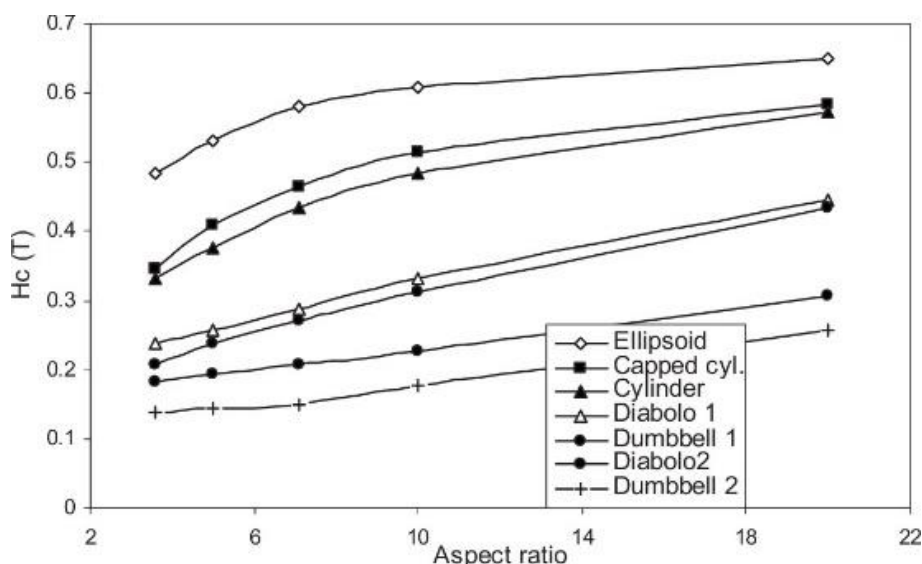


Figure I-13 : Variation de la coercivité des particules anisotropes de Co en fonction de leur rapport d'aspect pour différentes formes d'objets. Le champ magnétique est appliqué à un angle de  $5,7^\circ$  par rapport à l'axe longitudinal de l'objet. Extrait de [39].

Quelle que soit la forme, le champ coercitif augmente avec le rapport d'aspect, en raison du renforcement de l'anisotropie de la forme. Cependant, au-delà d'un rapport d'aspect de 10, la valeur du champ coercitif tend à saturer.

Le contrôle de la forme est primordial pour augmenter la coercivité. Des différences significatives sont en effet observées entre les particules ellipsoïdales et les cylindres. Le champ coercitif est réduit d'environ 20% dès que la forme s'écarte de la forme ellipsoïdale parfaite en raison d'un champ de démagnétisation inhomogène.

#### I.3.5.2 - Effet du diamètre moyen et du rapport d'aspect d'un bâtonnet de cobalt

Dans cette étude, les longueurs et les diamètres ont été modifiés et l'anisotropie magnétocristalline du Co a été utilisée. La figure I-14 résume les résultats rapportés.

Comme observé précédemment, le champ coercitif augmente avec le rapport d'aspect variant de 1 à 8. Au-delà ( $AR > 10$ ), il n'y a pas de gain significatif de  $H_c$ . La réduction du diamètre des bâtonnets permet de se rapprocher de la limite prédite par le modèle de retournement cohérent de l'aimantation de Stoner-Wohlfarth sans toutefois l'atteindre.

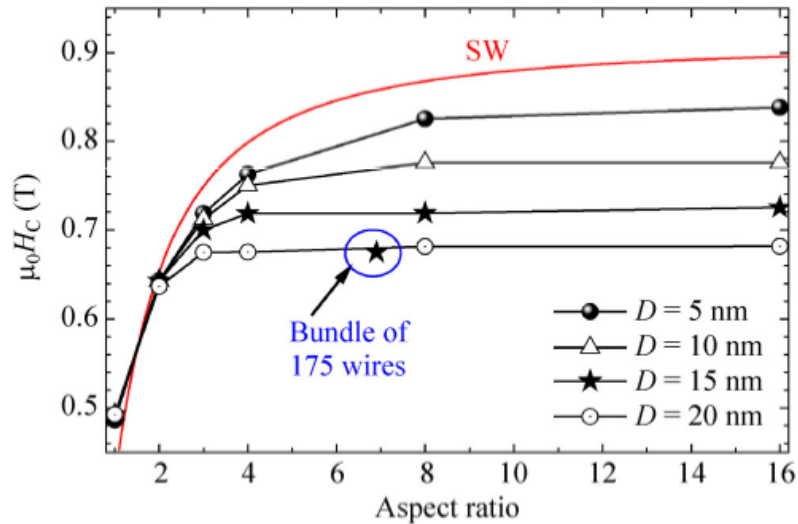


Figure I-14 : Valeurs de coercivité de cylindres de Co de différents diamètres  $D$  en fonction de leur rapport d'aspect. Le champ externe a été appliqué à  $22^\circ$  par rapport à l'axe du cylindre. La prédiction du modèle de Stoner-Wohlfarth (SW) est représentée par une ligne continue rouge. Extrait de [35].

### I.3.5.3 - Origine de la réduction du champ coercitif suivant le modèle de Stoner-Wohlfarth.

Le modèle de Stoner-Wohlfarth est souvent utilisé pour décrire les processus d'inversion dans les nanoparticules magnétiques. Strictement parlant, le modèle de Stoner-Wohlfarth (SW) ne doit être appliqué que lorsque la rotation de l'aimantation dans la nanoparticule est cohérente, c'est-à-dire uniquement dans les particules ellipsoïdales avec un champ démagnétisant homogène. Un tel comportement SW est néanmoins attendu pour des particules dont la taille est inférieure à un rayon cohérent défini comme suit :

$$R_{coh,sphère} = \sqrt{24}l_{ex} \text{ (Eq. 12)}$$

$$R_{coh,cylindre} = 3.64 \times l_{ex} \text{ (Eq. 13)}$$

Dans le cas du cobalt, ce rayon cohérent peut être calculé comme étant  $R_{coh,cylindre} = 7,5$  nm. Les bâtonnets de diamètre 5 nm considérés dans la simulation précédente auraient donc dû pouvoir être décrits par ce modèle.

Pour comprendre l'origine de la réduction du champ coercitif des simulations micromagnétiques résolues en temps ont été réalisées pour un bâtonnet isolé présentant un diamètre inférieur ( $D = 5$  nm) et supérieur ( $D = 20$  nm) à  $2R_{coh,cylindre}$  [38].

Quel que soit le diamètre du nanobâtonnet, le renversement de l'aimantation est toujours initié aux extrémités, qui jouent le rôle de point de nucléation, puis se propage à l'ensemble du bâtonnet par déplacement de parois (Figure I-15).

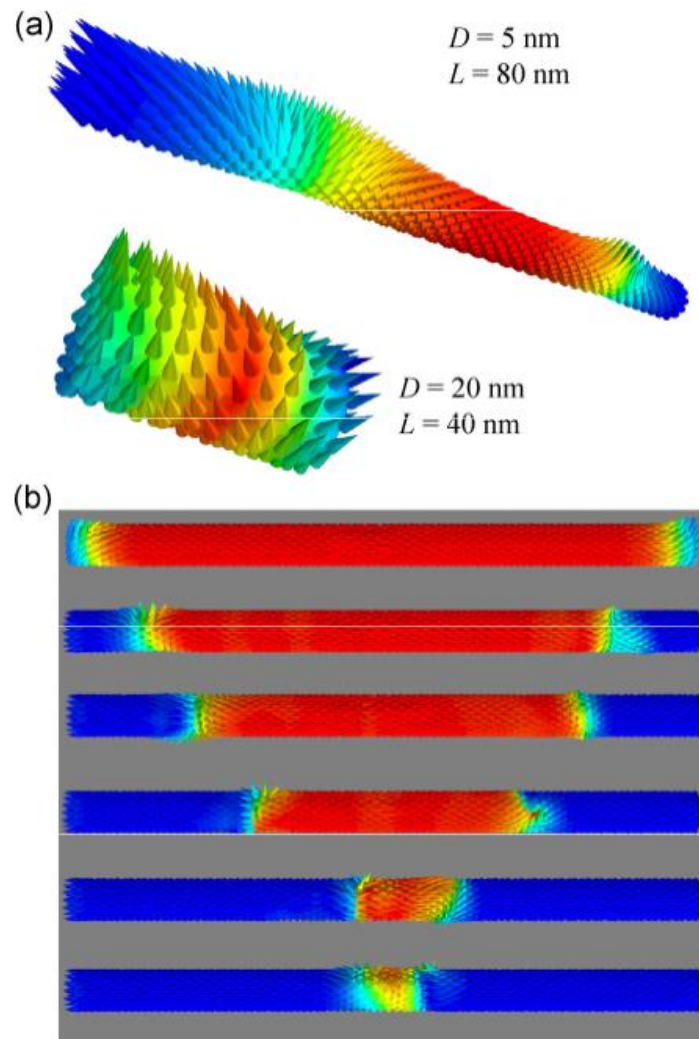


Figure I-15 : (a) États magnétiques observés lors du retournement de l'aimantation dans des bâtonnets de Co présentant différents diamètres et rapports d'aspect. La variation de couleur correspond à la composante de l'aimantation le long de l'axe du bâtonnet. Le champ externe est appliqué avec un angle  $\psi = 5^\circ$  par rapport à l'axe du cylindre. (b) Snapshots du retournement dynamique de l'aimantation dans un cylindre de Co avec  $D = 20 \text{ nm}$  et  $L = 16D$ . Extrait de [38].

### I.3.6 - Conclusions sur les nanobâtonnets de Co optimisés.

Grâce à l'addition de deux sources d'anisotropie, les bâtonnets de Cobalt s'avèrent des solutions alternatives pertinentes aux composés à base de terre rare. Les simulations micromagnétiques, réalisées par notre collaborateur Frédéric Ott permettent de fournir des directives générales claires pour obtenir des nanobâtonnets présentant des champs coercitifs élevés :

- le diamètre doit être aussi petit que possible.
- le rapport d'aspect n'a pas besoin d'excéder 10.
- les extrémités doivent être aussi arrondies que possible pour prévenir l'apparition de point de nucléation du retournement de l'aimantation.

## I.4 - Aimant nanostructuré : assemblage de bâtonnets de cobalt

Les paragraphes précédents nous ont permis de définir un cahier des charges pour obtenir des bâtonnets présentant des propriétés magnétiques optimisées. L'assemblage de bâtonnets doit cependant lui aussi répondre à un cahier des charges afin de bénéficier pleinement des propriétés individuelles des objets.

### I.4.1 - Influence du degré d'alignement

Lorsqu'on considère des assemblages de nanobâtonnet, l'alignement des fils est l'un des paramètres clé.<sup>41</sup> Les assemblages de nanobâtonnet orientés de manière aléatoire ou alignés conduisent à des cycles d'aimantation et donc à des performances magnétiques très différentes (Figure I-16).

Dans le cas d'un assemblage aléatoire, on obtient un matériau isotrope avec des propriétés moyennes (courbe noire). Dans le cas de bâtonnets alignés, les propriétés du matériau sont fortement améliorées ( $H_c$  et  $M_r$ ) suivant la direction de l'alignement des fils (courbe bleue). Dans la direction perpendiculaire à l'alignement, les propriétés sont assez faibles (courbe rouge). Ceci correspond typiquement aux propriétés d'un aimant anisotrope tel que l'AlNiCo.

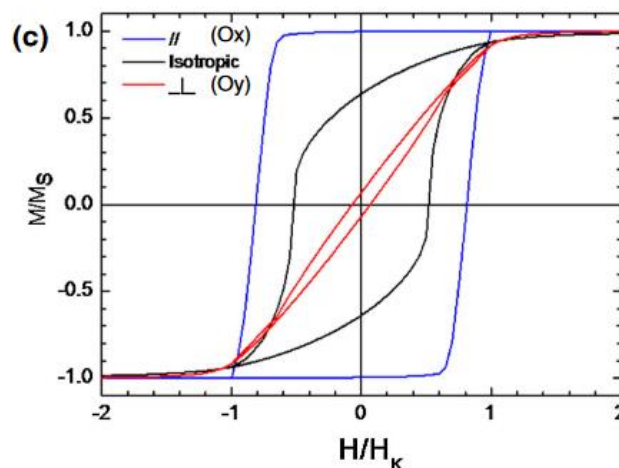


Figure I-16 : Cycle d'hystérésis calculées dans le plan d'un échantillon isotrope (noir) et d'un échantillon aligné (axe facile bleu, axe dur rouge). Extrait de [40].

### I.4.2 - Influence de la fraction magnétique

Des calculs micromagnétiques ont été effectués sur une assemblée dense de nanobâtonnets, de Co ou Fe [24]. La figure I-17 montre la variation du produit énergétique des nanobâtonnets en fonction de la fraction volumique magnétique (packing fraction).

Dans le cas de bâtonnets de fer, qui présente une anisotropie faible, un optimum du produit énergétique maximal  $(BH)_{\max}$  est obtenu pour une fraction magnétique de 70%. L'augmentation de la fraction magnétique conduit à une augmentation de l'induction rémanente  $B_r$  du matériau résultant. Cependant, les interactions dipolaires tendent à diminuer  $H_c$ . Or un champ coercitif minimal est nécessaire pour bénéficier pleinement de l'induction rémanente, sans quoi le  $(BH)_{\max}$  devient limité par la coercivité.

Dans le cas du Co, une fraction magnétique élevée n'est pas préjudiciable grâce à la forte anisotropie. Le  $(BH)_{\max}$  augmente donc de manière continue avec la fraction magnétique et n'est jamais limité par la coercivité.

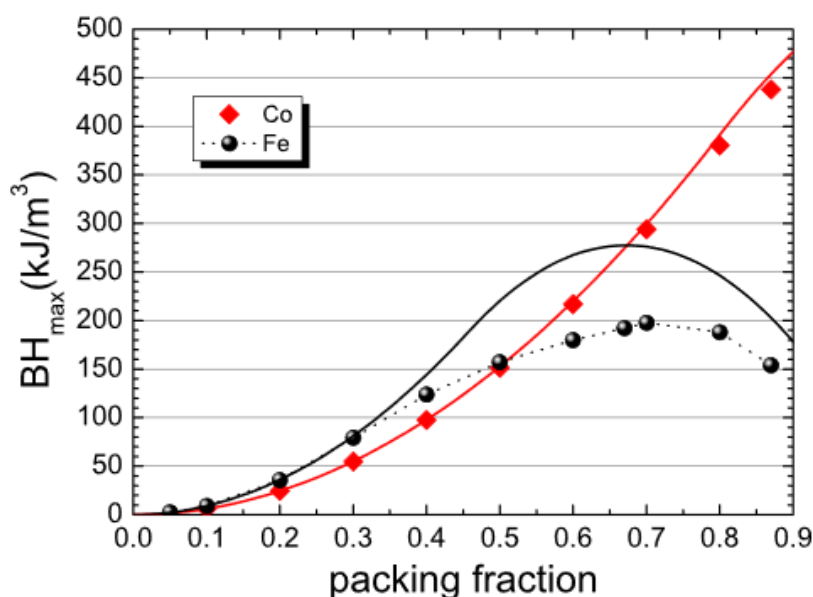


Figure I-17 : Produit énergétique  $(BH)_{\max}$  en fonction de la fraction d'emballage pour les nanobâtonnets de cobalt (diamants rouges) et de fer (cercles noirs). Les lignes continues montrent les calculs dans l'hypothèse de cycle carrées. Extrait de [24].

#### I.4.3 - Résultats expérimentaux : aimants macroscopiques

Des premiers résultats ont été obtenus sur l'élaboration d'aimants permanents à partir de l'assemblage de bâtonnets de cobalt en 2016 par Evangelia Anagnostopoulou, alors doctorante dans l'équipe [30].

Les NRs de Co synthétisés par voie chimique (Figure I-18a) ont pu être alignés sous un champ magnétique externe, formant, après évaporation du solvant, des plaquettes centimétriques (figure I-18b). Bien qu'aucun polymère n'ait été ajouté aux NBs de Co, les plaquettes obtenues présentent une tenue mécanique remarquable, dues à une forte interaction de Van der Waals entre les NBs de Co.

Des aiguilles microscopiques, de dimensions submillimétriques (épaisseur et largeur  $\sim 100\mu\text{m}$ ), peuvent être séparées de ces wafers (Figure I-18c). Elles présentent des surfaces lisses, sans fissure (Figure I-18d), et consistent en des assemblées denses de NBs alignés le long de la direction du champ (Figure I-18e).



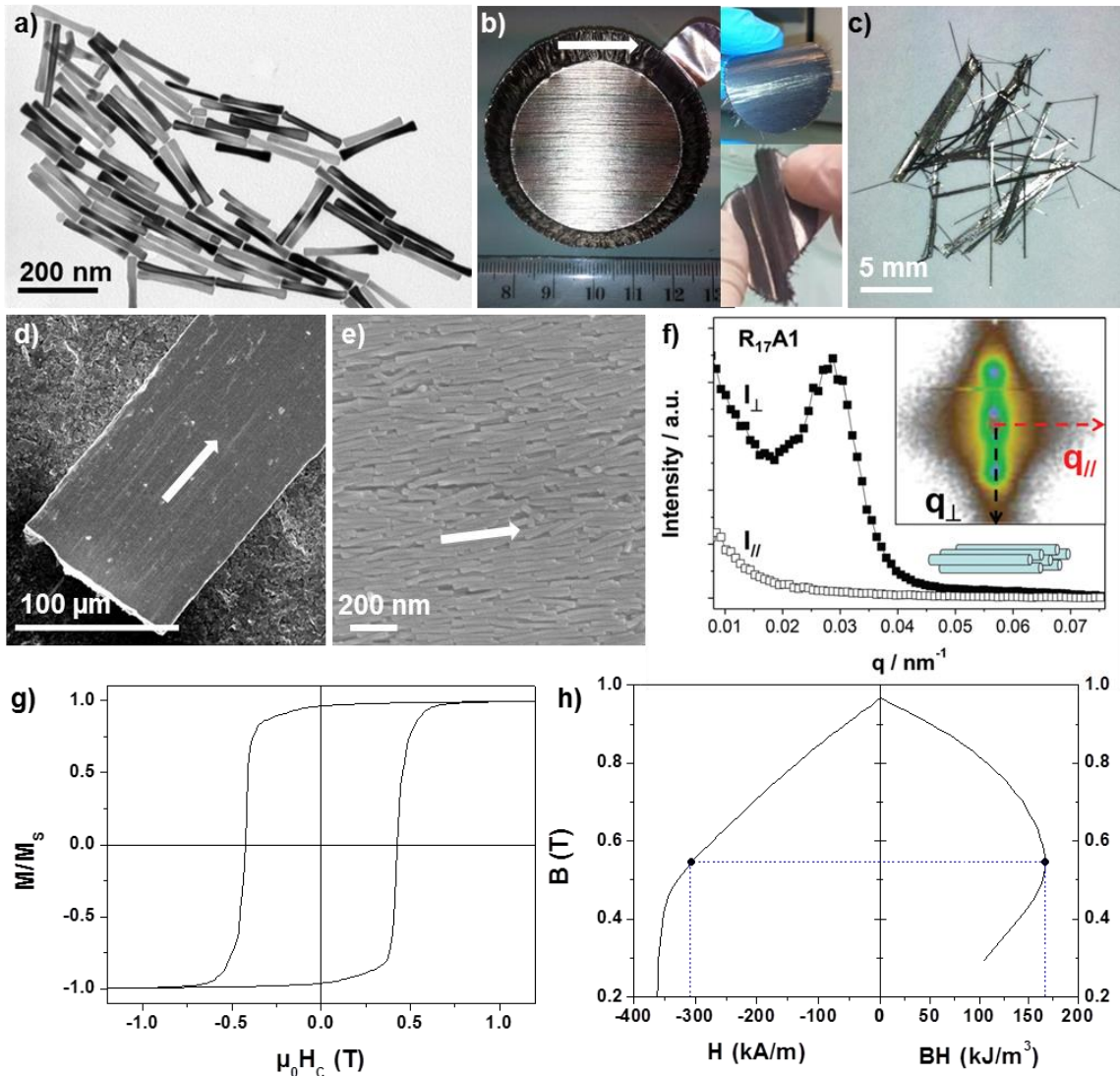


Figure I-18 : a) Image MET de NBs de cobalt synthétisé par voie polyol. Images b) des plaquettes centimétriques obtenues après évaporation contrôlée d'une suspension de NBs de cobalt dans un moule d'aluminium sous un champ externe de 1T. Insert : plaquette de NBs de Co sortie du moule qui présente une grande flexibilité. c) Aiguille magnétique extraite de b. d-e) Images MEB des aiguilles micrométriques révélant l'alignement des bâtonnets de cobalt. f) Profil de diffusion à petits angles de neutrons (SANS) observe pour les assemblées de Co, perpendiculairement (carré noir) et parallèlement (carré blanc) à l'alignement. Insert: Image SANS 2D correspondante; g) Cycle d'aimantation à 300K, présentant un squareness (SQ) de 0.86. h) Deuxième quadrant du cycle d'induction et le produit énergétique (BH) correspondant. Points bleus : point de fonctionnement optimisé correspondant à un  $(BH)_{max}$  de  $160 \text{ kJ.m}^{-3}$ . Flèches blanches en b), d) et e) représentent la direction d'application du champ magnétique externe.

L'évaluation de la fraction volumique magnétique, par mesures couplées ATG et VSM, a permis de calculer le cycle d'induction des mesures d'aimantation (VSM, Figure I-18g) et donc de déterminer le produit énergétique de ces alignements nanostructurés (Figure I-18h).

Des  $(BH)_{\max}$  allant de 120 à 165  $\text{kJ.m}^{-3}$ , en parfait accord avec les simulations micromagnétiques, ont été obtenus grâce à :

- un très bon alignement des NBs, caractérisé par un signal de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) très anisotrope (Figure I-18f) et par un cycle d'aimantation présentant un facteur de rectangularité (SQ) très élevé. (Figure I-18g).

- une fraction volumique magnétique élevée ( $V_M = 0,4 - 0,55$ )

Des premiers aimants macroscopiques à base de NBs de Co ont été préparés en collaboration avec S. Ener et O. Gutfleisch (Université technique de Darmstadt [31]), par compaction d'alignements préformés. Là encore, la densification a été réalisée en l'absence de toute matrice polymère afin d'éviter une dilution du volume magnétique. Des images de différents aimants obtenus par compaction sont présentées à la figure I-19a. Malgré l'absence de matrice, les matériaux conservent une très bonne tenue mécanique, permettant d'être manipulés aisément. Les mesures de fraction volumique et de densité des aimants obtenus sont cohérentes avec une microstructure compacte sans porosité interne.

Les mesures magnétiques, la diffusion SANS et la diffraction des rayons X ont permis de caractériser l'alignement des nanobâtonnets dans les matériaux consolidés. Parmi les différentes conditions de pression et de température appliquées, la compaction à froid sous 1 GPa permet d'atteindre une fraction volumique élevée et de préserver la qualité de l'alignement. La compaction à chaud et le frittage flash (SPS) conduisent quant à elles à la coalescence des bâtonnets et donc à des propriétés magnétiques moindres, par la perte de la contribution d'anisotropie de forme. Les aimants obtenus présentent des produits énergétiques de 65  $\text{kJ.m}^{-3}$  (figure I-19b) qui peuvent combler le fossé entre les hexaferrites et les aimants à base de terres rares.

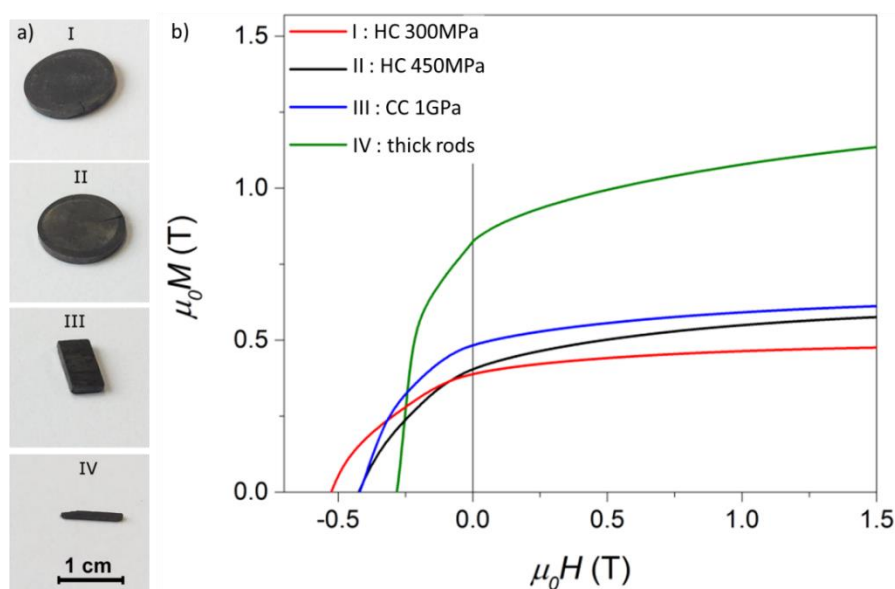


Figure I-19 : a) Images d'aimants nanostructures obtenus par consolidation de NBs de cobalt préalignés. Des NBs "fins" présentant un diamètre moyen de 10.9 nm ont été compactés à 300 MPa, 180°C (I) ; 450 MPa, 180°C (II) et 1GPa, température ambiante (III). De plus gros bâtonnets (diamètre moyen de 28.3 nm) ont été compactés à 450 MPa, 180°C (IV). b) Les courbes de désaimantation correspondantes, mesurées à température ambiante. HC = compaction à chaud, CC = compaction à froid.

## I.5 - Conclusions

Les nanobâtonnets de cobalt, qui combinent deux sources d'anisotropie, sont d'excellents candidats pour les applications d'aimants permanents.

Comme l'ont montré les simulations micromagnétiques et les premiers résultats expérimentaux, le défi pour la réalisation d'un aimant permanent performant à base de Co consiste à aligner ces NBs en assemblages parallèles denses.

Pour bénéficier pleinement de  $(BH)_{\max}$  élevé, un champ coercitif important est nécessaire. Pour ce faire, des efforts importants doivent être consacrés à l'optimisation des propriétés des Co NBs en ajustant leur taille et leur forme :

- les extrémités élargies doivent être strictement évitées tandis que les petits diamètres et les rapports d'aspect intermédiaires ( $AR \sim 5-8$ ) doivent être optimisés.

En considérant une fraction magnétique réaliste ( $0.6 < p < 0.7$ ), un bon alignement (angle de désalignement  $< 5^\circ$ ) et une coercivité intrinsèque élevée des NBs ( $\mu_0 H_C > 0.7T$ ), on pourrait obtenir des produits énergétiques de l'ordre de  $(BH)_{\max} \sim 200 \text{ kJ.m}^{-3}$ , soit bien au-dessus des aimants à base d'AlNiCo et de ferrites.

---

# Bibliographie

---

- [1] E. Du trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I-FONDEMENTS*, EDP Science. Grenoble: Ouvrage Grenoble Science, 2000.
- [2] L. H. Lewis et F. Jiménez-Villacorta, « Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, n° S1, p. 2-20, janv. 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1278-2.
- [3] W. Ostertag et K. L. Strnat, « Rare earth cobalt compounds with the  $A_2 B_{17}$  structure », *Acta Crystallogr.*, vol. 21, n° 4, p. 560-565, oct. 1966, doi: 10.1107/S0365110X66003451.
- [4] K. Strnat, G. Hoffer, W. Ostertag, et J. C. Olson, « Ferrimagnetism of the Rare-Earth-Cobalt Intermetallic Compounds  $R_2 Co_{17}$  », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 1252-1253, mars 1966, doi: 10.1063/1.1708420.
- [5] M. G. Benz et D. L. Martin, « Initial Observations: Cobalt-Mischmetal-Samarium Permanent Magnet Alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 42, n° 4, p. 1534-1535, mars 1971, doi: 10.1063/1.1660327.
- [6] K. J. Strnat, « Modern permanent magnets for applications in electro-technology », *Proc. IEEE*, vol. 78, n° 6, p. 923-946, juin 1990, doi: 10.1109/5.56908.
- [7] M. J. Kramer, R. W. McCallum, I. A. Anderson, et S. Constantinides, « Prospects for Non-Rare Earth Permanent Magnets for Traction Motors and Generators », *JOM*, vol. 64, n° 7, p. 752-763, juill. 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0351-z.
- [8] N. C. Koon, C. M. Williams, et B. N. Das, « Abstract: A new class of melt quenched amorphous magnetic alloys », *J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 3, p. 2535-2535, mars 1981, doi: 10.1063/1.328993.
- [9] M. Sagawa, W. Yamagishi, et Z. Henmi, « Temperature-sensitive Nd-Co compounds produced by powder metallurgy », *J. Appl. Phys.*, vol. 52, n° 3, p. 2520-2522, mars 1981, doi: 10.1063/1.328988.
- [10] J.-M. Le Breton, L. Lechevallier, P. Tenaud, et A. Morel, « Aimants permanents - Matériaux et propriétés », *Convers. Lénergie Électr.*, mai 2009, doi: 10.51257/a-v2-d2100.
- [11] J. M. D. Coey, « Hard Magnetic Materials: A Perspective », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, n° 12, p. 4671-4681, déc. 2011, doi: 10.1109/TMAG.2011.2166975.
- [12] R. W. McCallum, L. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, et I. E. Anderson, « Practical Aspects of Modern and Future Permanent Magnets », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 44, n° 1, p. 451-477, juill. 2014, doi: 10.1146/annurev-matsci-070813-113457.
- [13] Y. Wang, J. Ewing, et D. P. Arnold, « Ultra-Thick Electroplated CoPt Magnets for MEMS », *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 28, n° 2, p. 311-320, avr. 2019, doi: 10.1109/JMEMS.2018.2888846.
- [14] 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, n° 3, p. 498-507, juin 2016, doi: 10.1109/JMEMS.2016.2540627.
- [15] 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, nov. 2014, doi: 10.1016/j.sna.2014.08.008.
- [16] 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, n° 6, p. 590-594, mars 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.09.028.

- [17] M. Kustov *et al.*, « Magnetic characterization of micropatterned Nd–Fe–B hard magnetic films using scanning Hall probe microscopy », *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 6, p. 063914, sept. 2010, doi: 10.1063/1.3486513.
- [18] F. Dumas-Bouchiat *et al.*, « Thermomagnetically patterned micromagnets », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 10, p. 102511, mars 2010, doi: 10.1063/1.3341190.
- [19] F. O. Keller, R. Haettel, T. Devillers, et N. M. Dempsey, « Batch Fabrication of 50  $\mu\text{m}$ -Thick Anisotropic Nd–Fe–B Micro-Magnets », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 58, n° 2, p. 1-5, févr. 2022, doi: 10.1109/TMAG.2021.3101911.
- [20] G. Nanni, S. Petroni, D. Fragouli, M. Amato, M. De Vittorio, et A. Athanassiou, « Microfabrication of magnetically actuated PDMS–Iron composite membranes », *Microelectron. Eng.*, vol. 98, p. 607-609, oct. 2012, doi: 10.1016/j.mee.2012.05.052.
- [21] V. Iacovacci *et al.*, « Polydimethylsiloxane films doped with NdFeB powder: magnetic characterization and potential applications in biomedical engineering and microrobotics », *Biomed. Microdevices*, vol. 17, n° 6, p. 112, déc. 2015, doi: 10.1007/s10544-015-0024-0.
- [22] H. Li, T. J. Flynn, J. C. Nation, J. Kershaw, L. Scott Stephens, et C. A. Trinkle, « Photopatternable NdFeB polymer micromagnets for microfluidics and microrobotics applications », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, n° 6, p. 065002, juin 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/6/065002.
- [23] B. Pawlowski et J. Töpfer, « Permanent magnetic NdFeB thick films », *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 4, p. 1321-1324, févr. 2004, doi: 10.1023/B:JMSE.0000013891.38980.1c.
- [24] I. Panagiotopoulos *et al.*, « Packing fraction dependence of the coercivity and the energy product in nanowire based permanent magnets », *J. Appl. Phys.*, vol. 114, n° 14, p. 143902, oct. 2013, doi: 10.1063/1.4824381.
- [25] 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, juill. 2013, doi: 10.1088/0960-1317/23/7/075027.
- [26] 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, août 2016, doi: 10.1109/JMEMS.2016.2574958.
- [27] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press: Cambridge, 2010.
- [28] W. F. Brown, « The Fundamental Theorem of Fine-Ferromagnetic-Particle Theory », *J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 2, p. 993-994, févr. 1968, doi: 10.1063/1.1656363.
- [29] S. Sun, « Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 4, p. 393-403, févr. 2006, doi: 10.1002/adma.200501464.
- [30] E. Anagnostopoulou, « A new route for rare-earth free permanent magnets : synthesis, structural and magnetic characterizations of dense assemblies of anisotropic nanoparticles », Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse), 2016.
- [31] 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, févr. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.12.009.
- [32] G. Viau *et al.*, « Highly crystalline cobalt nanowires with high coercivity prepared by soft chemistry », *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, n° 4, p. 663-666, avr. 2009, doi: 10.1002/pssa.200881260.
- [33] N. Liakakos *et al.*, « Oriented Metallic Nano-Objects on Crystalline Surfaces by Solution Epitaxial Growth », *ACS Nano*, vol. 9, n° 10, p. 9665-9677, oct. 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b04524.

- [34] M. Vázquez et L. G. Vivas, « Magnetization reversal in Co-base nanowire arrays: Magnetization reversal in Co-base nanowire arrays », *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, n° 10, p. 2368-2381, oct. 2011, doi: 10.1002/pssb.201147092.
- [35] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, et J.-L. Duvail, « Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires », *Eur. Phys. J. B*, vol. 20, n° 1, p. 35-54, mars 2001, doi: 10.1007/s100510170283.
- [36] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, et J. P. Liu, « High Energy Product Developed from Cobalt Nanowires », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, p. 5345, juin 2014, doi: 10.1038/srep05345.
- [37] B. Balasubramanian, P. Mukherjee, R. Skomski, P. Manchanda, B. Das, et D. J. Sellmyer, « Magnetic nanostructuring and overcoming Brown's paradox to realize extraordinary high-temperature energy products », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, p. 6265, sept. 2014, doi: 10.1038/srep06265.
- [38] M. Pousthomis *et al.*, « Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios », *Nano Res.*, vol. 8, n° 7, p. 2231-2241, juill. 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0734-x.
- [39] 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, janv. 2009, doi: 10.1063/1.3055806.
- [40] W. Fang *et al.*, « Optimization of the magnetic properties of aligned Co nanowires/polymer composites for the fabrication of permanent magnets », *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, n° 2, p. 2265, févr. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2265-x.

---

# Table des matières

---

## Chapitre II : Synthèse de nanobâtonnets de cobalt

<b>II.1 - État de l'art</b> .....	27
<i>II.1.1 - Généralités</i> .....	27
<i>II.1.2 - Synthèses dans des matrices</i> .....	28
<i>II.1.3 - Synthèses sans template</i> .....	29
II.1.3.1 - Rôle des différents réactifs.....	30
II.1.3.2 - Mécanisme classique de nucléation-croissance .....	31
II.1.3.3 - Synthèse organométallique .....	32
II.1.3.4 - Synthèse à l'aide de polyols.....	32
<i>II.1.4 - Conclusion sur l'état de l'art</i> .....	39
<b>II.2 - Suivi de la synthèse des NBs de Co par voie polyol</b> .....	40
<i>II.2.1 - Suivi in-situ de la production d'hydrogène</i> .....	40
<i>II.2.2 - Contrôle de l'étape de nucléation</i> .....	43
II.2.2.1 - Effet de l'agent nucléant .....	43
II.2.2.2 - Effet de la température .....	46
II.2.2.3 - Effet de la rampe de température .....	48
II.2.2.4 - Effet d'un précurseur bimétallique Co-Ru.....	49
<i>II.2.3 - Influence de la basicité du milieu – suivi au cours de la réaction</i> .....	53
II.2.3.1 - Etape préliminaire de dissolution de la soude.....	54
II.2.3.2 - Evolution de la basicité au cours de la réaction .....	56
<i>II.2.4 - Evolution vers une synthèse solvothermale</i> .....	57
<i>II.2.5 - Conclusion sur la synthèse de NBs de Co.</i> .....	59
<b>II.3 - Optimisation des conditions de lavage des NBs – vers des fractions volumiques élevées</b> ....	59
<i>II.3.1 - Procédure de lavage</i> .....	59
II.3.1.1 - Détermination des fractions volumiques.....	60
II.3.1.2 - Influence de la surface spécifique sur les teneurs obtenues .....	64
<i>II.3.2 - Elaboration d'assemblées denses de NBs de cobalt</i> .....	65
II.3.2.1 - Alignement sous champ .....	65
II.3.2.2 - Caractérisations .....	67
II.3.2.3 - Détermination des (BH)max .....	70
<b>II.4 - Conclusion</b> .....	70
Bibliographie.....	71

## Chapitre II : Synthèse de nanobâtonnets de cobalt

Nous avons vu au chapitre précédent l'intérêt que présentent les nanobâtonnets (NBs) de cobalt pour l'élaboration d'aimants permanents. Dans ce chapitre nous présenterons un rapide état de l'art des voies de synthèses de ces particules pour nous focaliser sur la synthèse en milieu polyol étudiée depuis plusieurs années au laboratoire. Nous présenterons les suivis in-situ mis en place au cours de cette thèse pour mieux contrôler les paramètres clés de cette synthèse. Ensuite nous présenterons l'optimisation des étapes de purification post-synthèse, essentielles pour obtenir une fraction magnétique volumique importante et enfin comparerons les propriétés d'assemblages obtenus avec trois types de NBs présentant des diamètres différents.

### II.1 - État de l'art

#### II.1.1 - Généralités

Les voies d'accès aux nanomatériaux se résument en deux approches (figure II-1). L'approche descendante consiste à réduire la taille du matériau via des procédés physiques comme le broyage ou l'ablation laser. La mise à œuvre de ces techniques est simple mais le contrôle de la forme et de la distribution en taille des particules est grossier. De plus, Il est compliqué de tendre vers des tailles inférieures à 10 nm.

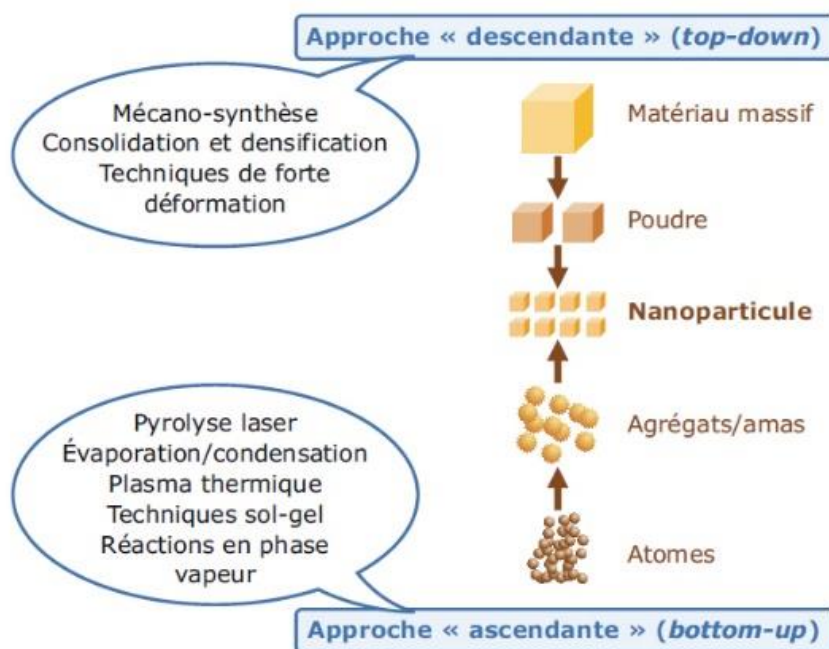


Figure II-1 : Voies d'accès aux nanomatériaux. Source : INRS.

Les approches de synthèse ascendantes sont basées sur l'utilisation de précurseurs moléculaires (par exemple, des ions métalliques ou des complexes organo-métalliques) qui produisent, par une réaction chimique, des atomes ou des agrégats puis finalement des nanoparticules métalliques après une étape de croissance.



Ces techniques permettent la synthèse d'une grande variété de forme de particules et sont classées en deux catégories suivant la nature du milieu de réaction : (i) les réactions en phase vapeur ; (ii) les réactions en phase liquide sur lesquelles nous nous focaliserons.

Les avancées récentes des synthèses en phase liquide permettent d'accéder à un contrôle de la forme, de la taille et de la cristallinité des particules en jouant sur les différents paramètres réactionnels (température, concentration, précurseurs, ligands de surface...). La production de particules anisotropes reste cependant un défi, en particulier avec les métaux qui présentent une tension de surface élevée favorisant les formes isotropes. La croissance anisotrope est rendue possible par l'utilisation d'une matrice (ou template) qui peut être organique, inorganique ou biologique ; ou, en l'absence de matrice rigide, par la présence de ligands dans le milieu de croissance qui se lient sélectivement à certaines faces cristallographiques (figure II-2).

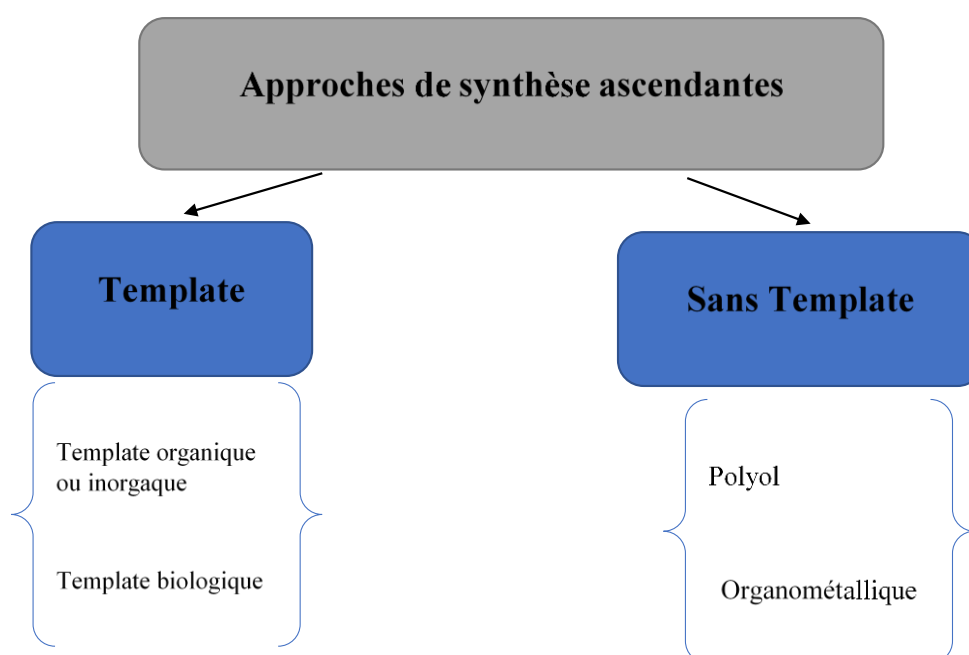


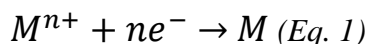
Figure II-2 : Approches ascendantes en phase liquide pour la synthèse de nanoparticules anisotropes de cobalt.

### II.1.2 - Synthèses dans des matrices

De nombreux efforts ont été consacrés à l'utilisation de membranes poreuses pour la croissance dirigée d'assemblages parallèles de nanoparticules anisotropes, les plus courantes étant l'oxyde d'aluminium anodique [1] et les membranes en polycarbonate, obtenues après irradiation d'ions lourds et attaque chimique [2]. Les membranes présentent des pores de taille très uniforme, avec un diamètre de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, et des longueurs comprises entre 10 nm et 10  $\mu\text{m}$ .

La croissance de NBs ou de nanofils métalliques au sein de ces membranes poreuses est principalement effectuée par dépôt électrochimique. Les processus de dépôt électrochimique sont généralement réalisés dans une cellule électrochimique, qui se compose d'une électrode de travail (cathode), où la réduction a lieu, d'une contre-électrode, utilisée pour fermer le circuit électrique, et d'une électrode de référence, avec un potentiel d'électrode stable et référencé.

L'électrodéposition de métaux consiste en en la réduction des ions métalliques de l'électrolyte selon la réaction générale :



Afin d'obtenir la croissance de NBs métalliques au sein des membranes, ces dernières doivent d'abord être modifiées pour devenir électriquement conductrices et permettre ainsi la réduction électrochimique des cations de l'électrolyte. Pour cette raison, une fine couche conductrice, telle que Au, Ag ou Cu [3], est déposée sur les membranes nanoporeuses par électrodéposition potentiostatique[4], galvanostatique [5] ou leur combinaison appelée électrodéposition pulsée[6].

Le diamètre final des nanofils métalliques obtenus par cette méthode est imposé par le diamètre des pores de la membrane, tandis que les autres propriétés, telles que la longueur et, la structure cristalline peuvent être contrôlées par différents paramètres expérimentaux, notamment la densité de courant, le pH de l'électrolyte, le potentiel de l'électrode de travail et le temps de réaction. La synthèse électrochimique de nanofils de Co magnétiques avec une géométrie et une anisotropie magnétique contrôlées a ainsi été rapportée par Vivas et al. [7]. Les nanofils ont été synthétisés dans une membrane d'alumine à l'aide d'un électrolyte aqueux contenant du  $\text{CoSO}_4$  et du  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à température ambiante, sous agitation constante et avec une polarisation de -1V (par rapport à Ag/AgCl). La longueur des fils pouvait varier entre 3 et 30  $\mu\text{m}$  en contrôlant la charge totale qui passait pendant le dépôt et leur structure cristalline modifiée en fonction de l'acidité du bain : texture [100] pour un pH de 3,5 et texture [101] pour un pH de 5,0.

Plusieurs autres groupes ont étudié l'effet des dimensions et de la structure cristalline des nanofils de cobalt sur leurs propriétés magnétiques. Par exemple, Zeng et al [8] ont synthétisé des nanofils polycristallins de cobalt de dimensions variables avec un diamètre ( $d_m$ ) et une longueur moyenne ( $l_m$ ) variant entre  $10 \text{ nm} \leq d_m \leq 20 \text{ nm}$  et  $100 \text{ nm} \leq l_m \leq 1000 \text{ nm}$ . Des mesures magnétiques effectuées suivant la longueur des nanofils ont montré un champ coercitif relativement faible ( $\mu_0 H_c = 260 \text{ mT}$ ) et un rapport  $M_r/M_s$  de 0,. En effet, les nanofils étant polycristallins sans orientation préférentielle de l'axe  $c$ , seule l'anisotropie de forme des fils contribue.

L'importance de l'orientation des cristallites a été démontrée par Henry et al [9], et Ramazani et al[10],[11]. Des valeurs élevées  $\mu_0 H_c = 480 \text{ mT}$  et  $M_r/M_s = 1$  ont été obtenus pour des nanofils de cobalt ( $d_m = 15 \text{ nm}$  et  $l_m = 1 \mu\text{m}$ ) présentant une structure hcp dont l'axe  $c$  est parallèle à leur longueur. Les nanofils combinent ainsi en effet les anisotropies magnétocristallines et de forme.

### II.1.3 - Synthèses sans template

La synthèse de particules métalliques en phase liquide à partir d'une source métallique est assez différente de la technique d'électrodéposition décrite précédemment. Celle-ci fait en effet intervenir un précurseur, qui contient l'atome d'intérêt, qui sera réduit par l'intermédiaire d'un agent réducteur en présence d'agents stabilisants (Eq. 2, Figure II-3).

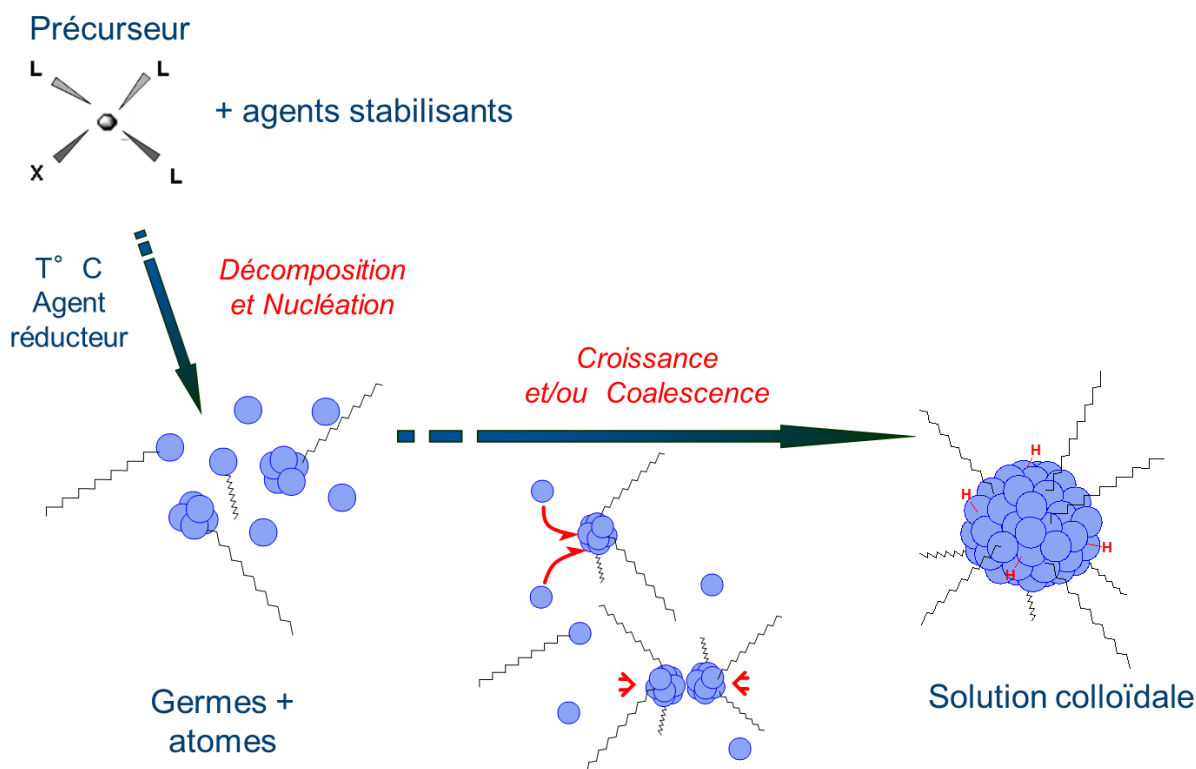
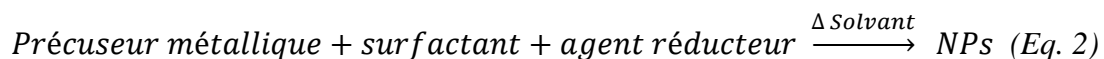


Figure II-3 : Vue schématique des étapes successives de la synthèse de NPs en phases liquides sans matrice.

Après avoir présenté le rôle de chacun des réactifs et le mécanisme classique de nucléation-croissance, nous décrivons brièvement les deux grandes voies de synthèse des NBs de Co, en nous concentrant sur le processus polyol et les paramètres clés associés.

### II.1.3.1 - Rôle des différents réactifs

**Solvant :** Les solvants organiques sont généralement préférés aux solutions aqueuses pour la synthèse des NPs magnétiques, en raison de la propension des métaux ferromagnétiques à s'oxyder dans l'eau. Le solvant assure un mélange homogène des différentes espèces chimiques et servira de milieu de nucléation et de croissance des NPs. La polarité du solvant est généralement adaptée au précurseur métallique utilisé : les solvants apolaires, tels que le toluène, le mésitylène ou les éthers sont typiquement utilisés dans les synthèses organométalliques tandis que les solvants polaires, tels que les polyols, sont souvent préférés avec les complexes inorganiques et les sels métalliques.

**Agent stabilisateur :** Les atomes sous-coordonnés à la surface des NPs ont une énergie très élevée, ce qui entraîne l'instabilité de ces dernières. Par conséquent, les NPs ont tendance à s'agréger afin de réduire leur énergie de surface. La petite taille des nanoparticules peut être stabilisée par l'adsorption spécifique de molécules à leur surface, appelées agents stabilisants. Les surfactants, qui combinent une tête polaire, qui s'adsorbe à la surface des NP, et une longue queue apolaire, sont souvent utilisés (Figure II-4a).

En plus de la stabilisation thermodynamique de la surface, la présence de longues chaînes carbonées autour de chaque NPs agit comme une barrière stérique qui empêche les particules de coalescer (Figure II-4b).

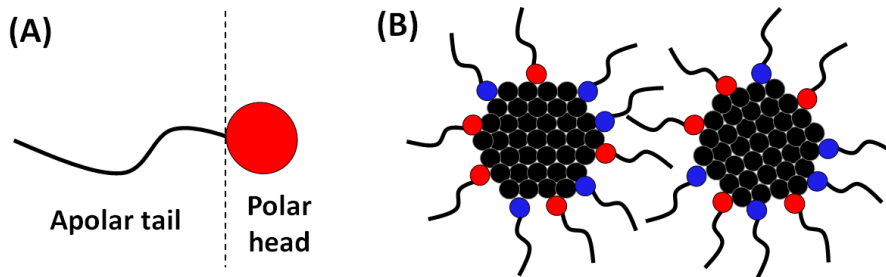


Figure II- 4 : Représentations schématiques (A) d'un tensioactif et (B) de deux NPs stabilisées par deux types de tensioactifs à leur surface qui empêchent leur agrégation.

### II.1.3.2 - Mécanisme classique de nucléation-croissance

La synthèse de nanoparticules en phase liquide est un processus très complexe qui a fait l'objet d'études empiriques approfondies, mais pour lequel les prédictions théoriques sont plutôt limitées. L'un des mécanismes les plus connus est le modèle de LaMer, qui est basé sur la stabilité thermodynamique de petits agrégats d'atomes [19].

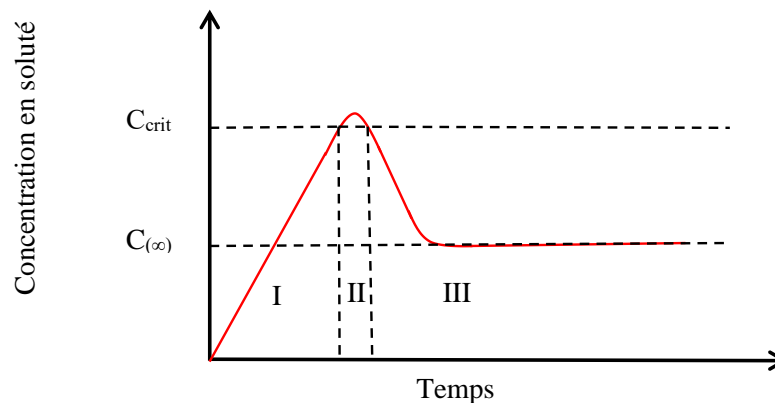


Figure II-5 : Diagramme d'évolution temporelle de la concentration en ions métalliques.

La figure II-5 résume les étapes successives conduisant à des particules sphériques monodisperses selon le modèle de LaMer. Au cours de l'étape I, les ions métalliques, introduits dans le milieu en tant que précurseurs métalliques, sont réduits en atomes zérovalents. Leur concentration augmente avec le temps jusqu'à atteindre la concentration de sursaturation,  $C_{crit}$ . Au-dessus de cette concentration, la nucléation a lieu (étape II), conduisant à l'agrégation de ces atomes en petits clusters (germes).

Lorsque la concentration retombe en-dessous de  $C_{crit}$  la nucléation ne peut plus avoir lieu. Les germes continuent à croître pour former les nanoparticules par addition atome par atome, par coalescence de NPs ou par un processus de mûrissement, connu sous le nom de mûrissement d'Ostwald, les particules les plus petites étant redissoutes au profit des plus grandes. Le contrôle de la nucléation est un enjeu majeur pour obtenir des nanoparticules de taille contrôlée.

### II.1.3.3 - Synthèse organométallique

Dans l'équipe Bruno Chaudret et Katarina Soulantica ont développé la synthèse de NBs de cobalt selon une approche organométallique. [12],[13],[14] Les complexes de cobalt (I) ou (II),  $\text{Co}(\eta_3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta_4\text{-C}_8\text{H}_{12})$  ou  $\text{Co}\{\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\}_2(\text{THF})$ , respectivement, ont été réduits dans des conditions douces ( $150^\circ\text{C}$ ) dans un solvant non polaire (anisole ou toluène) en utilisant  $\text{H}_2$  comme agent réducteur. En présence d'un mélange d'acide laurique ( $\text{C}_{12}$ ) et de hexadécylamine ( $\text{C}_{16}$ ), des NBs de cobalt monocristallin, de structure hexagonale compacte ont été produits. Ils présentent des diamètres moyens de 5 nm et des longueurs moyennes de 100 nm (Figure II-6).

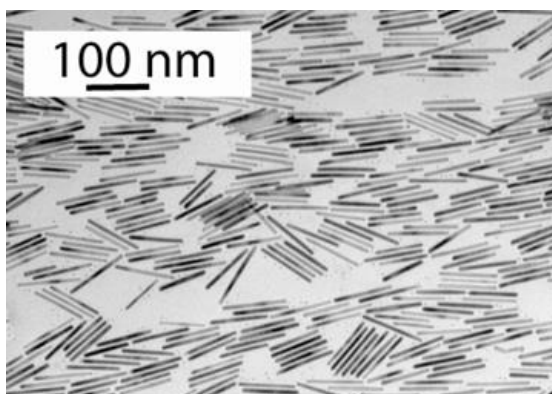


Figure II-6 : Cliché de microscopie électronique à transmission de NBs de cobalt préparé par synthèse organométallique.

La caractérisation structurale a montré que la direction de croissance de ces bâtonnets de Co était le long de l'axe  $c$  de la structure hcp. L'influence des surfactants sur le contrôle de la taille et de la forme a été étudiée. Lorsque l'acide laurique a été remplacé par l'acide octanoïque ( $\text{C}_8$ ), un acide avec une chaîne alkyle plus courte, les bâtonnets obtenus étaient plus épais ( $d=9$  nm) mais plus courts ( $l=33$  nm). Au contraire, lors de l'utilisation de l'acide stéarique ( $\text{C}_{18}$ ), les bâtonnets obtenus sont assez épais ( $d=8$  nm) et plus longs ( $l=128$  nm).

En gardant le couple acide laurique, hexadécylamine la longueur des NBs a pu être modifiée entre 45 à 90 nm, tout en conservant un diamètre moyen de 6 nm en jouant sur la concentration du précurseur et le temps de réaction. Des champs coercitifs élevés ont été ainsi obtenus ( $\mu_0 H_c = 650$  mT ;  $M_r/M_s = 0.84$ ) pour des NBs présentant le rapport d'aspect maximal ( $d=6$  nm,  $l=90$  nm).

### II.1.3.4 - Synthèse à l'aide de polyols

#### a. Introduction

Les travaux pionniers de Fiévet, Lagier et Figlarz ont montré que les polyols réduisaient à l'état zéro les ions de métaux nobles, du cuivre, mais aussi de métaux plus électropositifs, comme le cobalt ou le nickel [15]. Historiquement, l'expression "procédé polyol" était limitée aux synthèses dans lesquelles le polyol était utilisé pour produire des particules métalliques. Aujourd'hui, elle est largement évoquée dès qu'un polyol joue un rôle significatif dans la formation du matériau.

Les propriétés exceptionnelles des polyols ont rapidement attiré l'intérêt des industriels. En effet, le procédé polyol permet d'obtenir des matériaux cristallins sans traitement thermique ultérieur, limitant ainsi la consommation d'énergie, tout en assurant un contrôle fin de la taille, de la forme et de la dispersion des particules. Dès le début des années 90, des particules de Co et de Ni ont été synthétisées à grande échelle dans des polyols par la société Eurotungstene pour la production de carbures cémentés [16],[17]. Plus récemment en 2007, SEMCO a mis au point des nanoparticules d'Ag stabilisées par des polymères pour les encres utilisées dans les imprimantes [18].

Aujourd'hui, les nanoparticules métalliques fabriquées à partir de polyols, présentant une très large gamme de compositions chimiques et de morphologies, couvrent une multitude d'applications, telles que les encres et les revêtements protecteurs fonctionnels intelligents [19], la catalyse, les piles à combustible, et contribuent à faciliter l'intégration et la miniaturisation pour la microélectronique et des applications de détection.

#### b. Quelques propriétés physico-chimiques des polyols

Dans le "procédé polyol", le terme polyol désigne un diol, principalement un 1,2-diol, tel que l'éthylène glycol et ses dérivés, di-, tri-, tétra- et ainsi de suite jusqu'au poly(éthylène glycol), abrégé en EG, DEG, TEG, TTEG et PEG, respectivement, ainsi que les différents isomères du propanediol, du butanediol, du pentanediol, etc. Les composés ayant plus de deux groupes hydroxyles, tels que le glycérol, sont également considérés comme des polyols. La présence de plusieurs groupes OH dans les polyols leur confère des points d'ébullition et des viscosités élevés. Cela leur confère également des propriétés intéressantes, telles que des propriétés réductrices et coordinatrices, qui contribuent grandement à la synthèse des NP, en termes de contrôle de leur taille et de leur forme. Le point d'ébullition élevé des polyols (tableau II-1) permet d'effectuer des synthèses à des températures élevées sans utiliser d'autoclaves.

	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Temp. d'ébullition (°C)	Viscosité (mPa.s)	Moment dipolaire (D)	Constante diélectrique,	Polarité empirique des solvants
Eau	18.01	100	0.89	1.85	80.1	1
Éthanol	46.06	79	1.07	1.69	25.3	0.654
Éthylène glycol	62.06	197	16.1	2.28	41.4	0.790
1,2-Propanediol	76.09	187	40.4	2.27	27.5	0.722
1,2-Butanediol	90.12	190	38	3.35	22.4	0.676
Glycérol	92.09	290	934	2.56	46.5	0.812
Diéthylène glycol	106.12	245	30.2	2.3	31.8	0.713
Triéthylène glycol	150.17	258	49.0	5.58	23.7	0.682
Tétraéthylène glycol	194.23	328	44.9	5.84	20.1	0.664

Tableau II-1 : Constantes physiques [17] de certains polyols, de l'eau et de l'éthanol

Souvent, la synthèse à de telles températures conduit à des NPs, sans recuit de la poudre. La présence de groupes  $\text{OH}^-$  confère aux polyols des propriétés de coordination qui sont des atouts majeurs pour compenser leur polarité plus faible, exprimée par le paramètre de polarité empirique, compris entre 0,664 et 0,790 (Tableau II-1). Grâce à ces propriétés de coordination, les polyols vont pouvoir dissoudre à la fois des précurseurs de sels métalliques mais également servir d'agents stabilisants pour les particules, prévenant ainsi leur agrégation. Les polyols peuvent en effet s'adsorber à la surface des particules, en particulier sur les oxydes, ce qui permet une excellente stabilisation colloïdale. À cet égard, les viscosités élevées des polyols (Tableau II-1) par rapport à l'eau sont également avantageuses.

c. Etapes de la réaction polyol

Dans une synthèse polyol typique de particules métalliques, différentes étapes au cours de la réaction ont été identifiées : (i) la dissolution du précurseur métallique qui se produit soit à température ambiante soit pendant l'étape de chauffage, (ii) la formation éventuelle d'une phase intermédiaire agissant comme un réservoir de cations, (iii) l'étape de nucléation à partir d'espèces monomères et (iv) l'étape de croissance conduisant à la formation des particules métalliques (Figure II-7).

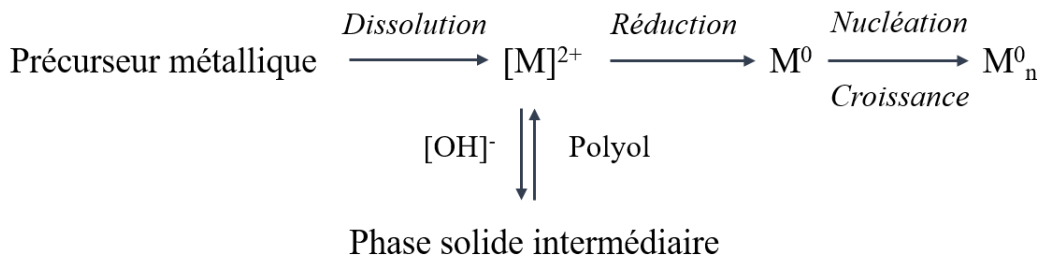


Figure II-7 : Description générale des étapes constituant la synthèse par voie polyol

Un aspect important est le processus redox par lequel le précurseur métallique est réduit. L'analyse des produits d'oxydation peut fournir des informations précieuses sur ce processus. Ces produits d'oxydation ont été identifiés pour l'éthylène glycol [20],[21] : glycol aldéhyde par un premier processus à deux électrons, puis différentes étapes d'oxydation à deux électrons menant au produit final le  $\text{CO}_2$ , comme détaillé dans le figure II-8.

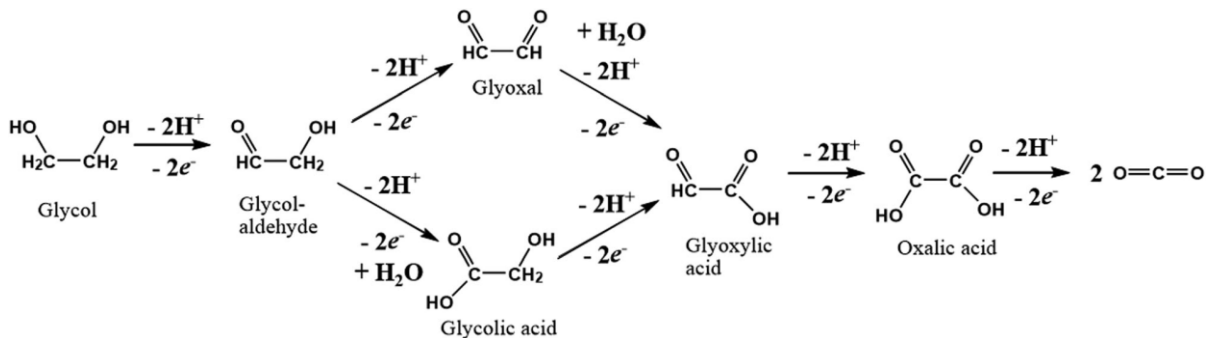
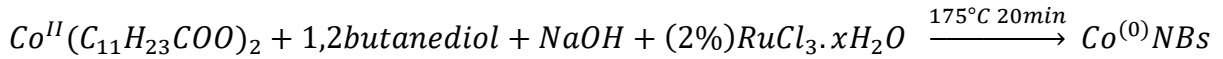


Figure II-8 : Oxydation progressive de l'EG en  $\text{CO}_2$ . Adapté de la réf. [22].

#### d. Applications à la synthèse de NBs de Co

Les travaux menés conjointement par Jean-Yves Piquemal à l'ITODYS et dans notre équipe a montré que des NBs de cobalt pouvaient être synthétisés par réduction du laurate de cobalt, à 175 °C pendant 20 min au sein d'une solution basique de 1,2-butanediol. Un agent nucléant, le chlorure de ruthénium  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , 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 (Figure II-9).

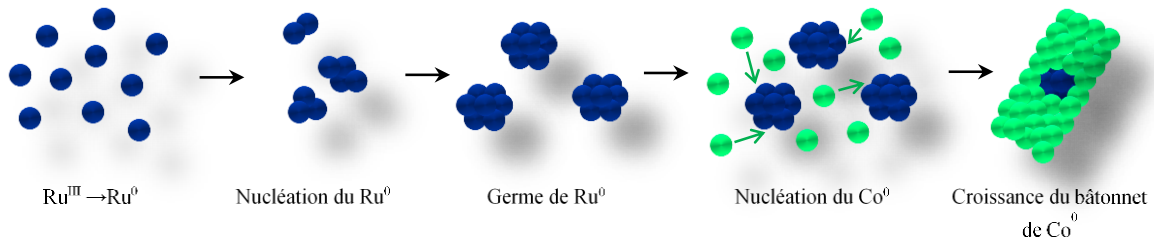


Figure II-9 : Vue schématique des étapes de nucléation et croissance des NBs de cobalt par la synthèse polyol.

Les NBs ainsi obtenues cristallisent suivant la structure hexagonale compact, l'axe c coïncidant avec l'axe de croissance (Figure II-10). Des champs coercitifs élevés ( $\mu_0 H_c = 720$  mT) ont pu être mesurés sur des assemblées alignées de NBs grâce à la combinaison des anisotropies magnétocristalline et de forme.

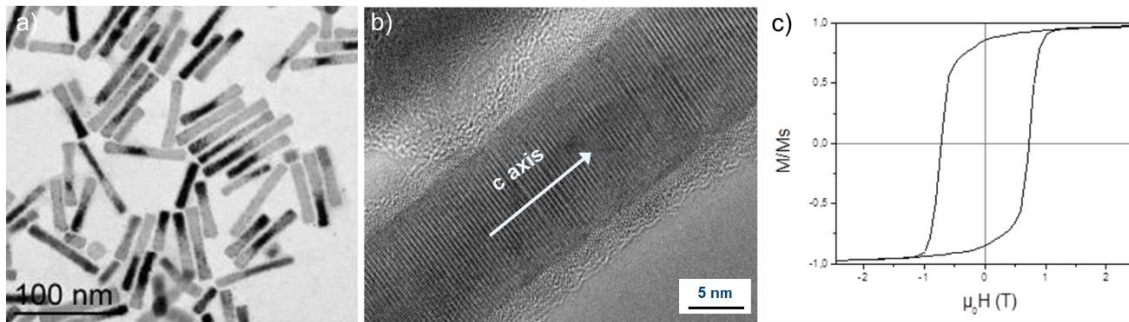


Figure II-10 : a) Cliché MET de NBs de cobalt préparés par voie polyol, b) cliché haute résolution révélant la structure hexagonale compacte et l'axe c parallèle au grand axe des NBs, c) cycle d'aimantation mesuré à 300K sur un assemblage de NBs de cobalt alignés.

Le contrôle de la morphologie des bâtonnets est influencé par de nombreux paramètres que nous allons présenter brièvement :

- Effet de la basicité

L'influence de la basicité du milieu, favorisant la formation de la phase intermédiaire, a été étudiée par Y. Soumare *et al* [23]. Les résultats, représentés sur la figure II-11, 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, hydroxy-carboxylate de cobalt pour des concentrations  $< 0.15$  M (soit une concentration inférieure à 1.5 eq. par rapport au cobalt) ou alcoxyde de cobalt pour des concentrations  $\geq 0.2$  M (soit une concentration supérieure ou égale à 2 eq. par rapport au cobalt).

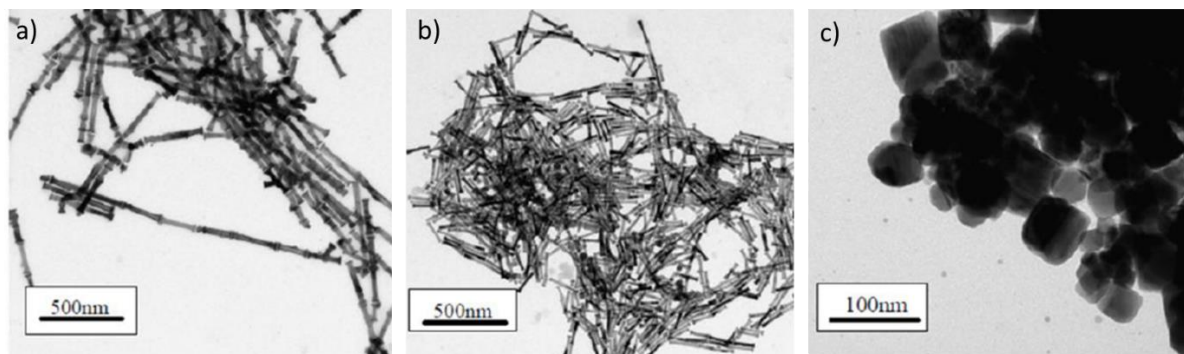


Figure II-11 : Evolution de la morphologie des NBs en fonction de la basicité : (a)  $[NaOH] = 0,02$  M ( $L = 220$  nm,  $D = 28$  nm), (b)  $[NaOH] = 0,1$  M ( $L = 126$  nm,  $D = 15$  nm) et (c)  $[NaOH] = 0,2$  M (issu de [23]).

La synthèse a ensuite été étudiée [24] [25] [26] et optimisée dans le cadre de la thèse d'Evangelia Anagnostopoulou en fixant la basicité à  $[NaOH] = 0,02$  M.

- Effet de l'agitation mécanique

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 II-12 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 tr/min. Le diamètre moyen est globalement constant entre 0 et 200 tr/min, 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 augmente fortement lorsque la vitesse d'agitation diminue alors que le diamètre des bâtonnets devient très irrégulier à forte agitation (Figure II-12a).

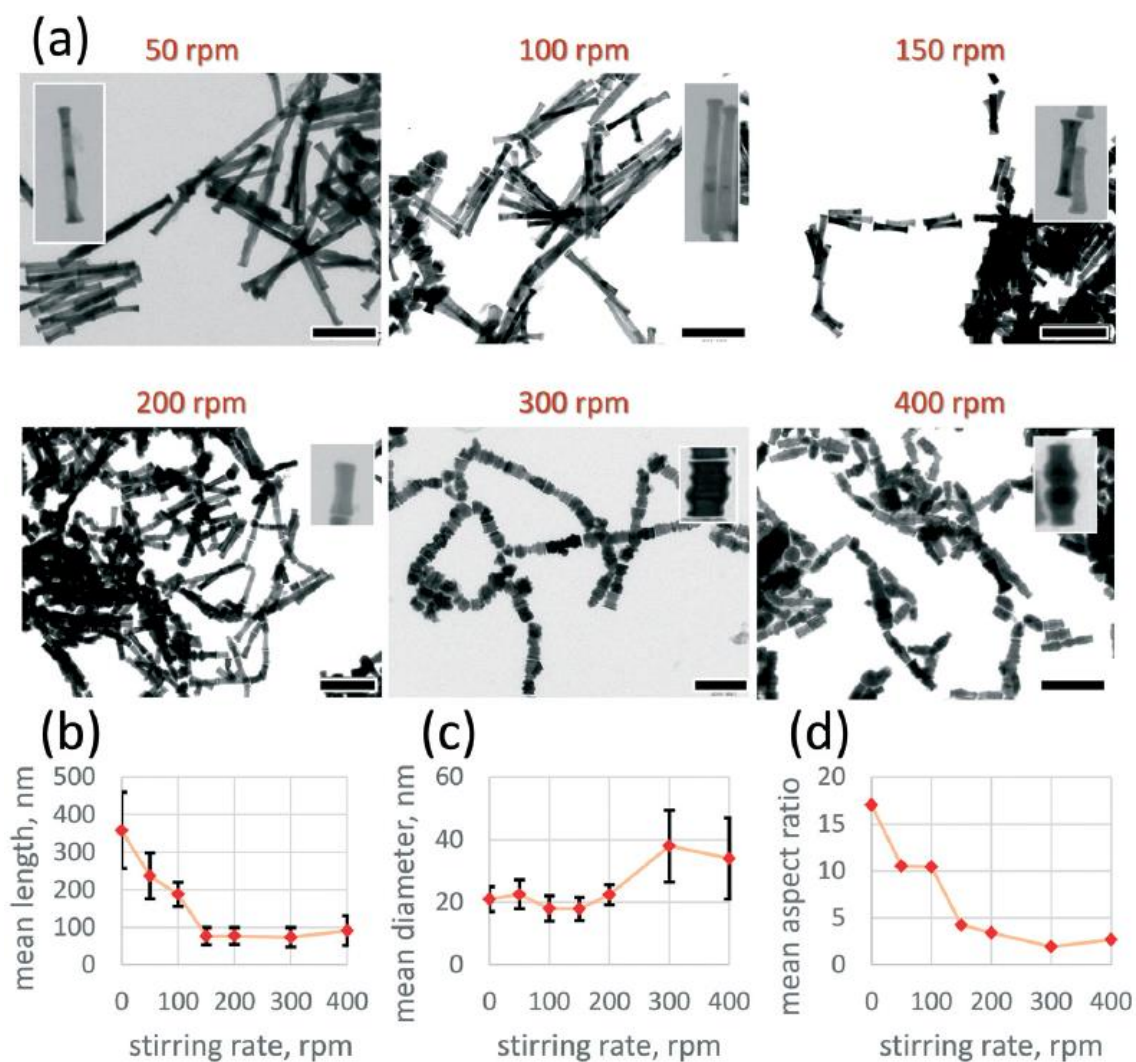


Figure II-12 : (a) Clichés MET de NBs de Co synthétisés à différentes vitesses d'agitation, (b) Evolution de la longueur moyenne des NBs (c) du diamètre moyen et (d) du rapport d'aspect moyen en fonction de la vitesse d'agitation. La barre d'échelle est égale à 200 nm (tiré de [25]).

- Effet de l'agent nucléant

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  $\text{RuCl}_3$  hydraté, les NBs présentent un diamètre moyen compris entre 16 nm et 25 nm et une longueur moyenne entre 200 nm et 350 nm (Figure II-13a). Le rapport d'aspect, *i.e.* le rapport de la longueur d'un NB sur son diamètre, est alors supérieur à 10. En revanche, l'utilisation d'un chlorure de ruthénium anhydre entraîne la formation de NBs présentant un rapport d'aspect proche de 3 (Figure II-13b). La morphologie des NBs est donc en partie contrôlée par la nature de l'agent nucléant et sa réactivité.

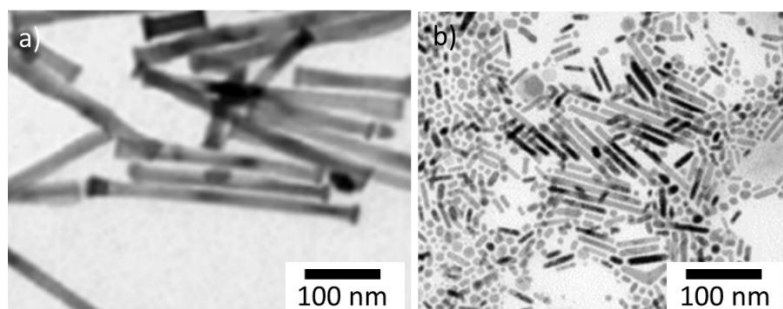


Figure II-13 : Clichés TEM des NBs de Co synthétisés en présence de 2,5% de  $\text{RuCl}_3$  a) hydraté et b) anhydre.

- Effet de la vitesse de montée en température

L'influence de la vitesse de montée en température au début de la synthèse a été étudiée. Pour atteindre des vitesses de montée très importantes, le chauffage micro-ondes a été utilisé. En effet, en raison de leur polarité (constante diélectrique comprise entre 20 et 45) (Table 1) et de leurs points d'ébullition élevés, les polyols peuvent être utilisés comme solvants dans la synthèse de NPs assistée par micro-ondes, induisant un chauffage localisé qui est plus rapide que le chauffage conventionnel.

La Figure II-14 présente les NBs issus de synthèse à base de  $\text{RuCl}_3$  anhydre pour différentes vitesses de montée en température. La rampe de montée la plus rapide ( $150^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entraîne la formation de particules assez monodisperses de faible rapport d'aspect, proche de 3. Au contraire, une faible vitesse de montée en température ( $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) conduit à des particules de rapport d'aspect égal 10 ainsi que de nombreuses sphères. Enfin, une vitesse de montée en température modérée ( $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) permet d'obtenir des NBs de rapport d'aspect optimal, proche de 10, avec une meilleure monodispersité que dans le cas précédent.

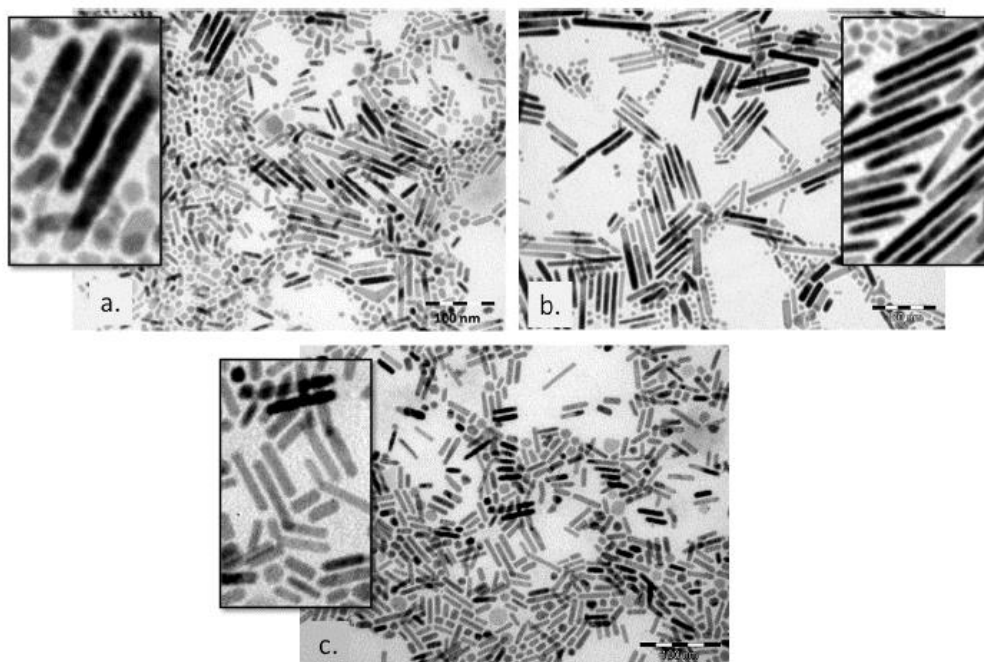


Figure II-14 : Clichés MET de NBs synthétisés en utilisant du  $\text{RuCl}_3$  anhydre et à des vitesses de montée en température de (a)  $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (b)  $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , (c)  $150^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (tiré de [27]).

## e. Adaptation de la synthèse polyol en autoclave.

Parallèlement à ces travaux, le groupe de J. Ping Liu a travaillé à la synthèse de NBs de cobalt par un procédé chimique solvothermal en présence de 1,2-Butanediol [28], [29], [30], [31], [32], [33]. Les différences majeures par rapport au protocole précédent concernent :

- L'ajout d'une amine à longue chaîne (hexadécylamine) au lieu de la soude
- La température de réaction de 250°C, accessible grâce au système autoclave, au lieu des 175°C classiquement utilisés en ballon.

Des NBs de Co cristallins présentant une forme cylindrique optimisée, dont le diamètre et la longueur peuvent être modulés par le rapport Co/Amine, ont été obtenus. L'alignement sous champ magnétique des NBs conduit à l'obtention d'un matériau présentant des propriétés magnétiques remarquables. Ainsi pour des NBs avec un diamètre d'environ 15 nm et d'une longueur moyenne de 200 nm, des champs coercitifs  $\mu_0 H_c = 1.06 T$  ont pu être obtenus (Figure II-15).

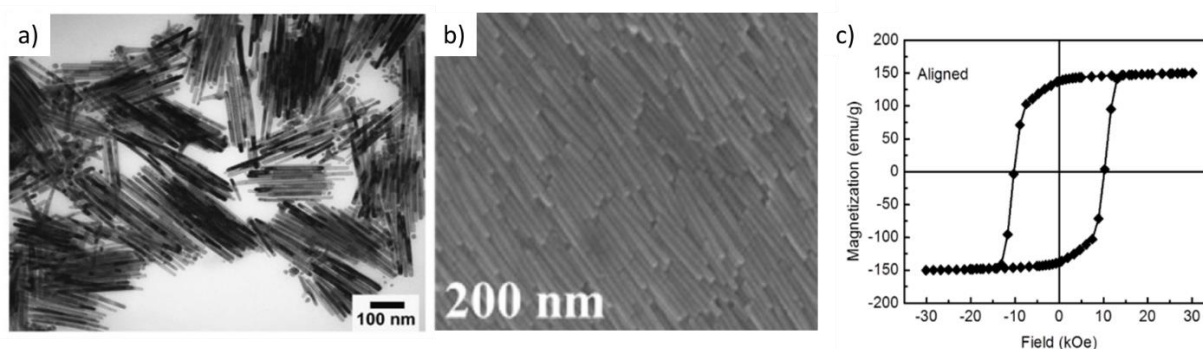


Figure II-15 : a) Cliché MET de NBs de Co préparés par voie solvothermal. b) Cliché MEB de l'assemblage obtenu après alignement sous un champ magnétique externe de 1 T et c) Cycle d'aimantation à 300K correspondant, le champ magnétique est appliqué suivant la direction de l'alignement. Extrait de [32].

#### II.1.4 - Conclusion sur l'état de l'art

Nous venons de voir au travers de la bibliographie que le procédé polyol est adapté pour obtenir des NBs de Co de diamètre compris entre 10 et 20 nm et présentant une bonne cristallinité. Cet état de l'art a présenté l'influence de nombreux paramètres et les potentialités de l'adaptation en conditions solvothermales.

Afin de pallier aux problèmes de reproductibilité parfois rencontrés, notamment entre les différents expérimentateurs, nous nous sommes intéressés dans cette thèse à l'impact d'autres paramètres comme la nature du précurseur de cobalt utilisé, la température de palier ou encore des conditions de dissolution de la soude. Pour ce faire nous avons implémenté des outils d'analyse permettant de suivre l'évolution au cours du temps de la production d'hydrogène et de la basicité. Nous avons également réalisé des essais préliminaires pour l'implémentation du procédé solvothermal dans l'équipe.

## II.2 - Suivi de la synthèse des NBs de Co par voie polyol

La synthèse des NBs de cobalt est réalisée à partir du protocole décrit par Evangelia Anagnostopoulou [34] lors de sa thèse. Typiquement, l'hydroxyde de sodium (75 mM) est dissout à chaud (70°C) dans un volume de 120mL de 1,2-butanediol contenus dans un quadricol. Après refroidissement de cette solution basique à température ambiante, le laurate de cobalt (80 mM) et le chlorure de ruthénium (2,4 mM), utilisé comme agent nucléant, sont ajoutés sous forme de poudre. Le milieu réactionnel est porté à 175°C sous agitation mécanique (80 tr/min) avec une rampe de température de 8°C/min. La température est maintenue en pallier pendant 20 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante. Les bâtonnets sont conservés dans le milieu réactionnel afin d'éviter leur oxydation.

### II.2.1 - Suivi in-situ de la production d'hydrogène

Il a été montré que le produit d'oxydation du 1,2 butanediol lors de la réduction de Co(II) en Co(0) est le 1-hydroxybutanone selon la réaction présentée en figure II-16a [35]. Par ailleurs, une fois formées, les particules métalliques peuvent à leur tour favoriser la déshydrogénéation oxydante du polyol par des processus catalytiques et conduire à la libération de H<sub>2</sub> selon la réaction de la figure II-16b. Par exemple, la dégradation des molécules de glycérol par des particules de cuivre finement divisées est connue depuis longtemps [36].

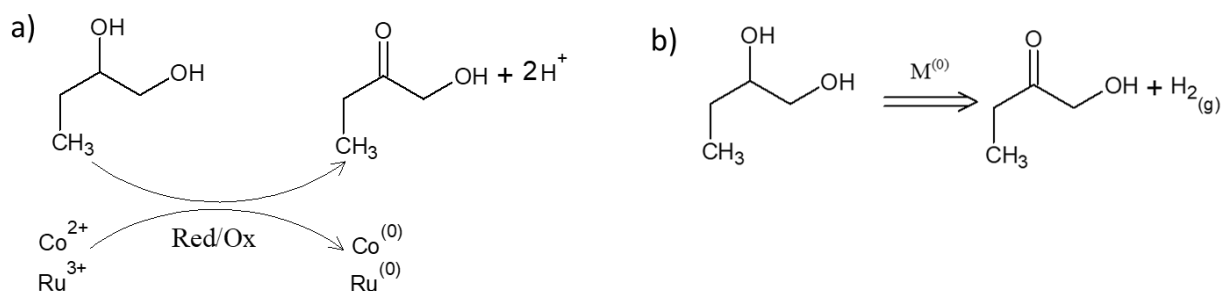


Figure II-16 : a) Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation/réduction conduisant à la réduction des ions métalliques, b) oxydation du 1,2 butanediol par réaction catalytique en surface des nanoparticules métalliques formées.

Nous avons donc adapté le montage classiquement utilisé pour incorporer un débitmètre permettant de suivre in-situ le débit d'H<sub>2</sub> (Figure II-17). Le réacteur est un quadricol en verre. Le col axial est utilisé pour l'agitation mécanique. La tige d'agitation est en verre avec un embout en téflon. Des sondes de températures sont placées dans le milieu réactionnel à l'aide d'un protège sonde en verre. Une sonde est connectée au chauffe ballon afin de permettre l'autorégulation alors que la deuxième sonde est interfacée avec un ordinateur, permettant de collecter les données de température. Le 3ème col est connecté à un réfrigérant au bout duquel un débitmètre spécifique au dihydrogène est fixé.

Ce débitmètre est également interfacé par ordinateur pour permettre le relevé temporel des débits. Enfin, le dernier col est bloqué par un septum afin d'effectuer des prélèvements (aliquotes de 1mL).

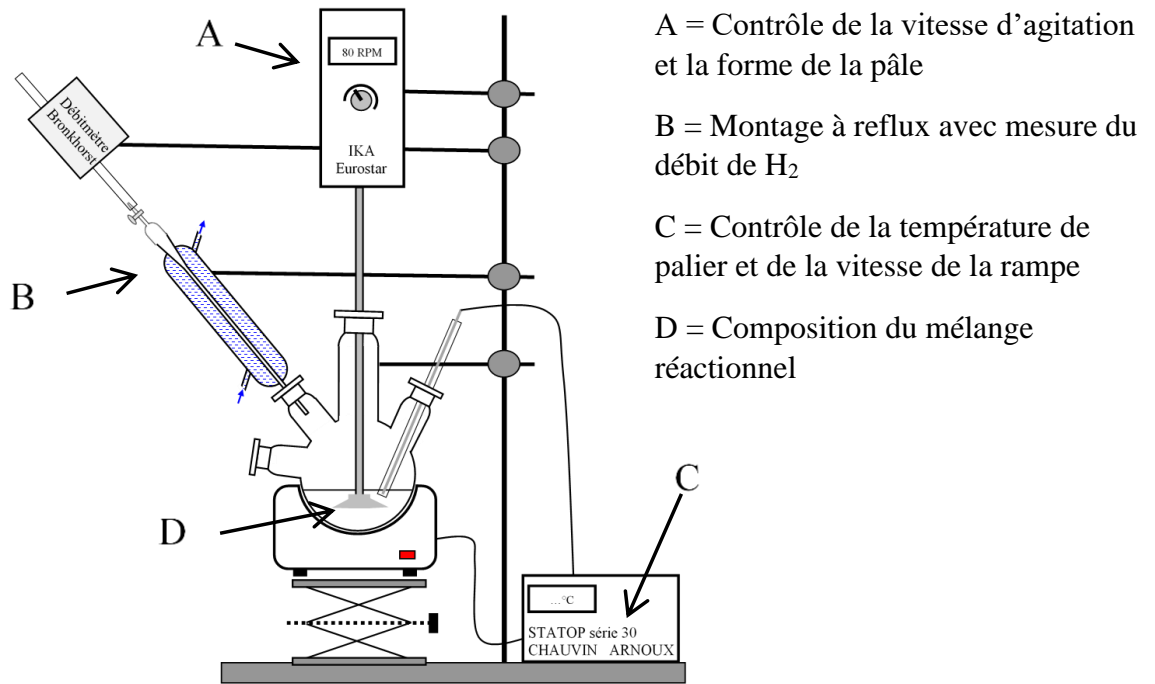


Figure II-17 : Montage expérimental utilisé pour la synthèse de NBs Co par voie polyol.

La figure II-18 montre les relevés typiques de température et de débit d'H<sub>2</sub> obtenus au cours de la réaction de NBs en appliquant une rampe de température de 4°C/min. Alors que la rampe de montée est relativement linéaire et en accord avec la consigne de 4°C/min imposée par le régulateur, des fortes variations sont observées sur la courbe de débit d'H<sub>2</sub>. Un premier maxima est observé à 150°C (phase 1 sur le graphe). Un deuxième maxima est observé lorsque la température atteint le palier de 170°C (phase 2). Enfin une libération perdure, mais à un niveau moindre, tant que la température est maintenue à 170°C (phase 3).

On peut supposer que ces trois phases correspondent à :

- Phase 1 : la réduction du sel de ruthénium pour former les germes
- Phase 2 : la réduction du précurseur de cobalt
- Phase 3 : la réaction de déshydrogénation du 1,2-butanediol à la surface des NBs formés

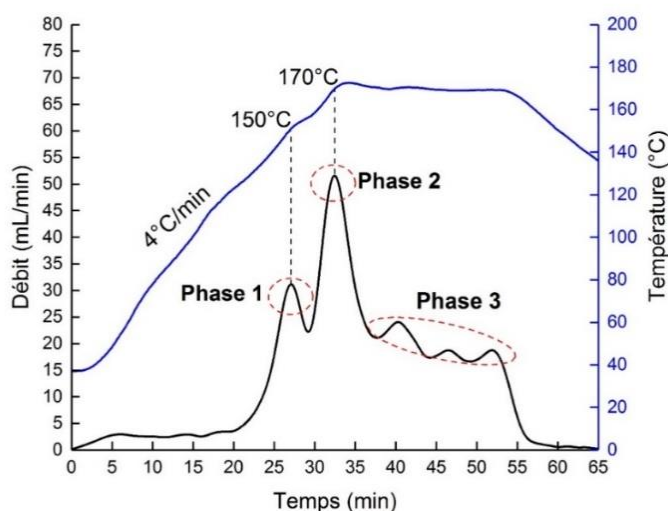


Figure II-18 : Evolution de la température (en bleu) et du débit d' $H_2$  (en noir) lors de la synthèse de NBs Co avec une rampe de température de  $4^\circ C/min$ , ces mesures in-situ ont été obtenues grâce aux capteurs implémentés sur le montage classique. Pour faciliter la lecture, des pointillés ont été ajoutés.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons reproduit l'expérience (i) dans les mêmes conditions (courbe bleue) ou (ii) en n'introduisant que le chlorure de ruthénium et maintenant un palier à  $170^\circ C$  de seulement 10 min (courbe rouge). Les résultats bruts sont reportés dans la figure II-19. Si le niveau de bruit est bien supérieur à celui observé dans l'expérience précédente, du fait de la présence de microfuites au niveau des différents rodages du montage ou au niveau du raccord de la pâle d'agitation, la même tendance est observée : les 3 phases sont présentes pour l'expérience complète. En revanche lorsque seul le sel de ruthénium est présent, le 1<sup>er</sup> pic, correspondant à la phase 1 est visible puis un fond continu est observé correspondant à la catalyse en surface des germes de Ru. Notre hypothèse quant à l'attribution de ces trois phases est donc confirmée.

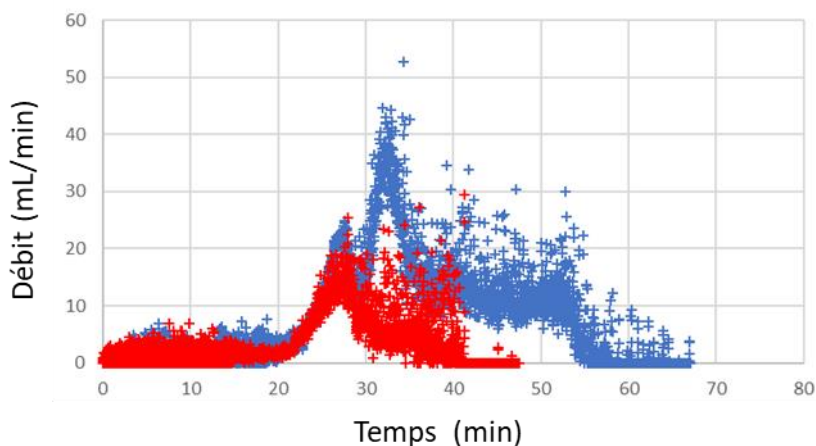


Figure II-19 : Graphique des mesures in-situ de la synthèse de NBs Co classique (courbe bleue) et de la synthèse de référence avec uniquement le précurseur de ruthénium (courbe rouge).

### II.2.2 - Contrôle de l'étape de nucléation

Les études précédentes ont montré l'importance de la nature de l'agent nucléant sur la synthèse des NBs de Co. Nous avons dans un premier temps confirmé ces conclusions en étudiant également l'impact de la température (palier et rampe), puis évalué l'intérêt de l'utilisation d'un précurseur bimétallique de Co-Ru.

#### II.2.2.1 - Effet de l'agent nucléant

Nous avons reproduit l'étude menée par Evangelia Anagnostopoulou sur l'effet de la nature du chlorure de ruthénium utilisé. Les deux sources de chlorure de ruthénium,  $\text{RuCl}_3$  anhydre et  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sont commerciales. La température de palier est fixée à  $175^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes avec une montée fixée à  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ .

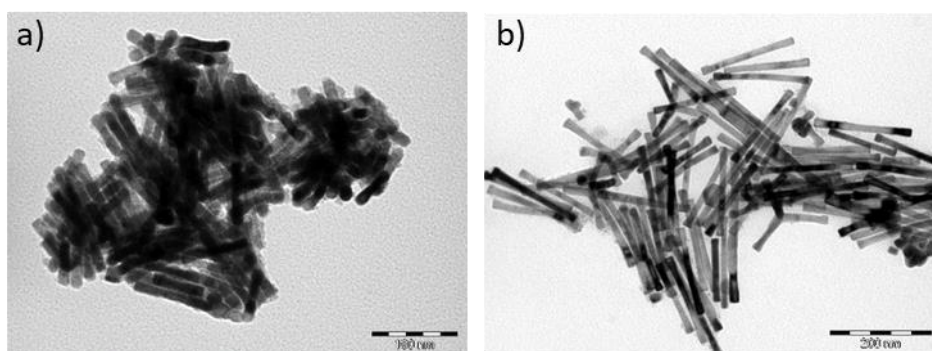


Figure II-20 : Clichés MET de NBs de Co préparés avec le précurseur de ruthénium a) anhydre et b) hydraté.

En accord avec les conclusions de l'étude menée par Evangelia Anagnostopoulou, le chlorure de ruthénium hydraté permet la synthèse de NBs légèrement plus larges mais également plus longs (Figure II-20 et Tableau II-2). La diffraction des rayons X permet de confirmer ces résultats.

	Agent nucléant	$\text{RuCl}_3$	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
MET	Diamètre moyen (nm)	12	14
	Longueur moyenne (nm)	94	180
	Rapport d'aspect	7,8	12,9
DRX	Taille moyenne des cristallites (10-10)	10	12
	Taille moyenne des cristallites (0002)	31	38
	Indice de fautes d'empilement	0,9	1
	Rapport d'aspect cristallographique	3,1	3,2

Tableau II-2. Caractéristiques des NBs de Co obtenus après 20min de réaction à  $175^\circ\text{C}$  (rampe =  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ) en présence de ruthénium de cobalt anhydre ou hydraté.



**Encart technique - Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)**

La DRX est une analyse non destructive permettant d'identifier des phases cristallines. Dans un 1<sup>er</sup> temps, le but est d'identifier la structure des NBs de cobalt métallique. Le cobalt métallique peut en effet cristalliser sous deux variétés allotropiques : une phase cubique (00-015-0806) et une phase hexagonale (00-001-1278) en annexe 1. On note que si trois indices de Miller (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins il est d'usage pour le système hexagonal d'utiliser la notation des plans réticulaires à quatre indices (hkjl), tels que  $j = -(h+k)$ . Cette notation est préférable car elle rend immédiatement compte de l'équivalence entre les plans (10-10), (01-10) et (-1100). (Figure II-21)

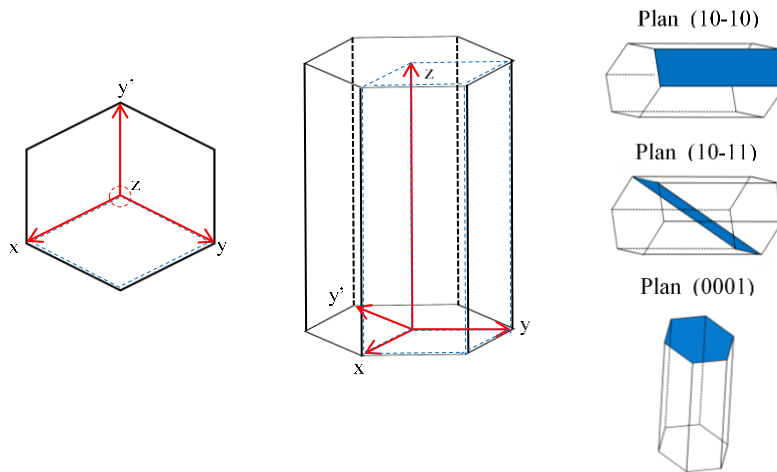


Figure II-21 : Représentation de la maille hexagonale et des trois plans principaux observés par DRX.

La taille des cristallites est estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction (Figure II-22) en utilisant la formule de Scherrer (Eq. 3) :

$$L_{hkil} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

$L_{hkil}$  : Taille moyenne des cristallites perpendiculaires au plan (hkil) en nm

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic (hkil) en radian soustrait de l'élargissement instrumental

$\lambda$  : Longueur d'onde de la source de rayon X ici la raie  $K_{\alpha 1}$  du Co :  $\lambda = 0,1789$  nm

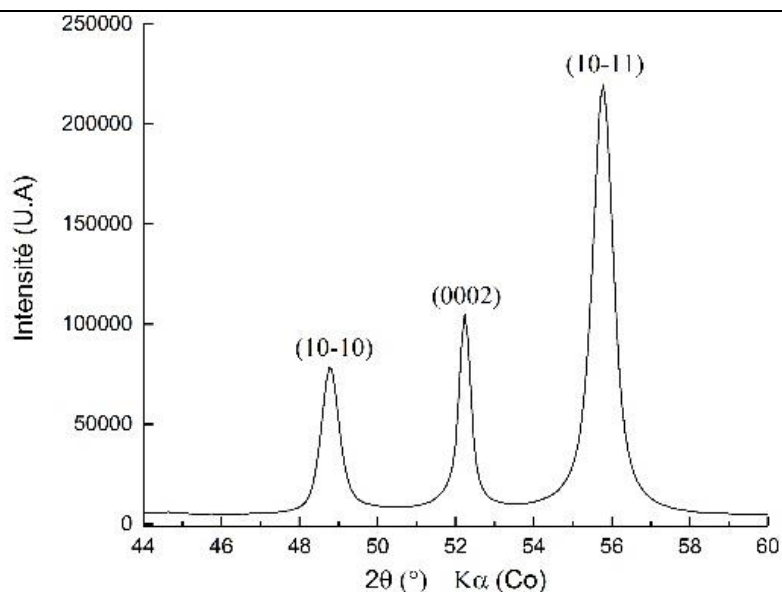


Figure II-22 : Exemple de diffractogramme d'une poudre de NBs de Co.

Pour des objets anisotropes, des tailles de cristallites différentes sont attendues, en particulier dans le cas de NBs ayant un axe de croissance suivant l'axe c de la structure hexagonale, le pic de diffraction (0002) est plus étroit que les autres. Afin de quantifier cela, le rapport d'aspect des cristallites est déterminé (Eq. 4)

$$\text{Rapport d'aspect cristallographique} = \frac{L(0002)}{L(10-10)} \quad (\text{Eq. 4})$$

Enfin, lors des thèses précédentes il a été montré que la présence de fautes d'empilement dans la phase hcp du cobalt a pour conséquence d'élargir le pic (10-11). En pratique, nous avons observé qu'un diamètre irrégulier/une rugosité de surface importante était corrélée à une présence importante de fautes d'empilement et donc à un élargissement plus important du pic (10-11) par rapport au pic (10-10).

Pour cette raison nous avons systématiquement calculé un indice de fautes d'empilement (Eq. 5) qui nous renseigne sur la qualité cristalline des bâtonnets et aussi sur leur qualité morphologique de manière empirique. Un indice proche de 1 ou inférieur à 1 indique une bonne qualité cristalline et une absence de rugosité.

$$\text{Indice de fautes d'empilement} = \frac{L(10-11)}{L(10-10)} \quad (\text{Eq. 5})$$

Dans les deux synthèses, les extrémités ne présentent pas d'élargissement et l'indice de fautes d'empilement confirme une rugosité nulle des NBs (Tableau II-2). Les NBs sont monocristallins en largeur, le diamètre moyen déduit des images de microscopie et la taille des cristallites  $L(10-10)$  sont comparables (Tableau II-2).

La comparaison des rapports d'aspects cristallographique et morphologique montre que les NBs préparés avec  $\text{RuCl}_3$  anhydre sont mieux cristallisés que les NBs préparés avec  $\text{RuCl}_3$  hydraté. Dans ce dernier cas les NBs sont polycristallins dans la longueur, en accord avec les précédentes conclusions de Marc Pousthomis.

## II.2.2.2 - Effet de la température

L'objectif est de déterminer l'influence de la température sur la morphologie des bâtonnets, en effet on peut supposer que cette température de palier jouera un rôle sur la réduction du précurseur de cobalt et donc sur sa nucléation. L'objectif étant de favoriser une nucléation hétérogène sur les germes de ruthénium préformés. Les essais seront donc effectués avec les deux types de chlorure de ruthénium : anhydre et hydraté en utilisant une rampe de température de 8°C/min afin de confirmer l'importance des germes.

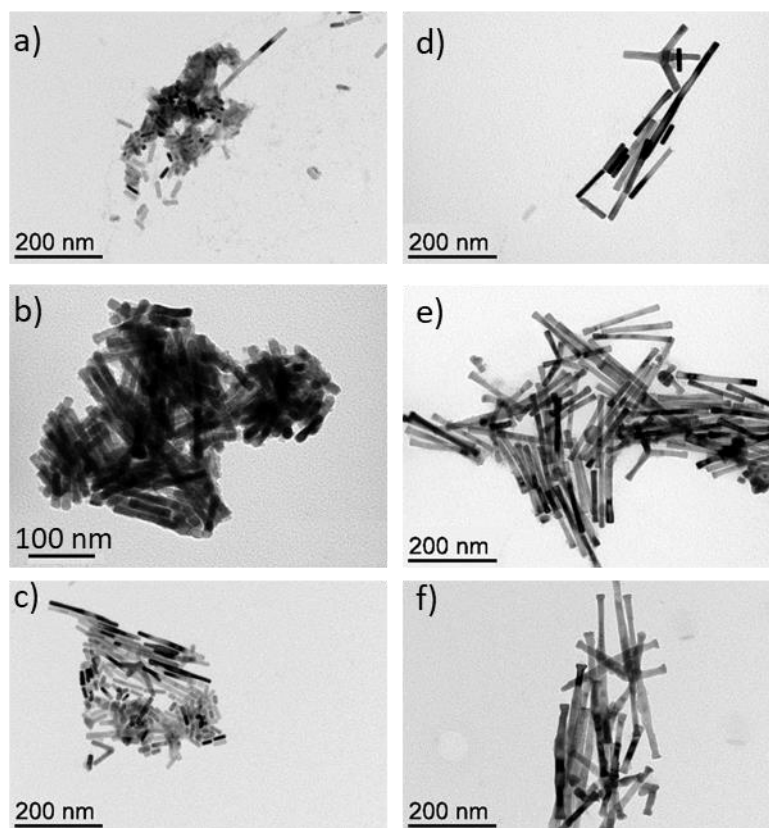


Figure II-23 : Clichés MET de NBs de Co obtenus en présence de chlorure de ruthénium a-c) anhydre ou d-f) hydraté et avec une température de réaction de a,d) 170°C ; b,e) 175°C et c,f) 180°C.

	Agent nucléant	RuCl <sub>3</sub>			RuCl <sub>3</sub> , xH <sub>2</sub> O		
		170°C	175°C	180°C	170°C	175°C	180°C
MET	Diamètre moyen (nm)	14	12	11	13	14	21
	Longueur moyenne (nm)	22	94	54	75	180	166
	Rapport d'aspect	1,6	7,8	4,9	5,8	12,9	7,9
DRX	Taille moyenne des cristallites (10-10)	9	10	10	15	12	17
	Taille moyenne des cristallites (0002)	22	31	23	41	38	40
	Rapport d'aspect cristallographique	2,4	3,1	2,3	2,7	3,2	2,4

Tableau II-3 : Caractéristiques des NBs de Co obtenus après 20min de réaction à différentes températures (rampe = 8°C/min) en présence de ruthénium de cobalt anhydre ou hydraté.

En présence de chlorure de ruthénium anhydre (Figure II-23a-c et Tableau II-3), les NBs présentent des longueurs moyennes qui augmentent significativement avec la température de réaction, alors que le diamètre reste environ constant (12 nm). Le rapport d'aspect moyen évolue ainsi de 1,6 à 4,9 pour des températures de 170°C et 180°C respectivement. Cependant la présence de NBs très courts même à 180°C rendent ces particules difficilement exploitables en vue de l'élaboration d'aimants permanents.

En présence de chlorure de ruthénium hydraté (Figure II-23d-f, Tableau II-3), on peut observer une nette augmentation du diamètre des bâtonnets pour une température de 180°C (22 nm) tandis que pour les essais à 170 et 175°C le diamètre des bâtonnets restait stable à 13-14nm. Des essais de reproductibilité confirment ces résultats et montrent la présence d'extrémités évasées pour les essais à 175°C et 180°C, ce qui est détrimentaire à l'obtention de forts champs coercitifs. La longueur des bâtonnets est très polydisperse (variant entre ~50 et 400 nm) mais les tailles de cristallites L(0002) restent toujours autour de 40nm.

Il est intéressant de noter que la réduction du cobalt peut se faire à plus basse température. Alors qu'en l'absence de germes, des températures d'au moins 200°C sont nécessaires, avec les germes de ruthénium des NBs de Co ont pu être obtenus dès 165°C (Figure II-24). La présence de nombreux multipodes est cependant observé ce qui est un problème majeur pour l'alignement ultérieur.

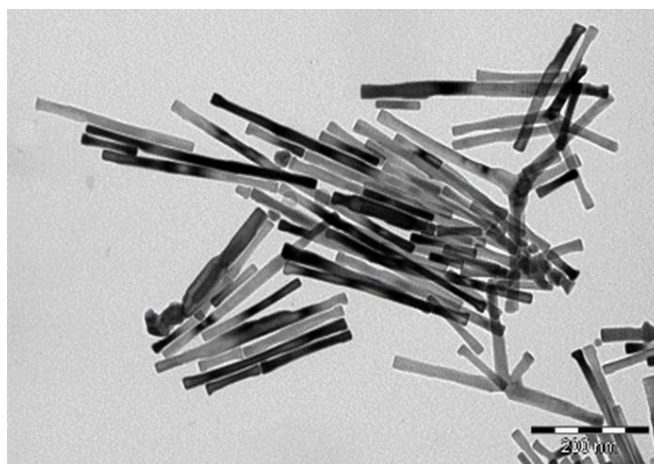


Figure II-24 : Cliché MET de NBs de cobalt obtenus à 165°C en présence de chlorure de ruthénium hydraté.

**Bilan :** Ces essais confirment les résultats observés lors de l'étude de l'influence de l'agent nucléant. Les synthèses à base de chlorure de ruthénium hydraté permettent l'obtention de NBs avec des diamètres et des longueurs plus importants. La température de réaction de 180°C conduit à des diamètres de l'ordre de 20 nm, ce qui pourrait s'avérer intéressant pour une fraction volumique magnétique importante dans les assemblages finaux, mais les extrémités évasées dégradent les propriétés magnétiques. Un compromis entre diamètre et morphologie est obtenu à 170°C, ce qui représentera désormais la température choisie pour la suite de cette étude.

### II.2.2.3 - Effet de la rampe de température

Nous avons pu voir l'influence majeure jouée par les germes de ruthénium sur les NBs de cobalt finaux. L'impact de la vitesse de montée en température a donc été étudié, la nucléation du ruthénium ayant lieu au cours de cette rampe.

En accord avec l'étude précédente, la température de palier est fixée à 170°C. Lorsque la rampe est diminuée de 8°C/min à 4°C/min, on observe une nette augmentation du diamètre des bâtonnets, passant de 13 à 25 nm (Figure II-25a,c). Comme la longueur moyenne augmente également significativement (passant de 75 nm à 250 nm), le rapport d'aspect est doublé. Cependant la taille des cristallites selon l'axe *c* reste toujours identique à 40 nm, confirmant les observations de Marc Pousthomis avec une longueur de cohérence maximale suivant l'axe *c*. Les bâtonnets présentent tous des extrémités très évasées, s'éloignant ainsi fortement de la morphologie ellipsoïdale idéale.

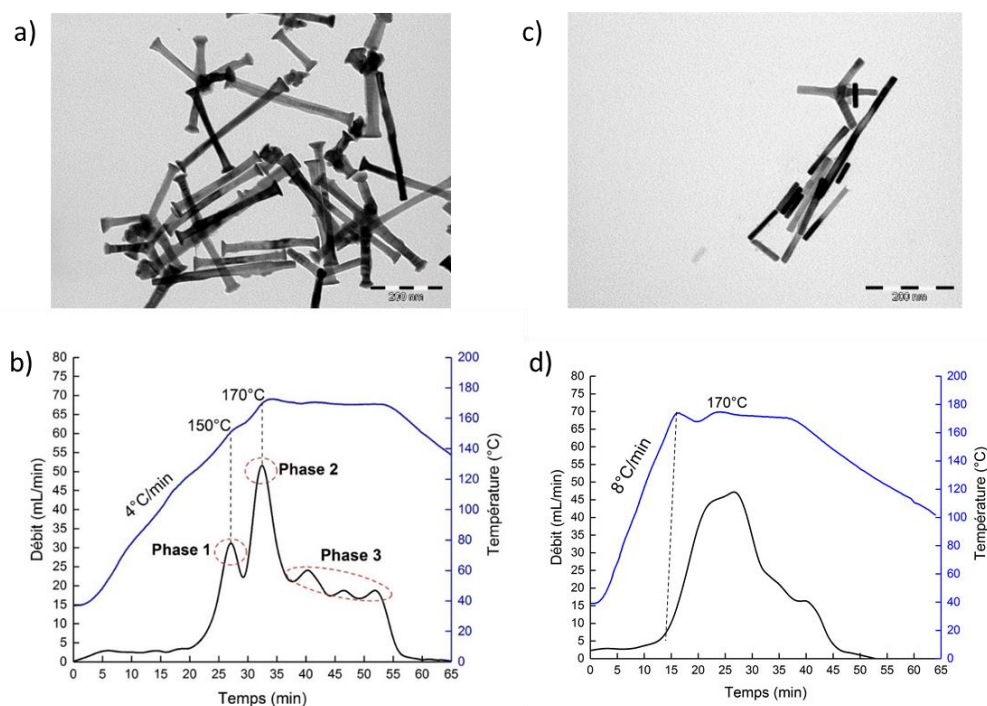


Figure II-25 : a,c) Clichés MET des NBs de cobalt finaux et b,d) évolution temporelle de la température et de l'émission d'H<sub>2</sub> observé en présence de chlorure de ruthénium hydraté à 170°C, pour une rampe de température de a,b) 4°C/min et c,d) 8°C/min.

L'analyse des profils d'émission d'H<sub>2</sub> se révèle très intéressante. En effet si les événements successifs de réduction des ions Ru<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> étaient clairement visibles avec une rampe de 4°C/min (Figure II-25b), un seul pic massif, présentant possiblement deux épaulements est observé pour la rampe de 8°C/min (Figure II-25d). La réduction des ions Ru<sup>3+</sup> semble donc avoir été retardée et n'apparaître qu'après avoir atteint la température de 170°C, soit juste avant la réduction du cobalt.

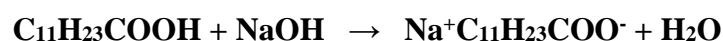
### II.2.2.4 - Effet d'un précurseur bimétallique Co-Ru

Les résultats précédents semblent montrer qu'il est préférable que les réductions du ruthénium et du cobalt soient proches temporellement pour favoriser des NBs présentant une morphologie optimisée. L'idée naturelle a donc été de synthétiser un précurseur bimétallique de cobalt dopé au ruthénium. Après avoir présenté la synthèse classique du laurate de cobalt et l'optimisation de son protocole, nous présenterons les résultats obtenus avec le précurseur bimétallique.

#### a. Synthèse du laurate de cobalt

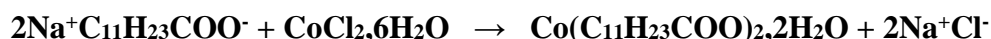
La synthèse du laurate de cobalt est réalisée en suivant un protocole en deux étapes décrit par Ségolène Combettes lors de son stage.

##### Synthèse du laurate de sodium :



L'acide laurique (0,5M) et la soude (0,5M) sont dissous dans de l'eau déionisée puis chauffés à ~80°C sous agitation magnétique. La solution doit être limpide.

##### Synthèse du laurate de cobalt :



Le chlorure de cobalt hydraté (0,25M) est dissout dans de l'eau déionisée puis ajouté à la solution de laurate de sodium.

La méthode classique de synthèse du laurate de cobalt, étudiée par Ségolène Combettes, utilise des proportions stœchiométriques de réactifs (acide laurique, soude et chlorure de cobalt). Avec ce protocole, il y a une possibilité d'une présence résiduelle en sel métallique ( $\text{CoCl}_2$ ) suite à un très léger excès en fonction lié aux incertitudes de pesés, ou une mauvaise dissolution de l'acide laurique à chaud. Afin d'éviter ce risque, nous avons modifié les proportions en réactifs, l'acide laurique est désormais ajouté en excès (0,55 M soit 2.2 équivalents par rapport au cobalt contre 2 au préalable).

La solution obtenue est placée sous l'agitation de l'ultra turrax (figure II-26a). L'agitation est maintenue une heure jusqu'à obtenir une pâte rose fluo. La pâte est filtrée sur Büchner puis lavée 4 fois avec de l'eau déionisée. La pâte est ensuite transférée dans un cristallisateur puis séchée à l'étuve à 50°C. Le but de cette étape est d'éliminer les traces d'eau en surface et dans la structure cristalline du laurate de cobalt. Cependant, une température de séchage excessive détériore le laurate de cobalt en phase cristalline non souhaitée voire en phase amorphe. Différents allotropes (L1, L2 et L3) peuvent être obtenus en fonction des conditions de séchage utilisées (Figure II-26b-c).

Le composé L1 est un laurate de cobalt dihydrate. Les deux composés L2 et L3 sont anhydres. Ils présentent tous les trois une structure lamellaire constituée d'un feuillet de cobalt et de deux chaînes carboxylates greffées sur ce feuillet. La distance inter-feuillet dépend de la nature du plan de cobalt et de la configuration des chaînes carbonées. Les deux variétés allotropiques L2 et L3 possèdent des distances inter-feuillet distinctes liés à deux organisations différentes des chaînes carbonées (insert Figure II-26c).

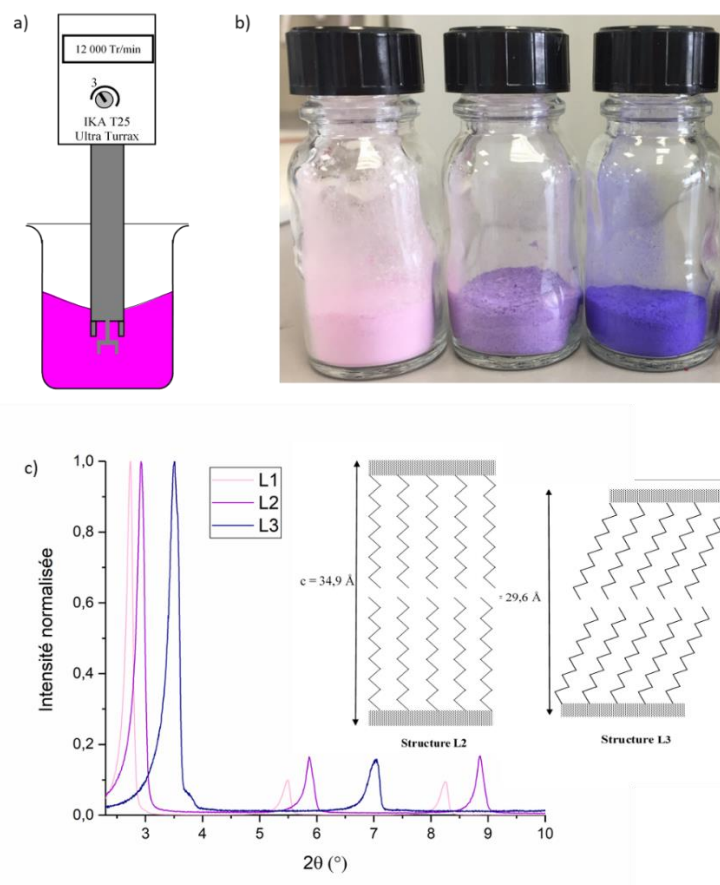


Figure II-26 : a) Schéma du système d'agitation (turrax) utilisé pour la préparation du laurate de cobalt, b) photo des laurate de cobalt L1, L2 et L3 obtenus après différents temps de séchage et c) les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles correspondants ( $\lambda_{Co}$ ). En insert la représentation schématique des deux phases allotropes anhydres L2 et L3 présentant des distances interfeuillet de 34,9 et 29,6 Å.

#### b. Caractérisation du laurate de cobalt – optimisation de l'étape de séchage

Les études antérieures menées au sein du laboratoire ont montré que le composé L2 permettait la synthèse de bâtonnets avec les meilleurs rapports d'aspect et des bouts moins évasés. Le protocole jusqu'alors utilisé consistait en un séchage à l'étuve à 50°C durant 168h, cependant un mélange de phase L2 et L3 était souvent obtenu. Le protocole de séchage a donc été optimisé et consiste désormais en des cycles de 12H de séchage à 50°C. Entre chaque étape de séchage, la poudre est soigneusement broyée enfin d'augmenter l'homogénéité du laurate de cobalt et caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG).

### Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différentes phases L1, L2 et L3 sont représenté en figure II-26c. La mesure aux petits angles montre une série de pics d'intensité décroissante et équidistants indexés comme la réflexion (001) et ses harmoniques (002) et (003). Dans le cas de la structure L2, la distance interfeuille est de 34,9 Å. Le diffractogramme permet de ainsi de confirmer la nature du laurate de cobalt synthétisé et l'absence de phase parasite par exemple du laurate de sodium.

Après 12h de séchage à 50°C, le laurate de cobalt est sous sa forme dihydratée (en noir Figure II-27). Entre 24H et 48H de séchage, la poudre est composée d'un mélange des phases L1 et L2. Au bout de 60H de séchage, le laurate de cobalt est sous la phase cristalline L2 souhaité sans trace de la phase cristalline L3 (en rouge figure II-27).

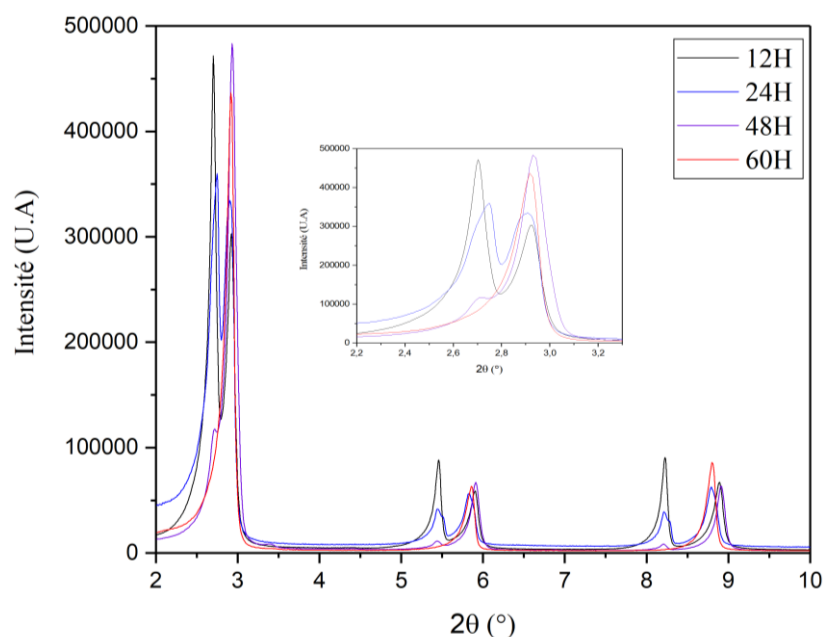


Figure II-27 : DRX du laurate de cobalt obtenu après des temps de séchage à 50°C de 12h (noir), 24h (bleu), 48h (violet) et 60h (rouge).

### Analyses Thermogravimétriques (ATG)

La quantité d'eau au sein du matériau est quantifiée par analyse thermogravimétrique. Le matériau est chauffé sous air à 600°C avec une rampe de 10°C/min. La masse de l'échantillon est mesurée en fonction de la température. Deux thermogrammes représentatifs sont présentés en Figure II-28.

La perte de masse autour de 100°C pour le laurate L1 est identifiée comme une perte de l'eau d'hydratation du composé. Les valeurs caractéristiques de cette perte d'eau sont de 7% en accord avec la formule  $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mais proche de 0% pour les phases L2 et L3, confirmant la nature anhydre de ces phases. La masse molaire du laurate de cobalt peut être déduite des mesures ATG.



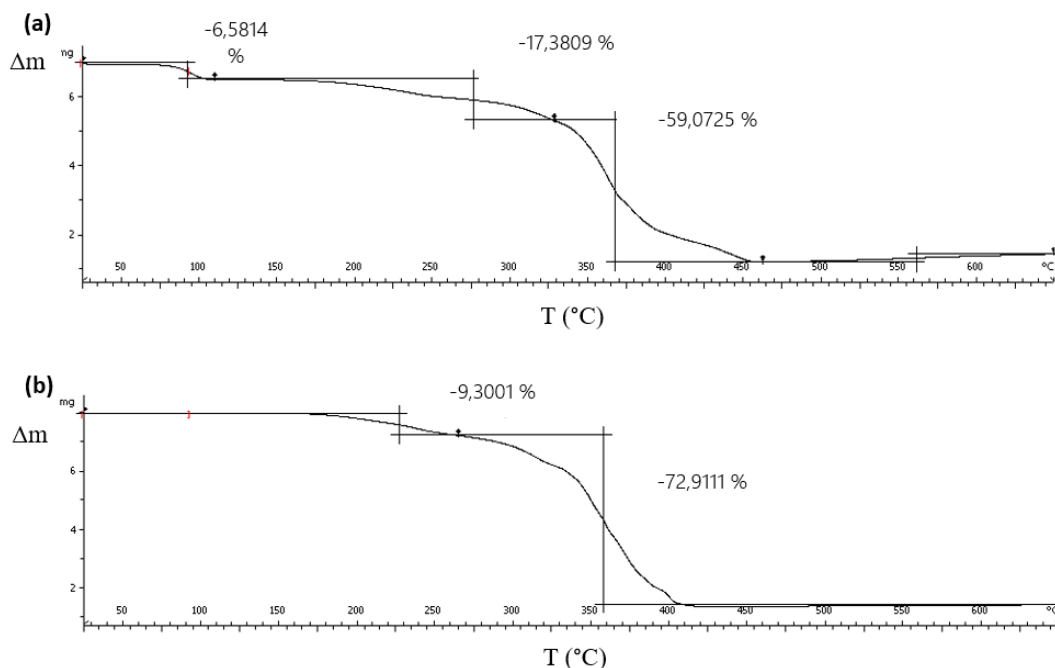


Figure II-28 : Analyse par ATG (a) d'un laurate de cobalt hydraté (L1) et (b) d'un laurate de cobalt anhydre (L2).

### c. Préparation de laurate de Cobalt dopé Ruthénium – effet sur la synthèse des NBs de Co

Fort de ce nouveau protocole de synthèse du laurate de cobalt, nous avons préparé un précurseur bimétallique Co-Ru. Le but est de modifier l'étape de nucléation en évitant l'ajout d'un sel de Ru et forcer une réduction temporellement proche des deux métaux. La stœchiométrie introduite entre les précurseurs de Co ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de ruthénium ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) est choisie afin d'obtenir la même proportion entre le cobalt et le ruthénium que dans les synthèses classiques soit  $[\text{Ru}]/[\text{Co}] = 3\%$ .

Une structure lamellaire est observée par DRX (Figure II-29a). Les pics principaux sont aux mêmes positions que ceux du laurate de cobalt L2 et correspondent donc à une distance interfeuillet de  $34,9\text{\AA}$ . On peut donc supposer que les atomes de ruthénium ont substitué les atomes de cobalt au sein du feuillet.

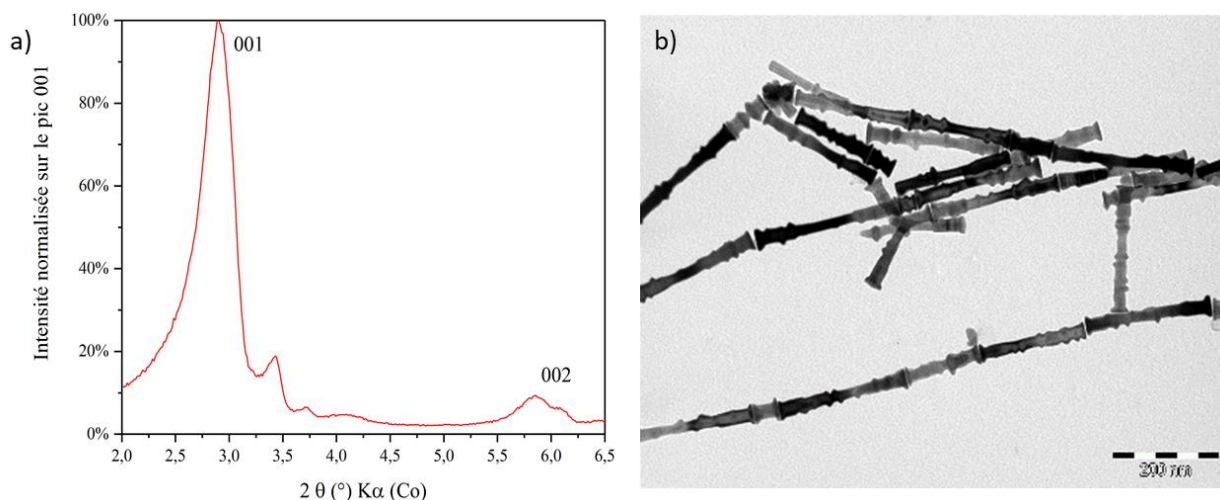


Figure II-29 : a) Diffractogramme du laurate de cobalt dopé au ruthénium. b) Cliché MET de NBs de cobalt obtenus à partir de la réduction du précurseur dopé à 170°C avec une rampe de 8°C/min.

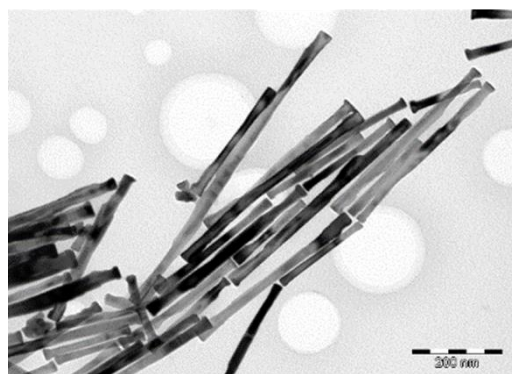
La synthèse des NBs de cobalt à partir de ce précurseur dopé conduit à des objets de plus gros diamètres (22 nm), plus longs (225 nm) et rugueux (Figure II-29b). Les bâtonnets présentent une cristallinité moindre selon l'axe c (25nm vs 40 nm habituellement). Des excroissances sont présentes le long des bâtonnets ce qui induit une rugosité supérieure.

Si la synthèse de NBs de Co a été possible à partir du précurseur de cobalt dopé au ruthénium, confirmant l'incorporation de Ru dans le précurseur, les particules obtenues sont loin de présenter la morphologie optimale. Des essais supplémentaires seraient nécessaires mais se révèlent longs et coûteux à mener, en effet le prix élevé du chlorure de ruthénium et les temps de séchage importants (60H) nous ont limité à quelques essais préliminaires.

### II.2.3 - Influence de la basicité du milieu – suivi au cours de la réaction

Les études précédentes de Yacoub Soumare et Evangelia Anagnostopoulou avaient montré le rôle important joué par la soude sur le contrôle morphologique (cf paragraphe II.1.3.4d). Nous avons repris cette étude en fixant la température de palier à 170°C avec une montée à 8°C/min.

Alors que nous travaillons habituellement avec une concentration en soude de 75 mM, nous avons observé l'impact d'une concentration réduite à 50 mM (Figure II-30). Les NBs obtenus sont plus gros et plus longs, en accord avec les conclusions précédentes. Le rapport d'aspect morphologique subit une nette augmentation alors que le rapport cristallographie reste constant.



		[NaOH]	75 mM	50 mM
MET	Diamètre moyen (nm)		13	19
	Longueur moyenne (nm)		75	274
	Rapport d'aspect		5,8	14
DRX	Taille moyenne des cristallites (10-10)		15	18
	Taille moyenne des cristallites (0002)		41	46
	Rapport d'aspect cristallographique		2,7	2,6

Figure II-30 : Cliché MET et tableau récapitulatif de NBs de cobalt préparé avec le chlorure de ruthénium hydraté avec une concentration en soude réduite à 50 mM. Pour comparaison, les caractéristiques des NBs obtenus avec une concentration classique de 75 mM sont rappelées.

La soude ayant un impact important sur la morphologie des NBs nous avons souhaité pouvoir suivre l'évolution de la basicité lors de la phase initiale de dissolution de la soude, puis lors de la synthèse.

### II.2.3.1 - Etape préliminaire de dissolution de la soude

#### a. Evolution temporelle de la concentration $[\text{Na}^+]$

Jusqu'à présent le protocole de dissolution de la soude est assez empirique et sujet à des variabilités fortes. Le protocole expérimental classique consiste en effet à chauffer le solvant (1,2 butanediol) à  $70^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  avec une agitation mécanique. Dès que les flocons de soude sont dissous, le chauffage est coupé. Le mélange basique doit revenir à température ambiante pour l'ajout des réactifs. La durée de cette étape de dissolution étant uniquement estimée par contrôle visuel de la solution, elle peut fortement varier d'un opérateur à l'autre.

Par conséquent l'objectif est donc de quantifier la cinétique de dissolution de la soude via des prélèvements d'aliqotes in-situ. La concentration en ion sodium ( $\text{Na}^+$ ) est ensuite déterminée à l'aide d'un spectromètre d'émission de flamme.

La spectrophotométrie d'émission de flamme est une technique de choix pour la quantification de l'ion sodium. Cette méthode spectroscopique est dédiée au dosage des métaux après excitation de ces derniers. En spectrophotométrie d'émission atomique on fournit de l'énergie sous forme thermique, ici une flamme. On obtient d'abord des atomes à l'état de vapeur qui vont ensuite se désexciter en émettant à une longueur d'onde caractéristique de l'élément (589 nm pour le Na). On mesure ensuite l'intensité du rayonnement qui est proportionnel à la concentration en ions métalliques en solution. L'échantillon est prélevé in-situ dans le milieu réactionnel puis est dilué dans l'eau pour permettre la mesure.

Nous avons réalisé une première gamme d'étalonnage à partir de chlorure de sodium entre 100 mM et la limite de quantification de l'appareil, puis mesuré l'évolution de la concentration en ions sodium lors de la dissolution de la soude à trois températures différentes (Figure II-31).

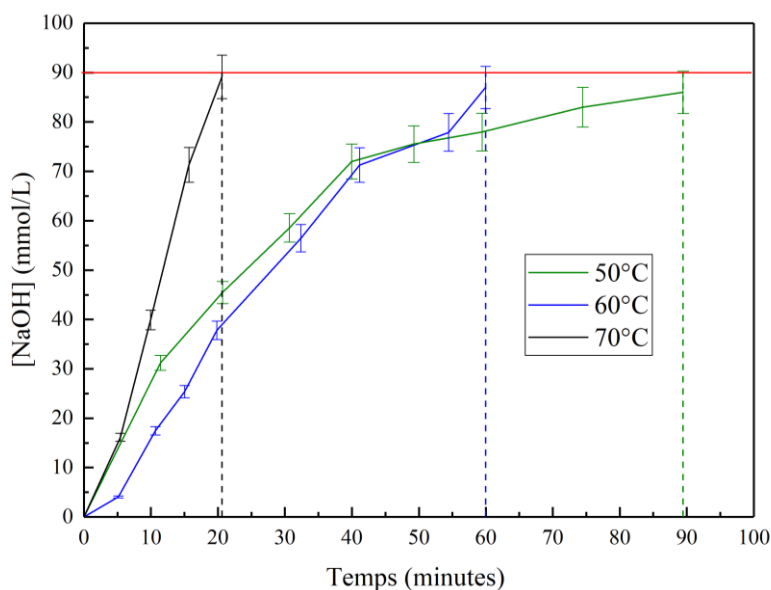


Figure II-31 : Cinétique de dissolution de la soude par spectrométrie d'émission de flamme avec une température de consigne de 50°C (vert), 60°C (bleu) ou 70°C (noir). La ligne rouge correspond à la concentration en ions sodium attendue pour une dissolution complète.

Comme l'on pouvait s'y attendre, plus la température de dissolution est élevée, plus la cinétique de dissolution est rapide. Dans les 3 essais, la dissolution de la soude est totale mais requiert des temps variants entre 20 et 90 min.

#### b. Impact sur la synthèse des NBs de Co.

Après préparation des solutions basiques de butanediol à différentes températures (50, 60 et 70°C), l'ensemble des réactifs (laurate de cobalt et chlorure de ruthénium hydraté) a été ajouté une fois les solutions revenues à température ambiante. Après une rampe à 8°C/min et une température de palier 170°C pendant 20 min, les NBs obtenus après une dissolution à 60°C et 70°C présentent des morphologies très similaires, comme le montre la figure II-32 et le tableau II-4.

		T° dissolution soude	50°C	60°C	70°C
MET	Diamètre moyen (nm)		13	19	18
	Longueur moyenne (nm)		102	120	138
	Rapport d'aspect		7,8	6,3	7,7
DRX	Taille moyenne des cristallites (10-10)		21	15	15
	Taille moyenne des cristallites (0002)		46	38	37
	Rapport d'aspect cristallographique		2,7	2,5	2,5

Tableau II-4 : Caractéristiques des NBs de Co obtenus après une première étape de dissolution de la soude effectuée à 50, 60 ou 70°C.

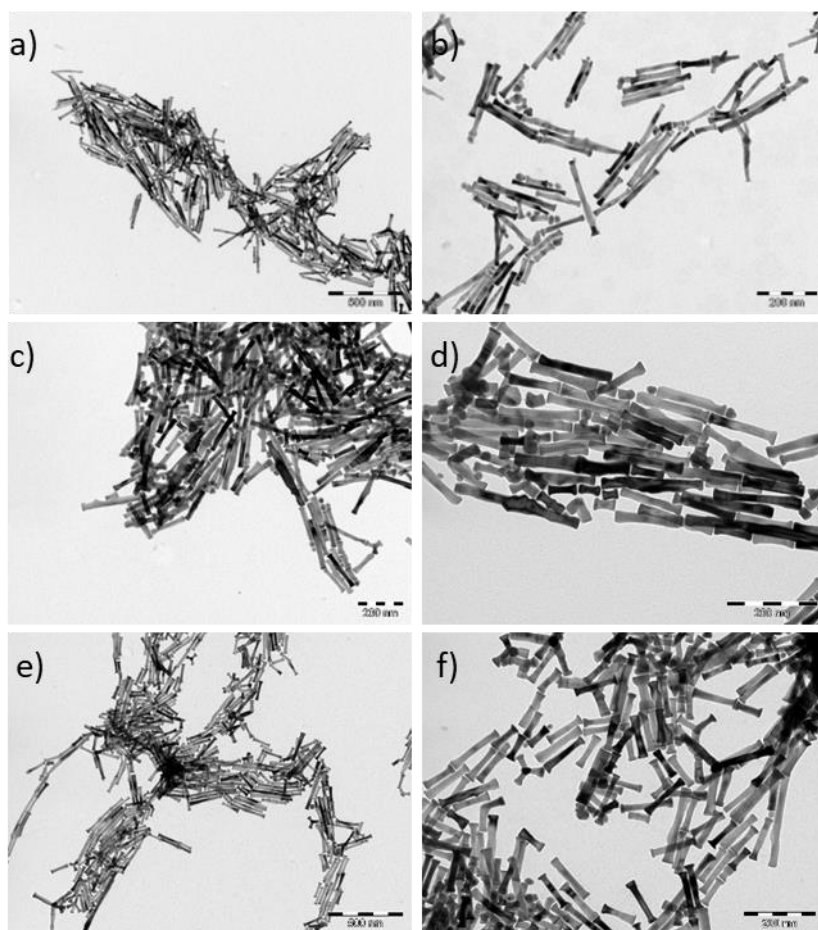


Figure II-32 : Clichés MET de NBs de Co obtenus après dissolution de la soude à une température de a,b) 70°C, c,d) 60°C et e,f) 50°C.

L'impact sur la morphologie des nanobâtonnets étant minime, le protocole de la dissolution de la soude est désormais standardisé avec une température de 70°C pendant 25 min, assurant ainsi la dissolution totale sans variabilité d'opérateurs.

#### II.2.3.2 - Evolution de la basicité au cours de la réaction

La basicité est un élément clé de la synthèse des NBs de Co. Les ions hydroxydes favorisent le caractère réducteur du polyol. Mais ils modifient aussi la nature des phases intermédiaires de  $\text{Co}^{(II)}$  avec potentiellement la formation d'hydroxy-laurate de cobalt au cours de la réaction avant la réduction. Le but est donc d'effectuer un suivi de la concentration en soude au cours de la réaction. N'ayant pu utiliser l'analyse à spectromètre de flamme pour cette étude, nous nous sommes contentés d'un dosage pH-métrique des ions hydroxydes et par chromatographie phase gaz (GC/MS). Le milieu de synthèse étant le butanediol nous avons dans un premier temps vérifié qu'il n'influçait pas le dosage. Une fois cette vérification effectuée, des prélèvements d'aliqotes de 2,5 mL ont été effectués et dilués dans de l'eau permuté en début de synthèse, lors de la montée à température (à  $T \sim 100^\circ\text{C}$ ) et en fin de réaction. Le dosage est effectué à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique dilué.

Le 1<sup>er</sup> prélèvement, en début de réaction donne une concentration de 90 mM d'ions hydroxyde, confirmant les résultats du dosage de l'ion sodium. Les 2 autres prélèvements en revanche donnent un pH = 7, indiquant la neutralisation des ions  $\text{OH}^-$ .

La neutralité en fin de synthèse peut s'expliquer par la réduction de  $\text{Co}^{2+}$ , qui, comme le montre la figure II-16a, libère des ions  $\text{H}^+$ . Or ces protons neutralisent les ions  $\text{OH}^-$  introduits dans le milieu.

La neutralité observée pour une température réactionnelle de  $100^\circ\text{C}$  est plus inattendue. Les aliquotes étant prélevés rapidement au cours de la réaction et uniquement dans la partie supérieure du milieu réactionnel, on peut supposer qu'ils ne contiennent pas la phase solide  $\text{Co(II)}$ . Une hypothèse, qu'il nous faudrait confirmer, est que les ions  $\text{OH}^-$  se sont liés aux ions  $\text{Co(II)}$  pour former la phase intermédiaire.

Afin de confirmer cette hypothèse, des analyses complémentaires de la phase solide et de la solution devraient être effectuées notamment en utilisant des spectromètres de masse avec ionisation par électro spray.

#### II.2.4 - Evolution vers une synthèse solvothermale

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique, l'implémentation de conditions solvothermales en présence d'amines à longues chaînes (hexadécylamine, HDA) au lieu de la soude semble très intéressant.

Disposant d'autoclaves au laboratoire (Figure II-33a) nous avons ensuite essayé d'implémenter le protocole expérimental décrit par J. Ping Liu et son équipe. Typiquement, le laurate de cobalt (II) (2,07 g, 4,5 mmol),  $\text{RuCl}_3$  (0,0037 g, 0,018 mmol), Hexadécylamine (0,5810 g, 2,4 mmol) et 60 mL de 1, 2 Butanediol sont introduits dans une enceinte en verre (100 mL) avec le rapport molaire  $\text{Ru/Co}$  fixé à 0,4%. L'enceinte a été purgée sous Ar pendant 5 minutes, puis fermée par un septum. Ensuite, l'enceinte a été placée dans un bain à ultrasons, chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 60 min, conduisant à une solution homogène présentant des reflets violet (Figure II-33b). L'enceinte est alors placée dans le réacteur autoclave, une atmosphère d'1 bar d' $\text{H}_2$  est ajouté puis la solution est chauffée à  $250^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ . Après 75 min de réaction à  $250^\circ\text{C}$  le réacteur est refroidi. Des capteurs de pression et de température nous permettent de suivre en temps réel ces deux paramètres comme le montre la figure II-33c.

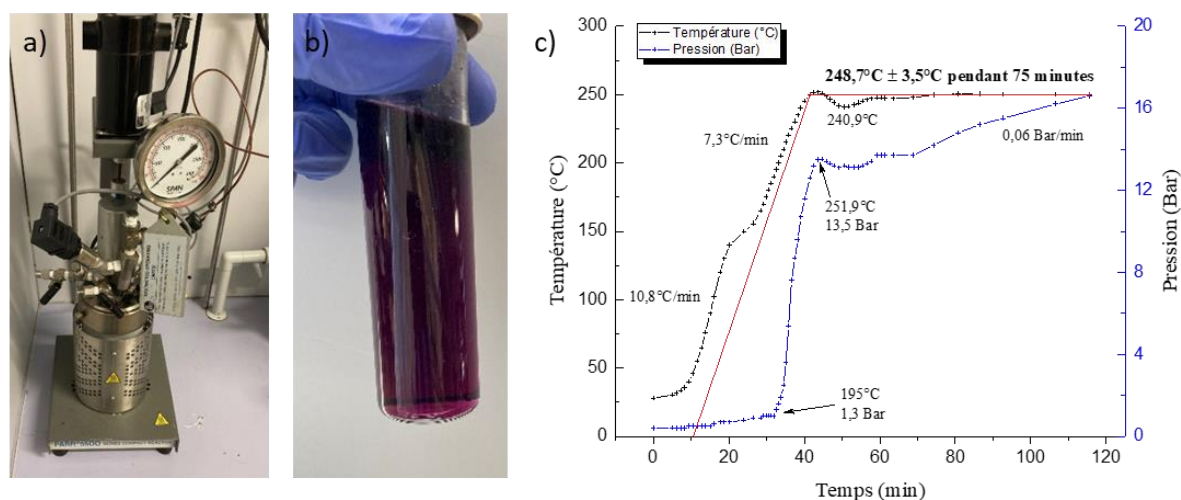


Figure II-33 : a-b) Photo du réacteur autoclave et le mélange réactionnel après les 60min de dissolution aux ultrasons. c) évolution temporelle de la température (croix noire) et de la pression (croix bleue) au cours de la réaction. Le profil de consigne est indiqué par la courbe rouge.

Malgré la reproduction des conditions décrites dans la littérature, les NBs de cobalt obtenu présentent toujours une distribution bimodale (Figure II-34a). La morphologie des particules tend vers la forme ellipsoïdale idéale mais la présence des particules quasi sphériques (diamètre 13 nm, longueur 16 nm, distribution rouge) conduit à des propriétés magnétiques décevantes (Figure II-34b). Le cycle d'aimantation présente en effet un retournement en deux temps avec un champ coercitif  $\mu_0 H_c = 280$  mT.

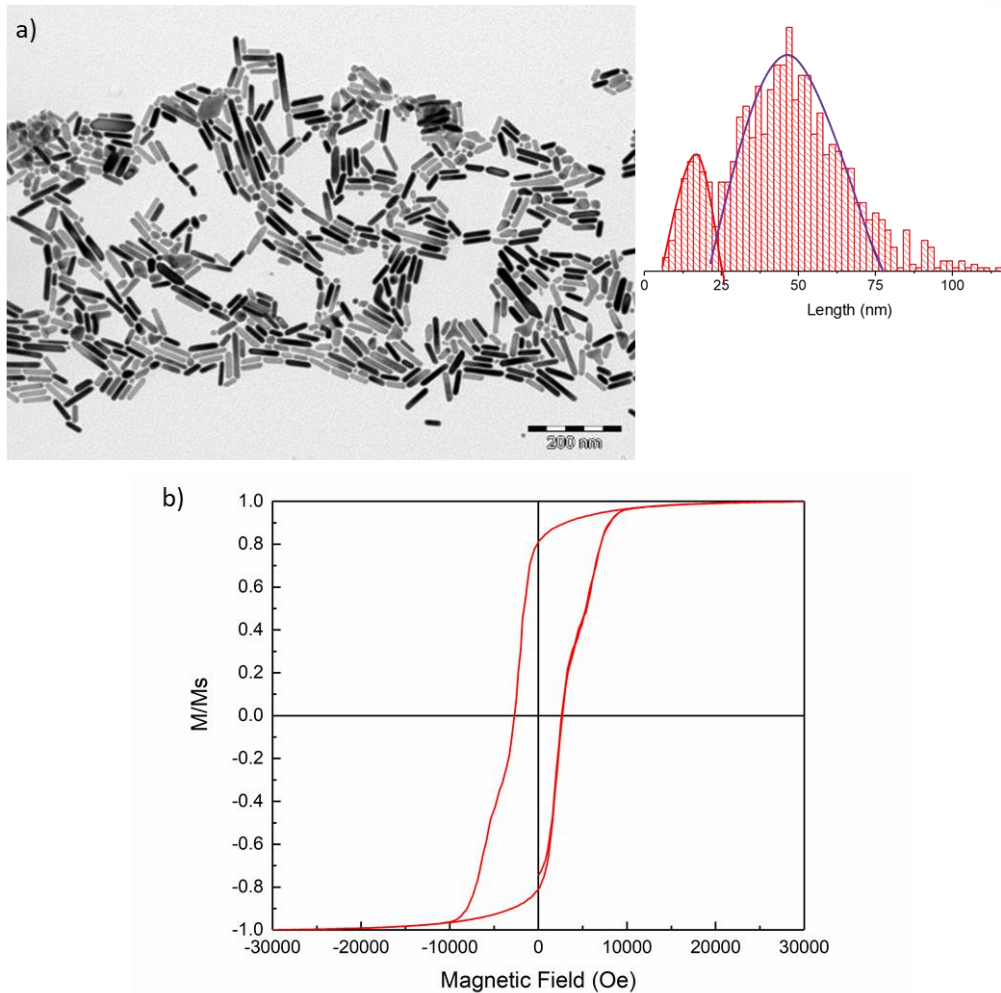


Figure II-34 : a) Cliché MET de NBs de Co préparé en autoclave. La distribution en taille présente deux distributions : des particules quasi sphériques (en rouge) ou des NBs (en violet). b) Cycle d'aimantation à 300K.

Si les résultats obtenus ne sont pas à la hauteur des attentes, le protocole de dissolution des précurseurs de cobalt et de ruthénium est néanmoins intéressant et mériterait d'être testé pour les synthèses classiques en chauffage ballon ou à terme pour des synthèses en flux.

### II.2.5 - Conclusion sur la synthèse de NBs de Co.

Les conditions expérimentales ont une importance capitale sur la morphologie des nanobâtonnets de cobalt. Une fluctuation de 5°C sur la température du palier peut modifier la taille et la morphologie des bâtonnets. Le suivi in situ permet de surveiller le bon déroulement de la synthèse. Tous les essais effectués permettent de dégager quelques grandes tendances sur le contrôle morphologique des bâtonnets. La vitesse de montée et la concentration en soude sont des leviers afin d'augmenter la taille de bâtonnets.

La perspective de cette étude paramétrée serait de coupler les différents paramètres identifiés. Il serait en effet intéressant de combiner une légère diminution de la vitesse de montée en température avec une diminution de la concentration en soude, ce afin d'augmenter la taille globale des bâtonnets sans pour autant obtenir des extrémités évasées.

En l'état actuel de notre étude, on peut synthétiser de manière reproductible trois grandes familles d'échantillons (Tableau II-5) présentant des diamètres de 13 nm (référence A), 19 nm (B) ou 22 nm (C).

	A	B	C
Diamètre (nm)	13	19	22
Longueur (nm)	120	321	177
Rapport d'aspect	9,2	16,9	8,0

Tableau II-5 : Grandeurs caractéristiques issues des mesures MET des trois types de NBs.

## II.3 - Optimisation des conditions de lavage des NBs – vers des fractions volumiques élevées

L'objectif de cette thèse étant la préparation d'aimants permanents intégrés et performants, le traitement post-synthèse des NBs pour éliminer le solvant polyol et les résidus de synthèse est primordial afin de permettre l'obtention de fractions magnétiques volumiques élevées dans le matériau final. Nous présenterons dans un premier temps l'optimisation du protocole de lavage grâce à un suivi par chromatographie des surnageants de lavage. Ensuite les propriétés magnétiques de l'assemblées obtenues à partir des trois grandes familles de NBs seront comparées.

### II.3.1 - Procédure de lavage

Une fois synthétisés, les NBs doivent être extraits du milieu réactionnel pour permettre leur alignement en des assemblées denses. Les composés à éliminer sont des sels (NaCl), des matières organiques (acide laurique, 1,2-butanediol et 1-hydroxybutan-2-one) et les germes de ruthénium en excès. L'objectif est de purifier par un protocole simple les bâtonnets sans en altérer les propriétés, notamment en évitant l'oxydation du cobalt.



### II.3.1.1 - Détermination des fractions volumiques

Typiquement, le milieu réactionnel est dilué dans un solvant puis les nanoparticules décantent via l'utilisation d'un aimant. De façon empirique, le protocole mis en place par Evangelia Anagnostopoulou consiste en deux lavages à l'éthanol absolu suivis de deux lavages avec du chloroforme. Afin de quantifier l'efficacité de ce lavage, des analyses thermogravimétriques et par magnétométrie sont effectuées sur les NBs purifiés sous forme de poudre.

#### ***Encart technique – Analyses thermogravimétriques (ATG)***

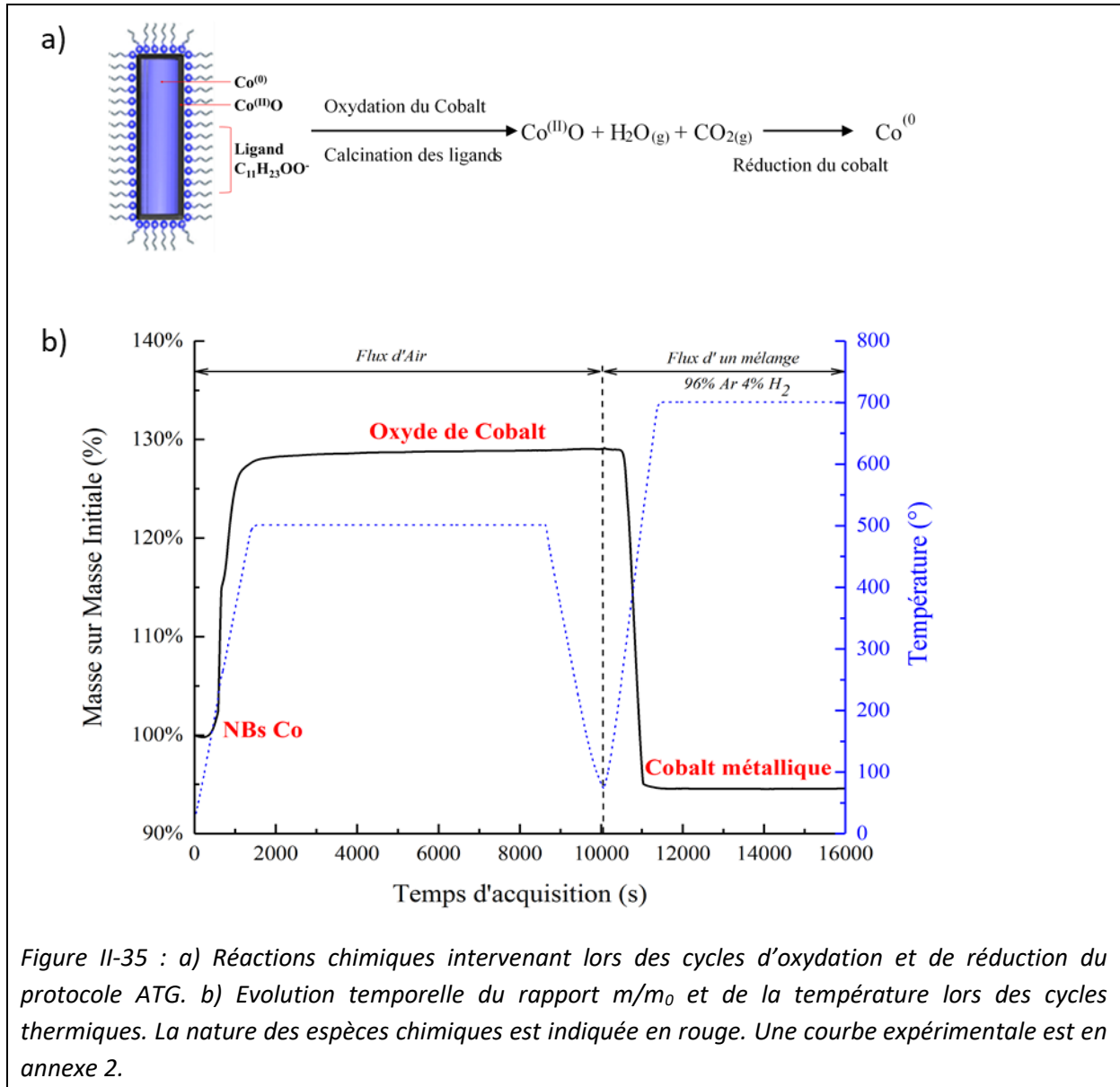
L'analyse thermogravimétrique permet d'étudier la variation de masse d'un matériau (désorption ou absorption) en fonction de la température. Dans notre cas cette analyse nous permet de déterminer la teneur en Co de notre échantillon après un cycle d'oxydation (calcination à 500°C sous air) et de réduction (calcination à 700°C sous un mélange Ar-H<sub>2</sub> 5%). Les réactions chimiques intervenant pendant ces cycles sont schématisées en figure II-35.

Lors de la calcination à 500°C sous flux d'air, la combustion des ligands provoque une perte de masse tandis que l'oxydation du cobalt métallique via l'oxygène conduit à une prise de masse. Les deux réactions se déroulent en même temps et la prise de masse est largement supérieure à la perte conduisant à une variation positive  $\Delta m_1$ .

Au terme de cette étape, la totalité de l'échantillon est convertie en oxyde de Cobalt (CoO). L'étape suivante du cycle est la réduction de l'oxyde en métal et conduit donc à une perte de masse  $\Delta m_2$ .

Le pourcentage massique de cobalt total, combinant le cœur de cobalt métallique et la couche d'oxyde natif est calculé par la perte totale en masse soit la différence normalisée entre la masse finale et la masse initiale :

$$\%wt (Co_{total}) = 1 + \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m_0} \text{ (Eq. 6)}$$



Les résultats de magnétométrie permettent de déterminer la teneur en cobalt métallique des NBs à partir de l'aimantation à saturation de la poudre mesurée, rapportée à l'aimantation à saturation théorique du cobalt ( $M_{S_{théo}} = 160 \text{ emu/g}$ ).

$$\%wt (Co_{m\acute{e}tal}) = \frac{M_{S_{exp}}}{M_{S_{th\acute{e}o}}} \text{ (Eq. 7)}$$

En couplant ce résultat avec la teneur en Cobalt total déterminé par ATG, nous pouvons remonter à la teneur massique en oxyde de cobalt et en matière organique :

$$\%wt (Co^{(II)}) = \%wt (Co_{total}) - \%wt (Co_{m\acute{e}tal}) \text{ (Eq. 8)}$$

$$\%wt (CoO) = \%wt (Co^{(II)}) \times \frac{M(Co) + M(O)}{M(Co)} \text{ (Eq. 9)}$$

Finalement, le pourcentage massique en ligand est déterminé par la soustraction des autres composantes du matériau.

$$\%wt (Ligand) = 1 - \%wt (CoO) - \%wt (Co_{m\acute{e}tal}) \quad (Eq. 10)$$

Les pourcentages volumiques sont déterminés à partir des pourcentages massiques et des densités soit :

$$\rho (Co \text{ hcp}) = 8,9 \text{ g.cm}^{-3} ; \rho (CoO) = 6,4 \text{ g.cm}^{-3} ; \rho (Ligand) = 0,9 \text{ g.cm}^{-3}$$

Nous avons donc comparé les fractions volumiques obtenues sur un même lot de NBs mais purifiés avec différents protocoles, comme résumés dans le tableau II-6.

Outre ces valeurs quantitatives obtenues sur les poudres, des analyses par chromatographies ont été réalisées sur les surnageants de lavage afin de détecter la présence résiduelle des produits ont été analysées par chromatographie phase gaz couplé avec une analyse de masse.

#### **Encart technique : Chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse – GC-MS**

La chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) a été utilisée pour étudier les solvants de lavages des NBs de cobalt. La chromatographie permet la séparation des composés organiques en fonction de leurs affinités avec la colonne. Le but est d'identifier et de quantifier l'efficacité des solvants lors de l'étape de lavage des NBs. En plus de l'analyse en masse, les composés organiques sont analysés séparément afin d'identifier le temps de rétention caractéristique de chaque composé.

L'identification des composés est assurée par le spectromètre de masse. Le spectre de masse est comparé à une banque de donnée. L'aspect quantitatif est assuré par l'utilisation d'un étalon interne. Il permet la normalisation des chromatogrammes (figure II-36) et ainsi d'analyser l'aire sous les pics d'intérêt afin de les comparer entre deux lavages. Dans notre cas, l'étalon interne est le dodécane. Cette technique permet une analyse semi-quantitative.

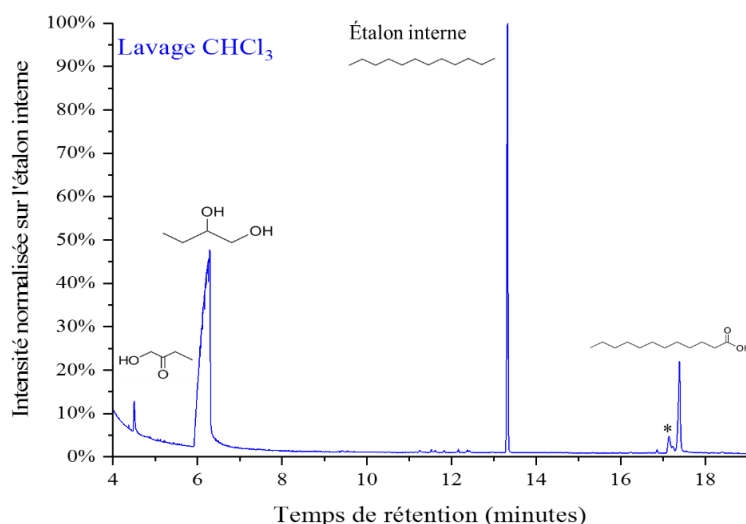


Figure II-36 : Chromatogramme du surnageant du 2<sup>ème</sup> lavage au chloroforme, les pics caractéristiques de la 1-hydroxybutan-2-one, du 1,2 butanediol et de l'acide laurique sont observés après un temps de rétention de 4,5 ; 6,5 et 17,5 min, respectivement. \* : hydroxytoluène butyle inhibiteur présent dans le solvant de dilution.

L'analyse des chromatogrammes lors du lavage classiquement utilisé montre que l'éthanol permet l'extraction du solvant (le 1,2 butanediol) et du produit de son oxydation soit le 1-hydroxybutan-2-one. Cependant, la quantité de ligand restante est importante.

	Lavage	Pourcentage Massique			Pourcentage Volumique		
		Co <sup>(0)</sup>	CoO	Ligand	Co <sup>(0)</sup>	CoO	Ligand
Famille C	2x EtOH 2x CHCl <sub>3</sub>	88%	7%	6%	58%	6%	36%
	4x THF 2x CHCl <sub>3</sub>	86%	11%	3%	65%	12%	23%
	4x THF anhydre 2x CHCl <sub>3</sub>	91%	8%	1%	83%	10%	7%
	4x CHCl <sub>3</sub>	90%	9%	1%	80%	11%	10%
A	4x CHCl <sub>3</sub>	79%	13%	8%	45%	10%	45%

Tableau II-6 : Comparaison des fractions massiques et volumiques déterminées par mesures ATG et VSM sur des poudres purifiés de NBs de 22 nm de diamètre, soit la famille C. Un essai a été réalisé sur des NBs de plus petits diamètres (13 nm), référencés A.

Le choix initial pour le remplacement de l'éthanol s'est initialement porté sur le tétrahydrofurane (THF). Le THF permet en effet l'extraction des tous les composés organiques, y compris les ligands, mais nécessite pour cela 4 lavages (Tableau II-6, 2ème ligne).

Afin de déterminer si les potentiels trace d'eau présentent dans le THF commercial pouvait être un problème et induire une oxydation des NBs, du THF anhydre, prélevé d'un purificateur de solvant a été utilisé. Une diminution des teneurs en CoO et en ligands a été obtenue (Tableau II-6, 3ème ligne).

Afin de diminuer le nombre de lavages nécessaires, nous avons étudié un protocole n'utilisant que le chloroforme. Les chromatogrammes montrent l'absence de tout résidu organique au terme du 3ème lavage (Figure II-37). A l'avenir 3 lavages au chloroforme seront donc utilisés pour purifier les NBs.

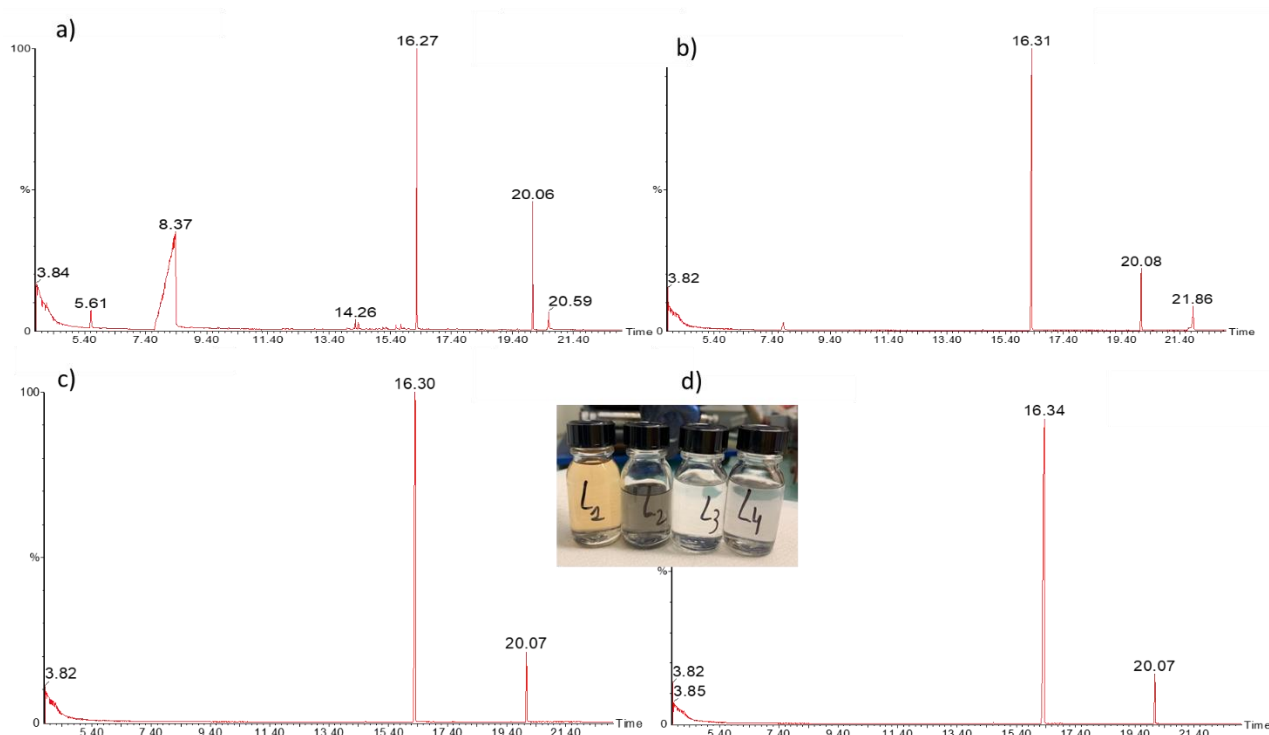


Figure II-37 : Chromatogrammes issus des a) 1<sup>er</sup>, b) 2<sup>ème</sup>, c) 3<sup>ème</sup> et d) 4<sup>ème</sup> lavages au chloroforme. Insert : photo des surnageants. Les spectres de masses des composés sont annexe 3.

### II.3.1.2 - Influence de la surface spécifique sur les teneurs obtenues

L'objectif du protocole de lavage étant d'obtenir un pourcentage volumique en cobalt métallique maximal nous avons souhaité étudier l'impact de la surface spécifique des NBs sur cette valeur. En effet, les NBs de petits diamètres, qui développent une surface spécifique importante, devraient présenter des pourcentages relatifs en oxyde et ligand supérieurs. Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus sur des NBs présentant un diamètre supérieur à 20 nm (famille C). Nous allons désormais tester le protocole de lavage à base de chloroforme sur des NBs de 13 nm (famille A).

Nous notons que la fraction volumique en cobalt métallique est beaucoup plus faible que précédemment, 45% contre 80% (Tableau II-6). Calculons donc les surfaces spécifiques développées par ces deux types de NBs afin de voir si la différence observée leur est imputable. Le modèle théorique est basé sur des bâtonnets de base hexagonale de diamètre notée  $D$  et de longueur notée  $L$  représentés en figure II-38. La surface totale générée par un bâtonnet est l'addition des aires basales et latérales (Eq. 11):

$$A(\text{NBs}) = 2 \times A(\text{Basale}) + 6 \times A(\text{Latérale}) = 2 \times \frac{3\sqrt{3}}{2} \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 + 6 \times \left(\frac{D}{2}\right) \times L \quad (\text{Eq. 11})$$

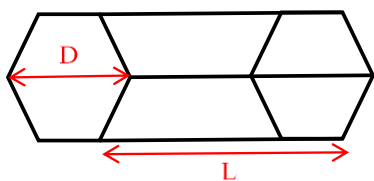


Figure II-38 : Modèle géométrique des NBs de cobalt utilisé pour le calcul théorique de la masse surfacique en ligand.

Les études précédentes par DFT ont montré des densités surfaciques de  $0,06/\text{\AA}^2$  et  $0,093/\text{\AA}^2$  pour une monocouche de carboxylate sur les faces basales {0002} et latérales {10-10}[35]. On peut donc déduire le nombre de ligands qui recouvre théoriquement un NB si l'on n'a plus qu'une seule monocouche en surface :

$$\text{Nbre Ligand} = 0,06 \times 2 \times A(\text{Basale}) + 0,093 \times 6 \times A(\text{Latéral}) \text{ (Eq. 12)}$$

Ce nombre de ligands par NBs permet de déduire la masse correspondante et de la comparer à la masse de Co métallique et de CoO (en considérant une couche d'oxyde de 0,8 nm d'épaisseur).

En considérant les NBs C (D = 22 nm; L = 177 nm) nous trouvons alors une fraction massique en ligands de 9%, bien supérieure à la valeur expérimentale de 1% déterminée (Tableau II-6). Cette différence significative peut s'expliquer par un taux de couverture de surface bien inférieur (d'un facteur 8) par rapport aux prédictions théoriques, ces dernières ayant été faites avec des chaînes courtes, un encombrement stérique supérieur ne peut donc pas être écarté. En appliquant ces mêmes calculs aux NBs A (D= 13 nm, L = 120 nm), une fraction massique de 15% est attendue, là encore supérieure à la fraction massique expérimentale.

Bilan : Le développement des méthodes d'analyse pendant cette thèse a permis une approche rationalisée de la purification des NBs. L'optimisation des étapes de lavage a permis une augmentation significative de la fraction volumique magnétique au sein d'une poudre de NBs (de près de 22% par rapport au lavage classique). L'objectif désormais est de caractériser magnétiquement des assemblées de NBs de cobalt alignés sous champ.

### II.3.2 - Elaboration d'assemblées denses de NBs de cobalt

Désormais, nous allons étudier les propriétés magnétiques d'assemblées de NBs de cobalt préparées à partir des trois lots de bâtonnets avec des tailles différentes.

Pour rappel, le lot A correspond au diamètre minimal de 13 nm, le lot B au diamètre intermédiaire de 19 nm et le C au diamètre maximal de 22 nm. L'objectif est d'étudier l'influence de la morphologie des bâtonnets sur la qualité de l'alignement.

#### II.3.2.1 - Alignement sous champ

Après avoir été purifiés avec le protocole optimisé (4 lavages au chloroforme), les NBs ont été redispersés dans un faible volume de chloroforme (typiquement 300  $\mu\text{L}$ ), mis aux ultrasons pendant 10 min pour assurer une dispersion correcte puis déposé sur le substrat d'intérêt (un wafer de Si de 4mm x 4mm est classiquement utilisé).

Un champ magnétique externe homogène de 1T est alors appliqué dans l'entrefer d'un électro-aimant. Le chloroforme est laissé à évaporer à température ambiante pendant quelques heures (typiquement 5 H) afin d'obtenir un dépôt dense et compact sur le substrat ou sous forme d'aiguilles (Figure II-39b et c). Les assemblées sont ensuite caractérisées par microscopie électronique à balayage et magnétométrie VSM.

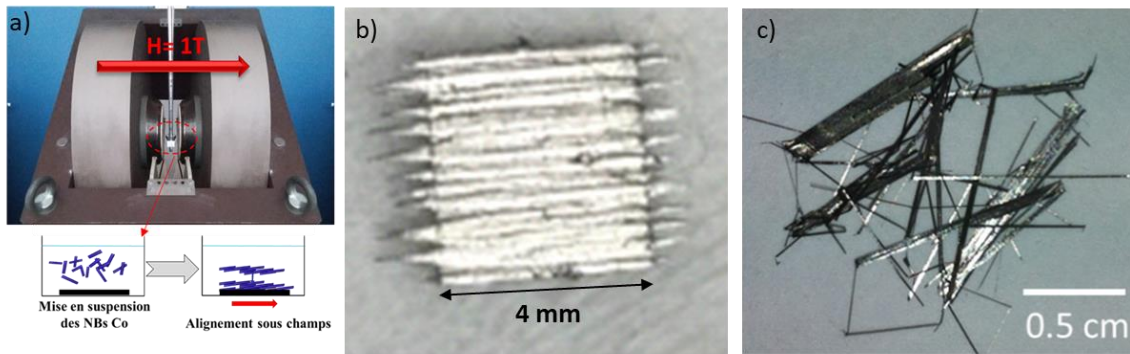


Figure II-39 : a) Electroaimant utilisé pour l'application du champ magnétique externe et vue schématique du procédé d'alignement des NBs, b) dépôt sur un substrat de Si de 4 mm x 4 mm et c) aiguilles issues de l'alignement des NBs de Co.

#### Encart technique : magnéto­métrie par échantillon vibrant (VSM)

Les mesures des propriétés magnétiques sont effectuées par Quantum Design physical property measurement system en configuration VSM. Les techniques de magnéto­métrie permettent de mesurer une grandeur proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué et/ou de la température. Dans notre cas, la température est toujours fixée à 300K. L'appareil utilisé est un magnéto­mètre VSM (pour Vibrating Sample Magnetometer). L'échantillon est placé sur un support qui oscille à 40Hz entre deux bobines de détection (bobine pick-up, Figure II-40).

Lorsque l'échantillon, qui présente un certain moment magnétique, bouge entre les bobines, l'induction magnétique qu'il génère induit une variation du flux magnétique dans les bobines. Une force électromotrice proportionnelle à cette variation est donc induite et permet de remonter au moment magnétique de l'échantillon.

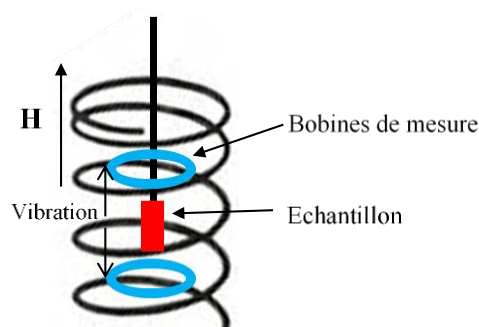


Figure II-40 : Schéma de principe d'un magnéto­mètre à échantillon vibrant [11].

Cette technique analytique permet de tracer le cycle d'hystérésis en aimantation d'un échantillon magnétique. Dans le cas de poudres, l'aimantation à saturation est divisée par la masse de l'échantillon. Cette valeur est ensuite comparée à la valeur du cobalt métallique soit 160 emu/g afin de déterminer le pourcentage de cobalt métallique. Le cycle d'hystérésis est tracé dans son intégralité puis les valeurs caractéristiques sont extraites.

## II.3.2.2 - Caractérisations

Les alignements préparés avec les 3 types de NBs ont été caractérisés par magnétométrie (Figure II-41 et tableau II-7). Le meilleur alignement est obtenu avec le lot A. En effet, nous obtenons le cycle carré ( $SQ = 74\%$ ), le meilleur rapport d'alignement ( $Mr/Ms = 90\%$ ) et le champ coercitif le plus élevé ( $\mu_0H_c = 500$  mT).

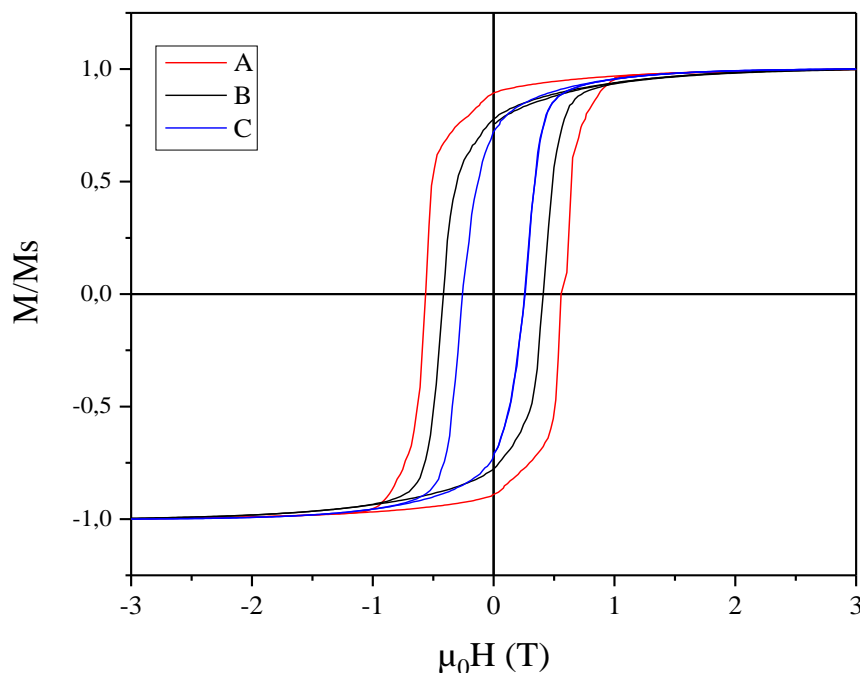


Figure II-41 : Cycles d'hystérésis des alignements obtenus à partir des NBs A (rouge), B (noir) et C (bleu).

	$\mu_0H_c$ (mT)	SQ	$Mr/Ms$	$F_v$
<b>A – 13 nm</b>	566	74%	90%	26%
<b>B – 19 nm</b>	411	58%	78%	19%
<b>C – 22 nm</b>	199	37%	72%	12%

Tableau II-7 : Champ coercitif ( $\mu_0H_c$ ), squareness (SQ), aimantation rémanente ( $Mr/Ms$ ) et fraction volumique ( $F_v$ ) des lots A, B et C.

On peut s'étonner de trouver des fractions volumiques faibles pour les assemblées préparées à partir des NBs les plus gros. En effet, en considérant une couche d'épaisseur constante d'oxyde de cobalt et de ligand, la fraction volumique du cobalt magnétique diminue lorsque le diamètre des NBs diminue. C'est ce qu'illustre la comparaison des deux dernières lignes du tableau II-7.

La caractérisation de la surface des assemblées par microscopie électronique à balayage permet de comprendre partiellement ce résultat (Figure II-42). En effet, les alignés obtenus à partir des NBs C présente une plus grande désorganisation, on peut notamment noter la présence de nombreux multipodes.

Autour de ces objets, des porosités sont laissées, conduisant à des fractions magnétiques volumiques moindres. Les alignements issus des NBs A et B présentent quant à eux un aspect plus compact.



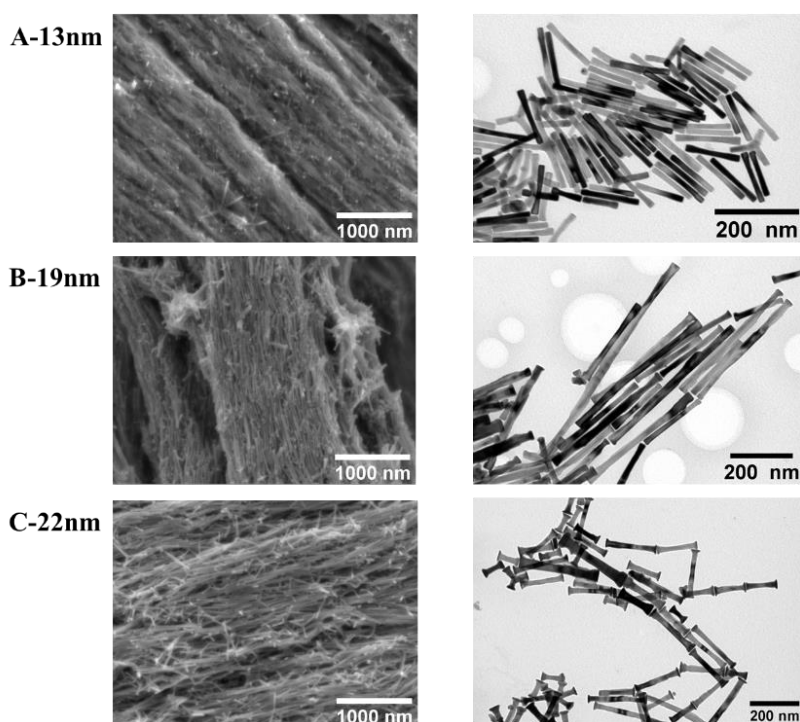


Figure II-42 : Clichés de microscopie électronique à balayage (colonne de gauche) des assemblées obtenues à partir des NBs de Co, observés par microscopie électronique à transmission (colonne de droite).

Les alignements ont également été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure II-43). Pour un alignement parfaitement ordonné, une extinction du pic de diffraction correspondant aux plans  $\{0002\}$  est attendu, tous ces plans devant se trouver perpendiculaire au substrat et donc hors des conditions de diffraction. Qualitativement on voit que le pic  $\{0002\}$  est encore très intense pour l'alignement obtenu avec les NBs C mais quasi absent pour les NBs A, confirmant les propriétés magnétiques et morphologiques déterminées précédemment.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons comparé les rapports d'intensité entre les pics principaux. Théoriques des rapports de 1 : 3 : 5 sont attendus entre les pics  $\{10-10\}$  ;  $\{0002\}$  ;  $\{10-11\}$  pour une poudre parfaitement aléatoire (Tableau II-8), des rapports beaucoup plus faibles sont obtenus pour les alignements. Un rapport de seulement 3% est ainsi obtenu entre les intensités des pics  $\{0002\}$  et  $\{10-10\}$  est obtenu pour l'alignement « A » mais ce rapport est 10 fois plus important pour l'alignement « C ».

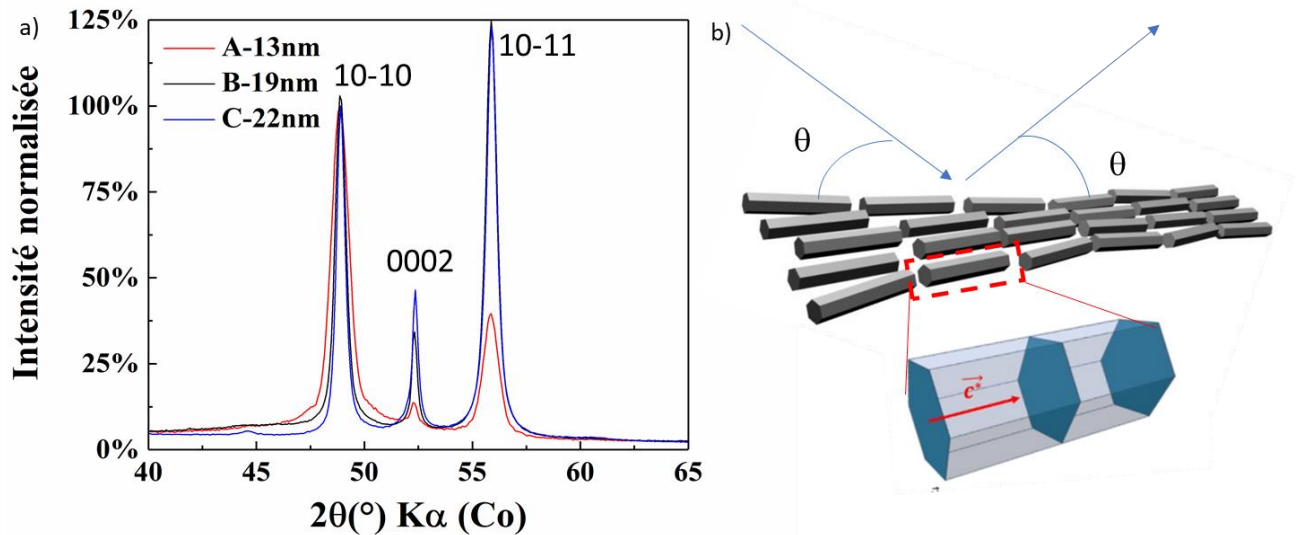


Figure II-43 : a) Diffractogramme des alignements obtenus à partir des NBs de Co A (rouge), B (violet) et C (bleu). b) vue schématique de l'alignement de NBs attendu et l'orientation des plans {0002}.

hkl	$I_{théo.}$	Rapport d'intensité théorique	A	B	C	C poudre
1010	0.2	1	1,00	1,00	1,00	1,00
0002	0.6	3	0,03	0,16	0,33	0,99
1011	1	5	0,35	1,33	1,53	3,72

Tableau II-8 : Intensités relatives des trois pics principaux de diffraction sur une poudre sans direction préférentielle ( $I_{théo.}$ , obtenue à partir de la fiche jcpds : 00-005-0727 1010) et sur les alignements observés. Pour comparaison les intensités mesurées sur une poudre de NBs sont également données. On peut noter qu'un alignement préférentiel est toujours observé, notamment dû au procédé de lavage magnétique des NBs pour la préparation de la poudre.

### II.3.2.3 - Détermination des (BH)<sub>max</sub>

Le produit énergétique maximal, (BH)<sub>max</sub>, peut être déduit des courbes d'aimantation en considérant les fractions volumiques magnétiques déterminées par analyse couplée ATG et VSM (cf. paragraphe II.3.1.1). En effet les courbes d'aimantation (M(H)) peuvent être converties en courbe d'induction (B(H)). Des valeurs de (BH)<sub>max</sub> comprises entre 37 et 70 kJ/m<sup>3</sup> sont ainsi obtenues.

Les conclusions rejoignent celles issues des autres techniques d'analyse. Les bâtonnets présentant un plus gros diamètre (C), présente de meilleures aimantations et inductions rémanentes (Figure II-44b, c) mais un (BH)<sub>max</sub> moindre car l'assemblage était désordonné. Les meilleures performances sont donc atteintes par les bâtonnets présentant certes une aimantation plus faible mais un meilleur alignement.

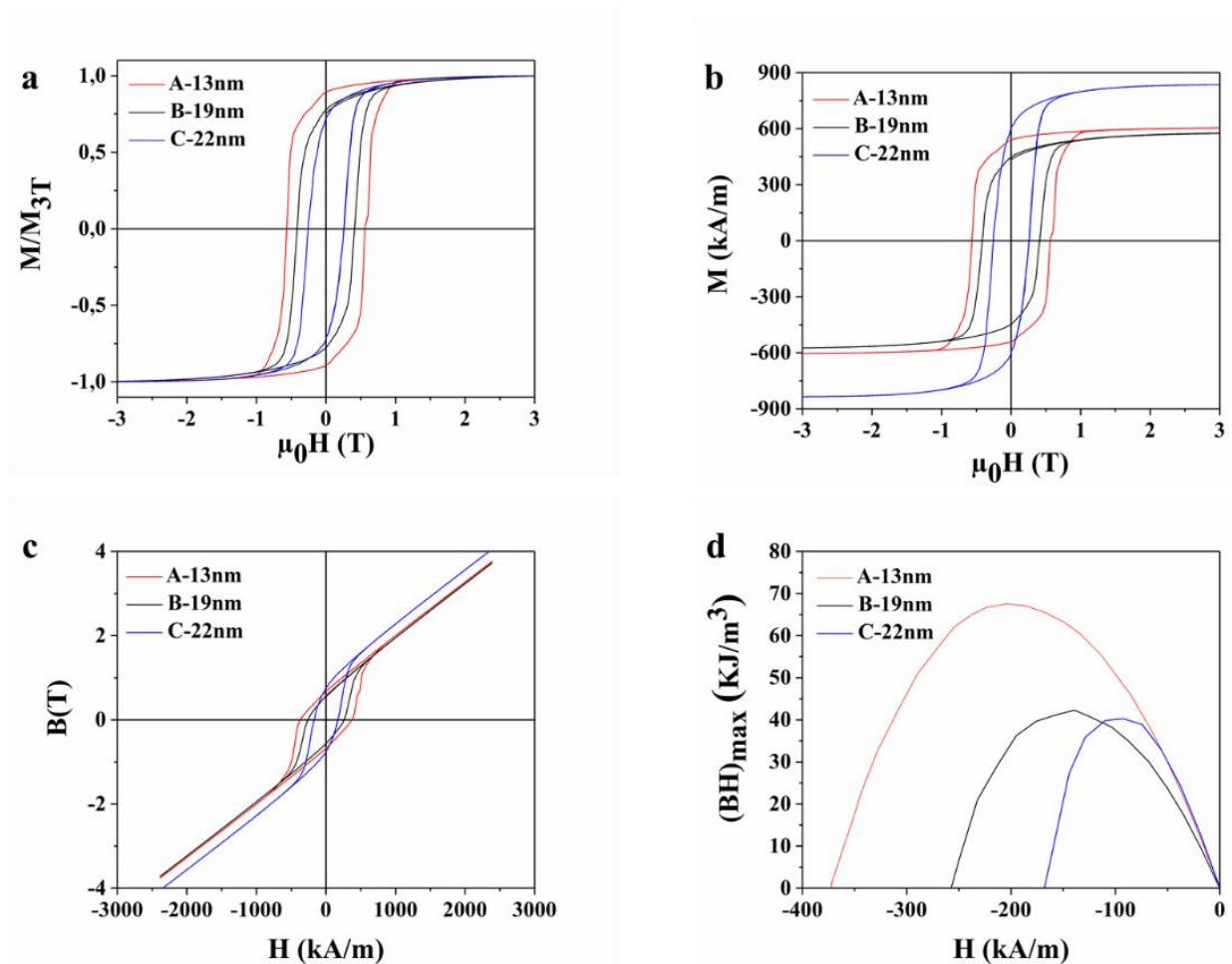


Figure II-44 : Cycle d'aimantation a) normalisé par rapport à l'aimantation à 3T, b) absolue prenant en compte la fraction volumique magnétique déterminée par ATG et VSM sur poudre ; c) cycle d'induction correspondant et d) produit énergétique BH pour les trois alignements préparés à partir de NBs de Co A (rouge), B (violet) et C (bleu).

## II.4 - Conclusion

Nous avons utilisé avec succès le procédé polyol pour synthétiser des NBs de cobalt répondant au cahier des charges pour fabriquer des aimants permanents par assemblage sous champ. Nous avons étudié plusieurs paramètres dont certains ne l'avaient jusqu'à présent jamais été. Cela nous a permis de définir des conditions pour des synthèses reproductibles de

NBs de diamètres différents. Nous avons mis au point une méthodologie pour étudier de façon détaillée l'influence de différents protocoles de lavages sur l'oxydation des NBs et sur la quantité de matière organique restant à la surface, et ce pour deux diamètres de NBs différents.

Cette étude nous a permis d'illustrer l'importance de contrôler précisément la morphologie des NBs et du protocole de lavage sur la qualité de l'orientation dans les assemblées de NBs obtenues par séchage sous champ magnétique. Des produits énergétiques de l'ordre de  $70 \text{ kJ.m}^{-3}$  ont ainsi été obtenus, ce qui correspond à des aimants permanents aux propriétés supérieures aux aimants à base d'oxyde de fer et de baryum / strontium (hexaferrites).

---

## Bibliographie

---

- [1] P. Aranda et J. M. García, « Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, n° 1-2, p. 214-219, août 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(02)00533-4.
- [2] A. Huczko, « Template-based synthesis of nanomaterials », *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 70, n° 4, p. 365-376, avr. 2000, doi: 10.1007/s003390051050.
- [3] M. Vázquez et L. G. Vivas, « Magnetization reversal in Co-base nanowire arrays: Magnetization reversal in Co-base nanowire arrays », *Phys. Status Solidi B*, vol. 248, n° 10, p. 2368-2381, oct. 2011, doi: 10.1002/pssb.201147092.
- [4] V. Vega *et al.*, « Magnetic Properties of (Fe, Co)–Pd Nanowire Arrays », *J. nanosci. nanotechnol.*, vol. 12, n° 9, p. 7501-7504, sept. 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.6547.
- [5] V. Vega *et al.*, « Template-Assisted CoPd Nanowire Arrays: Magnetic Properties and FORC Analysis », *J. nanosci. nanotech.*, vol. 12, n° 6, p. 4736-4743, juin 2012, doi: 10.1166/jnn.2012.4908.
- [6] M. Vázquez *et al.*, « Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 11, p. 6642-6644, juin 2004, doi: 10.1063/1.1687539.
- [7] 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, juin 2012, doi: 10.1063/1.4729782.
- [8] H. Zeng *et al.*, « Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, n° 9, p. 4718-4720, mai 2000, doi: 10.1063/1.373137.
- [9] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, et J.-L. Duvail, « Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires », *Eur. Phys. J. B*, vol. 20, n° 1, p. 35-54, mars 2001, doi: 10.1007/s100510170283.
- [10] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, et G. Seyedi, « Crystallinity and magnetic properties of electrodeposited Co nanowires in porous alumina », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, n° 10, p. 1826-1831, mai 2012, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.01.009.
- [11] A. Ramazani, M. Almasi Kashi, et A. H. Montazer, « Fabrication of single crystalline, uniaxial single domain Co nanowire arrays with high coercivity », *Journal of Applied Physics*, vol. 115, n° 11, p. 113902, mars 2014, doi: 10.1063/1.4868582.
- [12] F. Dumestre *et al.*, « Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, n° 42, p. 5213-5216, nov. 2003, doi: 10.1002/anie.200352090.

- [13] N. Liakakos *et al.*, « The Big Impact of a Small Detail: Cobalt Nanocrystal Polymorphism as a Result of Precursor Addition Rate during Stock Solution Preparation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n° 43, p. 17922-17931, oct. 2012, doi: 10.1021/ja304487b.
- [14] B. Cormary *et al.*, « Concerted Growth and Ordering of Cobalt Nanorod Arrays as Revealed by Tandem in Situ SAXS-XAS Studies », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 27, p. 8422-8431, juill. 2016, doi: 10.1021/jacs.6b01929.
- [15] R. Brayner, F. Fiévet, et T. Coradin, Éd., *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*. London: Springer London, 2013. doi: 10.1007/978-1-4471-4213-3.
- [16] F. Fiévet, J. P. Lagier, M. Figlarz, B. Blin, M. Bonneau, et H. Pastor, « A new process for the production of micronic and submicronic cobalt powders », *Inf. Chim.*, vol. 294, n° 247-248, 1988.
- [17] F. Fiévet *et al.*, « The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 14, p. 5187-5233, 2018, doi: 10.1039/C7CS00777A.
- [18] K. J. Lee, Y. I. Lee, I. K. Shim, B. H. Jun, H. J. Cho, et J. W. Joung, « Large-Scale Synthesis of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles », *SSP*, vol. 124-126, p. 1189-1192, juin 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.124-126.1189.
- [19] G. D. Bixler et B. Bhushan, « Biofouling: lessons from nature », *Phil. Trans. R. Soc. A.*, vol. 370, n° 1967, p. 2381-2417, mai 2012, doi: 10.1098/rsta.2011.0502.
- [20] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, et J. Gong, « Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 11, p. 4218, 2012, doi: 10.1039/c2cs15359a.
- [21] M. J. González, C. T. Hable, et M. S. Wrighton, « Electrocatalytic Oxidation of Small Carbohydrate Fuels at Pt-Sn Modified Electrodes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 49, p. 9881-9890, déc. 1998, doi: 10.1021/jp982792d.
- [22] V. Livshits, M. Philosoph, et E. Peled, « Direct ethylene glycol fuel-cell stack—Study of oxidation intermediate products », *Journal of Power Sources*, vol. 178, n° 2, p. 687-691, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.054.
- [23] Y. Soumare *et al.*, « Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity », *Advanced Functional Materials*, vol. 19, n° 12, p. 1971-1977, juin 2009, doi: 10.1002/adfm.200800822.
- [24] M. Pousthomis *et al.*, « Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios », *Nano Research*, vol. 8, n° 7, p. 2231-2241, juill. 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0734-x.
- [25] K. Mrad *et al.*, « Control of the crystal habit and magnetic properties of Co nanoparticles through the stirring rate », *CrystEngComm*, vol. 19, n° 25, p. 3476-3484, 2017, doi: 10.1039/C7CE00714K.
- [26] S. Ener *et al.*, « Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets », *Acta Materialia*, vol. 145, p. 290-297, févr. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.12.009.
- [27] 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.
- [28] K. Gandha, N. Poudyal, Q. Zhang, et J. P. Liu, « Effect of  $\text{RuCl}_3$  on Morphology and Magnetic Properties of CoNi Nanowires », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, n° 7, p. 3273-3276, juill. 2013, doi: 10.1109/TMAG.2013.2242872.
- [29] M. Xing, J. Mohapatra, J. Elkins, J. Beatty, et J. P. Liu, « Effects of packing density on the magnetic properties of cobalt nanowire assemblies », *AIP Advances*, vol. 9, n° 3, p. 035323, mars 2019, doi: 10.1063/1.5080152.

- [30] J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, J. Beatty, et J. P. Liu, « Extraordinary Magnetic Hardening in Nanowire Assemblies: the Geometry and Proximity Effects », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 13, p. 2010157, mars 2021, doi: 10.1002/adfm.202010157.
- [31] J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, et J. P. Liu, « Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 824, p. 153874, mai 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153874.
- [32] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, et J. P. Liu, « High Energy Product Developed from Cobalt Nanowires », *Sci Rep*, vol. 4, n° 1, p. 5345, mai 2015, doi: 10.1038/srep05345.
- [33] J. Elkins, J. Mohapatra, M. Xing, J. Beatty, et J. P. Liu, « Structural, morphological and magnetic properties of compositionally modulated CoNi nanowires », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 864, p. 158123, mai 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158123.
- [34] E. Anagnostopoulou, « A new route for rare-earth free permanent magnets : synthesis, structural and magnetic characterizations of dense assemblies of anisotropic nanoparticles », 2016.
- [35] K. A. Atmane *et al.*, « Control of the anisotropic shape of cobalt nanorods in the liquid phase: from experiment to theory... and back », *Nanoscale*, vol. 6, n° 5, p. 2682, 2014, doi: 10.1039/c3nr03686c.
- [36] P. Sabatier et C. Gaudion, *C. R. Acad. Sci. Paris*, vol. 166, p. 1033-1039, 1918.

---

# Table des matières

---

## Chapitre III : Fabrication d'aimants permanents intégrés par le procédé de magnétophorèse

<b>III.1 - Assemblage dirigé par magnétophorèse</b> .....	74
<i>III.1.1 - Introduction</i> .....	74
<i>III.1.2 - Protocole expérimentale</i> .....	76
<i>III.1.3 - Réalisation de gradients de champs magnétiques localisés</i> .....	77
III.1.3.1 - Mesures magnétiques – Cycles d'aimantation dans le plan .....	77
III.1.3.2 - Détermination des gradients de champ magnétique : simulation par éléments finis ....	78
III.1.3.3 - Effet du champ magnétique extérieur sur les gradients de champ magnétiques .....	79
III.1.3.4 - Effet de la taille des blocs sur les gradients de champ magnétique.....	81
<i>III.1.4 - Elaboration d'aimants par magnétophorèse et caractérisations</i> .....	83
III.1.4.1 - Propriétés magnétiques des structures hybrides Ni-Co-Ni.....	85
III.1.4.2 - Actionnement d'un capteur MEMS gravimétrique .....	88
III.1.4.3 - Conclusions sur l'élaboration d'aimants permanents intégrés par magnétophorèse.....	89
<b>III.2 - Étude sur la stabilité et sédimentation des particules</b> .....	89
<i>III.2.1 - Principe de base de l'analyse granulométrique par sédimentation</i> .....	90
III.2.1.1 - Sédimentation intégrale.....	90
III.2.1.2 - Sédimentation différentielle .....	91
<i>III.2.2 - Montage expérimental</i> .....	92
<i>III.2.3 - Etude par sédimentation intégrale</i> .....	92
III.2.3.1 - Méthodologie .....	92
III.2.3.2 - Etude paramétrée : résultats préliminaires .....	94
<i>III.2.4 - Etude par sédimentation différentielle</i> .....	95
III.2.4.1 - Méthodologie .....	95
<b>III.3 - Conclusions</b> .....	98
Bibliographie .....	99

# Chapitre III : Fabrication d'aimants permanents intégrés par le procédé de magnétophorèse

Dans ce chapitre, basé sur les publications parues dans ACS Nano en 2021 « “Magnetophoresis-Assisted Capillary Assembly: a Versatile Approach for Fabricating Tailored 3D Magnetic Supercrystals” » et Advanced Engineering Materials en 2022 « “Hybrid Ni-Co-Ni Structures Prepared by Magnetophoresis as Efficient Permanent Magnets for Integration into Micro-Electro-Mechanical-Systems” », nous présentons une stratégie polyvalente reposant sur une approche d'assemblage capillaire assistée par magnétophorèse pour la fabrication de supercristaux magnétiques submillimétriques. Elle consiste en l'attraction spécifique et l'évaporation ultérieure d'une suspension de nanobatonnets (NBs) de cobalt, décrits au chapitre 2, sous l'effet de gradients de champ magnétique.

Les matériaux nanostructurés obtenus peuvent être directement intégrés dans des substrats, avec des dimensions bien contrôlées et des positions précises, ou fabriqués comme des aimants individuels macroscopiques.

Après une rapide introduction du principe, la fabrication d'aimants est présentée en utilisant des blocs de Ni électrodéposés. Une fois soumis à un champ magnétique extérieur, ces blocs, magnétiquement doux, servent de concentrateurs de flux et induisent des gradients de champ magnétique locaux qui guident l'assemblage des batônnetts. L'optimisation des paramètres expérimentaux (géométrie des blocs de Ni, champ externe appliqué) est discutée plus en détail sur la base de simulations par éléments finis et d'une caractérisation structurale et magnétique détaillée des aimants obtenus. Une preuve de concept de l'efficacité de ces aimants, consistant en l'actionnement électromagnétique d'un dispositif MEMS, est ensuite présentée grâce à une collaboration avec le LAAS. Le rôle primordial de la stabilité des suspensions ayant été révélé au cours des expériences, une étude par sédimentation a été menée afin d'optimiser les solvants et la concentration en NBs utilisés. De plus, les tailles et densité caractéristiques des assemblées préformées par les NBs avant l'assemblage par magnétophorèse ont été déterminées afin d'être implémentés dans le modèle développé au chapitre IV.

## III.1 - Assemblage dirigé par magnétophorèse

### III.1.1 - Introduction

Comme le montre la figure III-1, notre méthode d'assemblage dirigé à partir d'une suspension concentrée en NBs repose sur :

- (i) l'alignement des NBs grâce à un champ magnétique externe et leur accumulation dans des zones de fort gradient de champ (par magnétophorèse)
- (ii) leur compaction due aux forces capillaires lors de l'évaporation du solvant.



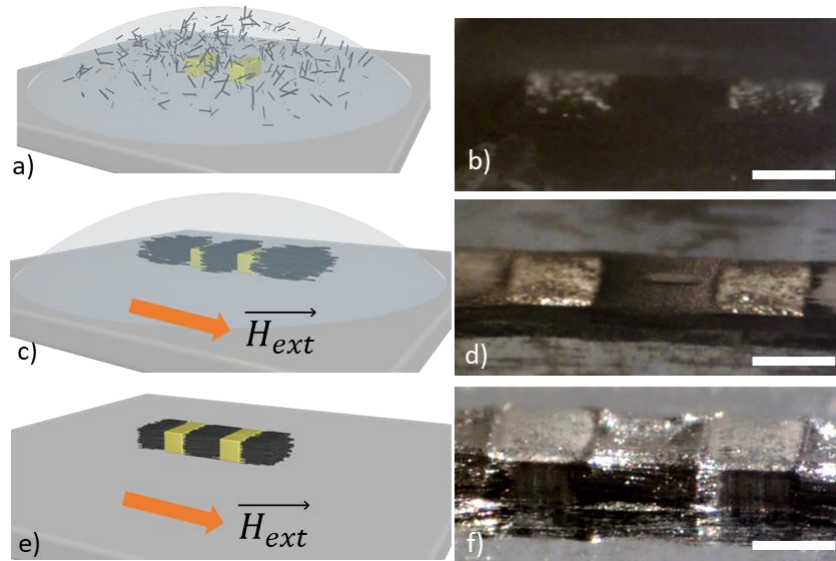


Figure III-1 : a,c,e) Vues schématiques des étapes successives du procédé de fabrication des matériaux magnétiques et b,d,f) les images optiques correspondantes, barre d'échelle = 500  $\mu\text{m}$ . a,b) dépôt gouttes d'une suspension concentrée de NBs de Co sur un substrat décoré de blocs de Ni, c,d) alignement sous champ magnétique externe et attraction par magnétophorèse vers les blocs de Ni aimantés, e,f) assemblage dense obtenu après évaporation complète du solvant.

Combinée à la microfluidique, la magnétophorèse a suscité un intérêt considérable pour la séparation et le tri de fluides complexes, en utilisant une solution diluée de particules superparamagnétiques [1] [2]. Par conséquent, la description analytique du phénomène est bien documentée pour les objets isotropes en présence de gradients élevés, utilisés dans la technique de séparation magnétique à forts gradients (HGMS), ou dans le cas de séparation magnétique à faible gradient [3]. Cependant, seuls quelques rapports traitent des particules anisotropes [4] [5].

L'étude des forces en présence et du mécanisme d'assemblage sera discuté en détails au chapitre 4, nous nous limiterons ici à l'expression de la force magnétophorétique :

La force  $\vec{F}_m$  agit sur la particule et l'attire vers les gradients de champ magnétique positif :

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (\text{Eq. 1})$$

Dans nos conditions expérimentales, le champ magnétique externe est appliqué selon la direction  $\vec{x}$ . En considérant le caractère ferromagnétique et l'anisotropie élevée du bâtonnet (cf chapitre II), on peut considérer que l'aimantation d'un NB de Co s'écrit  $\vec{m} = m \cdot \vec{x}$ , et conduit ainsi à la forme simplifiée de la force magnétophorétique :

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} = \begin{pmatrix} m \cdot \frac{\partial B_x}{\partial x} \\ m \cdot \frac{\partial B_y}{\partial x} \\ m \cdot \frac{\partial B_z}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (Eq. 2)$$

Cette force étant proportionnelle au gradient de champ magnétique, il est primordial de pouvoir générer à façon des zones présentant de forts gradients. Dans la littérature, des gradients de champ de l'ordre de  $200 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$  sont classiquement utilisés pour une attraction à faibles gradients. Nous considérerons ici qu'un tel gradient sera suffisant pour permettre l'assemblage dirigé de NBs.

### III.1.2 - Protocole expérimental

L'assemblage des NBs de cobalt est effectué à l'aide d'un électroaimant, alimenté par un générateur de puissance pilotable par ordinateur grâce à un programme LabView dédié. Une caméra permet de suivre l'assemblage (Figure III-2).

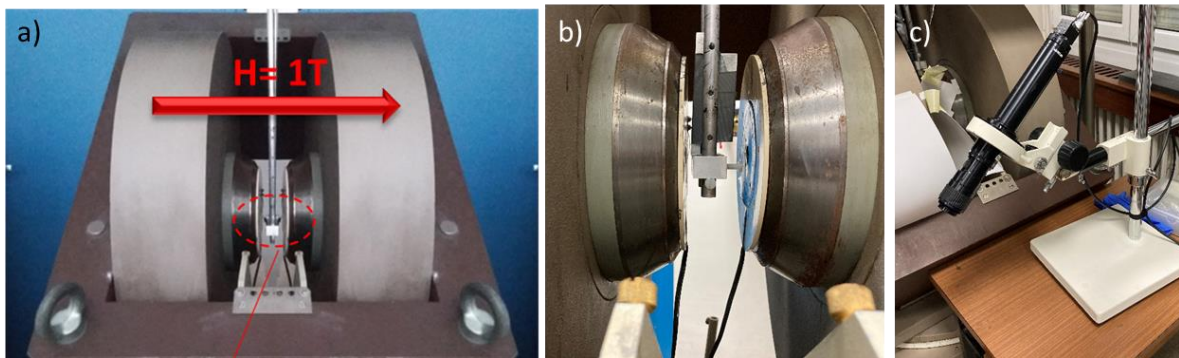


Figure III-2 : Photo de a) l'électroaimant utilisé, b) la zone utile située entre les pièces polaires où est inséré l'échantillon et c) la caméra qui permet une visualisation du procédé.

Le procédé d'imprégnation est le suivant :

- Une suspension concentrée de NBs de Co dispersés dans de l'anisole ( $[\text{Co}] \sim 80 \text{ g/L}$ ) est déposée par goutte ( $10 \mu\text{L}$ ) sur le substrat à champ nul. Le champ magnétique externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$  est ensuite appliqué, ce qui entraîne l'alignement des NBs de Co dans la direction du champ, et le mouvement des NBs de Co vers les blocs de Ni. Cette étape dure typiquement 1 minute.
- Les NBs de Co en excès qui n'ont pas été attirés par les blocs de Ni sont ensuite lavés sous champ avec du chloroforme ( $3 \times 100 \mu\text{L}$ ).

L'évolution du champ magnétique pendant ce procédé est reportée Figure III-3. Le dépôt a été répété 6 fois afin de remplir tout l'espace entre les blocs de Ni ( $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ). Après l'évaporation complète du solvant, les dépôts sont caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et magnétométrie.

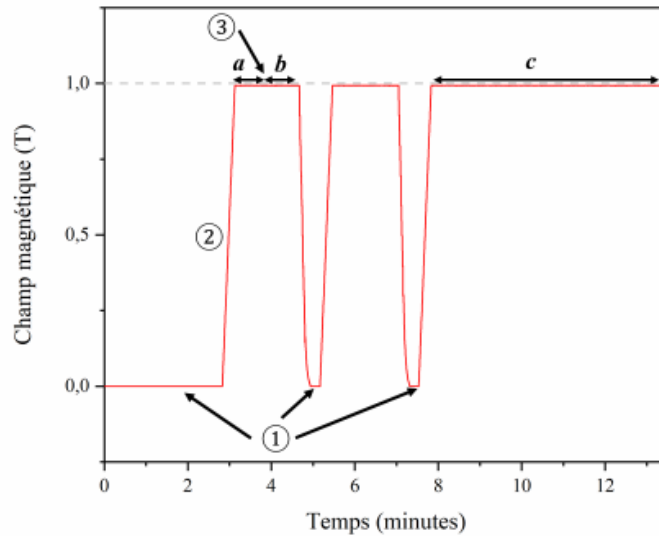


Figure III-3 : Evolution du champ magnétique externe appliqué au cours du temps. 1 : dépôt par goutte de la suspension de NBs, 2 : mise sous champ ; a : alignement sous champ et magnétophorèse, b : séchage ; 3 : lavage au chloroforme ; c : séchage final de 5 min répétés toutes les 3 imprégnations.

### III.1.3 - Réalisation de gradients de champs magnétiques localisés

Des blocs de Ni ont été électrodéposés par David Bourrier au LAAS sur un substrat de silicium pour servir de concentrateur de flux, une fois placés dans un champ magnétique extérieur (Figure III-4). Leur largeur ( $w = 500 \mu\text{m}$ ), leur hauteur ( $h = 150 \mu\text{m}$ ) et l'espacement entre les blocs ( $\Delta x = 500 \mu\text{m}$ ) ont été maintenus constants. Nous allons étudier l'impact de la longueur ( $l$ ) et du champ magnétique externe ( $\mu_0 H_{\text{ext}}$ ) sur les gradients de champ magnétique.

#### III.1.3.1 - Mesures magnétiques – Cycles d'aimantation dans le plan

Les blocs de Ni présentent un champ coercitif très faible ( $\mu_0 H_C < 5 \text{ mT}$ ) et une aimantation à saturation proche de la valeur du massif ( $M_S = 500 \pm 10 \text{ kA.m}^{-1}$ ).

Le champ de saturation  $\mu_0 H_{\text{sat}}$ , déterminé comme le champ auquel l'aimantation  $M$  atteint la valeur de  $0,95 M_S$ , dépend fortement du facteur de forme. Ce champ varie entre  $135 \text{ mT}$  (pour  $l = 1000 \mu\text{m}$ ) et  $390 \text{ mT}$  (pour  $l = 100 \mu\text{m}$ )

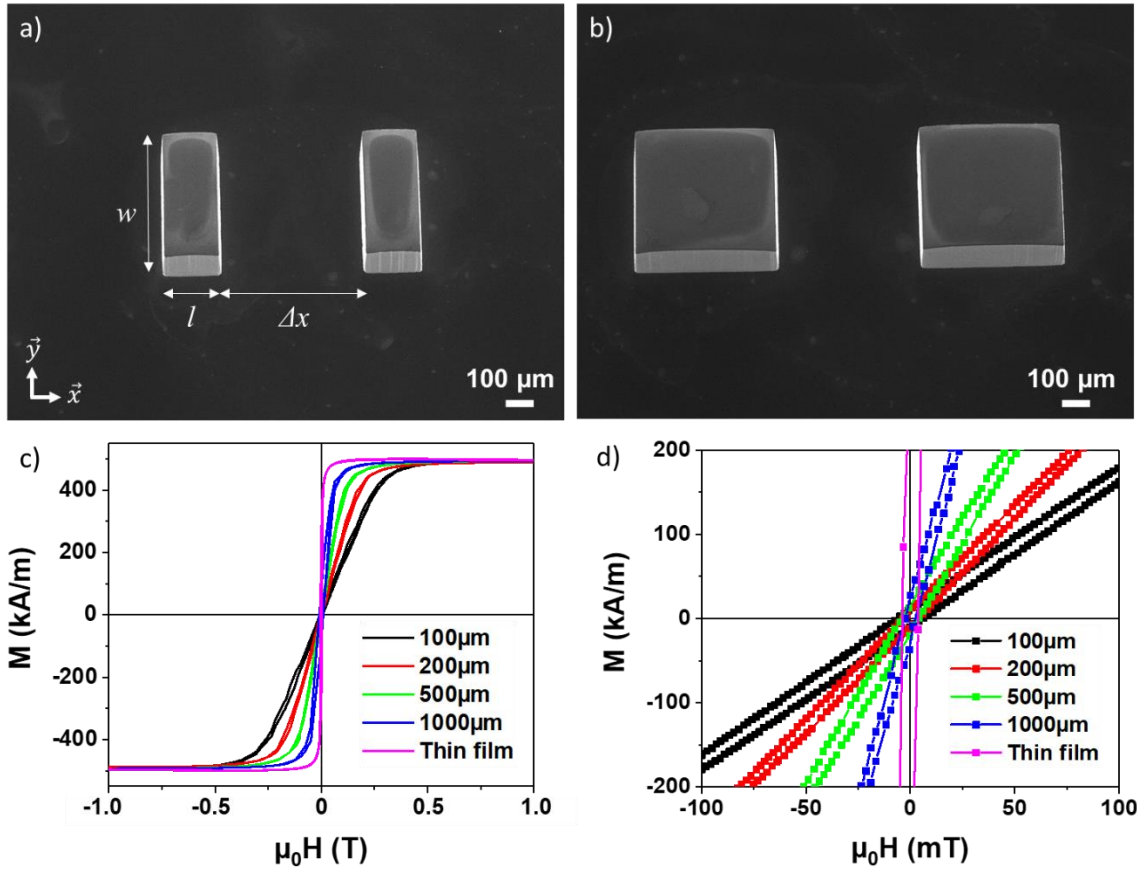


Figure III-4 : Images MEB de blocs de Ni présentant une longueur  $l$  de a)  $200\ \mu\text{m}$  et b)  $500\ \mu\text{m}$ . c) Cycle d'aimantation à  $300\text{K}$  mesuré dans le plan selon la direction  $\vec{x}$  pour des blocs de Ni de différentes longueurs ( $l = 100$  à  $1000\ \mu\text{m}$ ) et une couche mince de Ni de  $5\ \mu\text{m}$ . d) zoom sur les bas champs.

### III.1.3.2 - Détermination des gradients de champ magnétique : simulation par éléments finis

Les gradients de champ magnétique induits par les deux blocs de Ni ont été cartographiés à l'aide de calculs par éléments finis (Comsol Multiphysics, figure III-5). Les propriétés magnétiques mesurées expérimentalement et présentées en Figure III-2 sont utilisées dans les simulations. En considérant la géométrie du système, la cartographie des gradients est effectuée dans les deux plans de symétrie  $xy$  et  $xz$  contenant le centre des blocs (Figure III-5b).

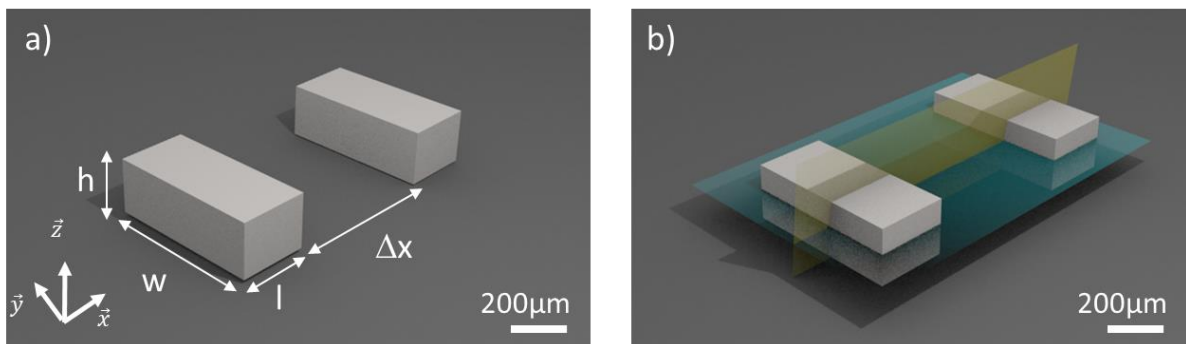


Figure III-5 : Vue schématique des blocs de Nickel modélisés mettant en évidence a) les dimensions latérales ( $w$ : largeur =  $500\ \mu\text{m}$ ;  $h$ : hauteur =  $150\ \mu\text{m}$ ;  $l$ : longueur;  $\Delta x$ : espace =  $500\ \mu\text{m}$ ) et b) les deux plans de symétrie  $xy$  (en vert) et  $xz$  (en jaune) qui passent par le centre des blocs et qui permettent de tracer les gradients magnétiques.

En considérant un champ magnétique externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1\text{T}$ , classiquement utilisé dans cette étude et en l'appliquant suivant la direction  $\vec{x}$ , des gradients pouvant atteindre  $3000\text{T}\cdot\text{m}^{-1}$  sont attendus au voisinage des blocs (Figure III-6). Le code couleur permet à la fois de rendre compte de l'intensité des gradients de champs mais également de leur direction. Pour faciliter la lecture, des flèches ont été rajoutées sur les cartographies pour indiquer le sens de la force magnétophorétique ressentie par les NBs de Co.

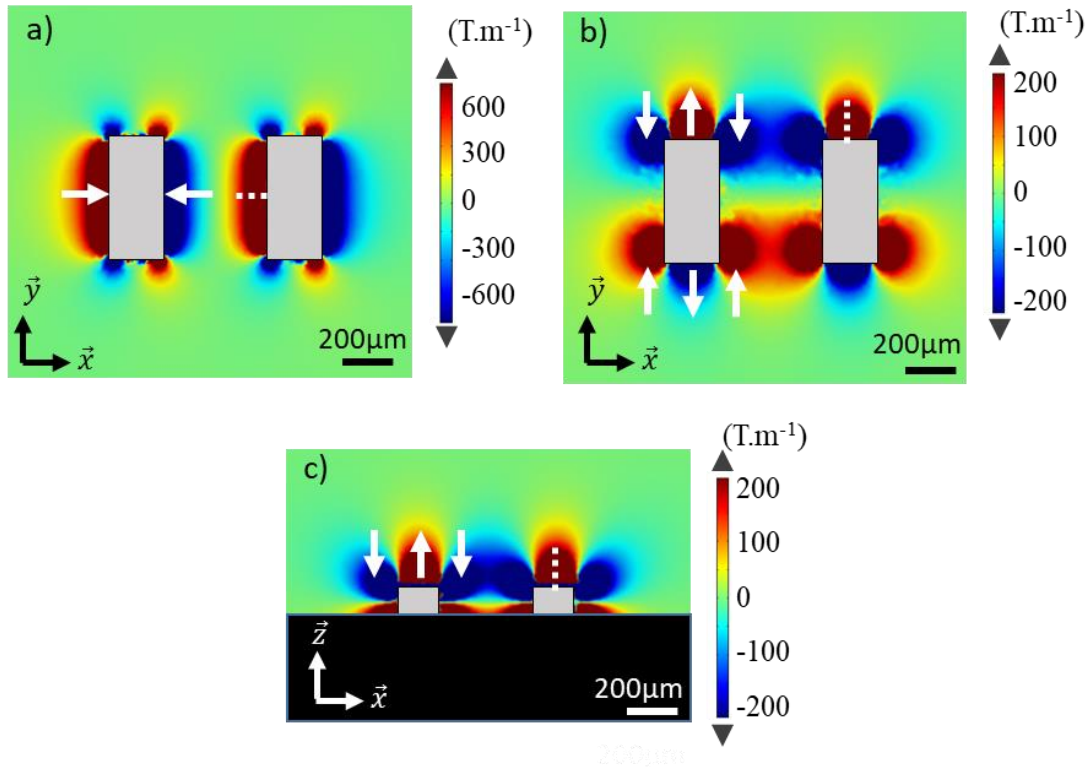


Figure III-6 : Cartographie 2D des gradients de champ magnétiques a)  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$ , b)  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  et c)  $\frac{\partial B_z}{\partial x}$  induits par des blocs de Ni de  $200\ \mu\text{m}$  ( $l$ )  $\times$   $500\ \mu\text{m}$  ( $w$ )  $\times$   $150\ \mu\text{m}$  ( $h$ ) une fois aimanté par un champ externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1\ \text{T}$ . Les flèches blanches permettent de visualiser les zones d'attraction et de répulsion des NBs de Co.

On peut noter la présence de zones d'attraction autour des blocs de Ni dans chacune des directions de l'espace (Figure III-6). Par exemple, suivant  $\vec{x}$ , les zones sont situées de part et d'autre de chaque bloc de Ni, induisant une accumulation potentielle des NBs de Co dans trois régions principales : dans l'espace entre les blocs, qui est la zone ciblée, et aux deux extrémités. Le long des directions  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$ , des gradients attractifs sont également observés dans ces trois mêmes régions, permettant l'apport de NBs de Co par des flux latéraux. On peut également noter l'apparition de zones de répulsion, latéralement aux blocs de Ni.

### III.1.3.3 - Effet du champ magnétique extérieur sur les gradients de champ magnétiques

Un des paramètres importants pour l'établissement des gradients est l'amplitude du champ magnétique extérieur qui permet d'aimanter les blocs de Ni. En effet, la figure III-7 montre que la valeur des gradients ainsi que leurs extensions spatiales sont fortement modifiées en fonction du champ extérieur appliqué. Pour des champs faibles ( $<50\ \text{mT}$ ), les gradients semblent quasi inexistantes.

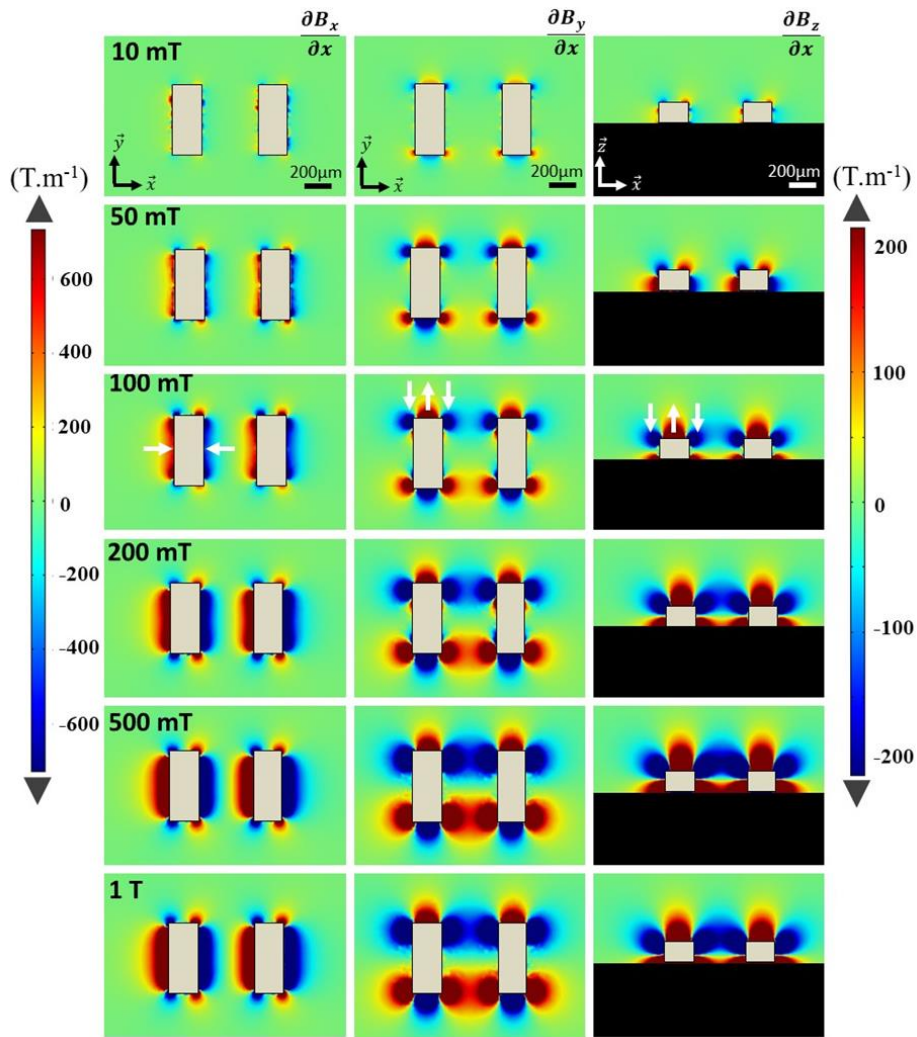


Figure III-7 : Evolution des gradients de champ  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$  (colonne de gauche),  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  (colonne centrale) et  $\frac{\partial B_z}{\partial x}$  (colonne de droite) en fonction du champ magnétique externe  $\mu_0 H_{ext}$  appliqué suivant la direction  $\vec{x}$ . L'amplitude du champ a été modulée entre 10 mT et 1 T.

Pour quantifier les différences observées, les profils de gradient de champ ont été tracés dans le plan de symétrie  $xy$  (Figure III-5), au centre des blocs de Ni suivant les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  (Figure III-8). L'extension spatiale de ces gradients, c'est-à-dire la distance suivant laquelle le gradient dépasse la valeur critique, est caractérisée en considérant un gradient critique de 200  $T.m^{-1}$ .

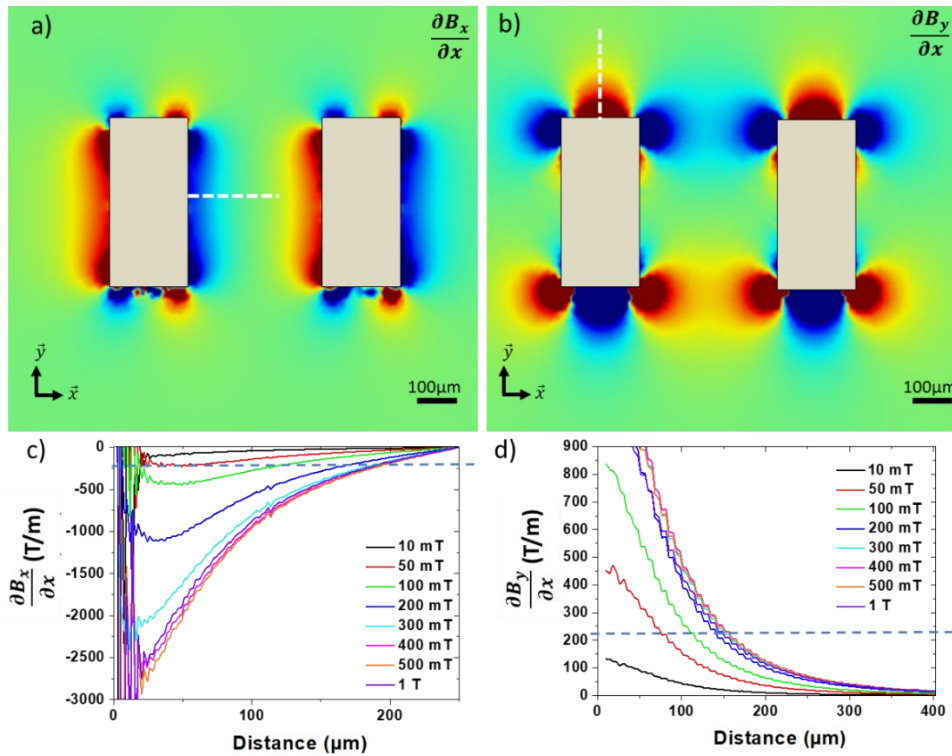


Figure III-8 : Cartographie 2D des gradients de champ magnétiques a)  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$  et b)  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  induits par des blocs de Ni de  $200 \mu\text{m}$  ( $l$ )  $\times$   $500 \mu\text{m}$  ( $w$ )  $\times$   $150 \mu\text{m}$  ( $h$ ) une fois aimanté par un champ externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 100 \text{ mT}$ . c-d) Profils des gradients de champs c)  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$  et d)  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  observés le long des axes pointillés représentés en a) et b) pour différents champs magnétiques externes. Ligne pointillée bleue : valeur de gradient critique de  $200 \text{ T}\cdot\text{m}^{-1}$  considéré pour l'étude.

L'extension spatiale est quasi constante pour des champs  $\mu_0 H_{\text{ext}} \geq 300 \text{ mT}$ . La zone d'attraction s'étend alors sur  $180 \mu\text{m}$  (Figure III-8c). L'augmentation supplémentaire du champ externe n'a pas modifié la portée des gradients de champ magnétique induits, les blocs de Ni étant totalement saturés comme le montre la figure III-4c.

### III.1.3.4 - Effet de la taille des blocs sur les gradients de champ magnétique

Toutes les simulations précédentes ont été menées en considérant une longueur de bloc de Ni  $l = 200 \mu\text{m}$ . L'impact de la longueur des blocs sur les gradients de champ a été étudié en considérant  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$ .

On peut noter que la longueur des blocs de Ni influence peu le profil de gradient suivant la direction  $\vec{x}$  (Figure III-9b). Ce résultat est cohérent avec les mesures magnétiques, en effet les blocs sont tous saturés une fois placés dans un champ de  $1 \text{ T}$  (Figure III-4c), le champ rayonné, et les gradients qui en découlent seront donc équivalents.

La longueur des blocs affecte beaucoup plus le profil suivant  $\vec{y}$ , et par symétrie, suivant  $\vec{z}$ , le facteur de forme jouant ici un rôle plus important. Ainsi un bloc de  $500 \mu\text{m}$  de longueur présente un gradient beaucoup plus faible, jusqu'à un ordre de grandeur, en comparaison d'un bloc de  $100 \mu\text{m}$  (Figure III-9c). La force magnétophorétique en sera de fait réduite.

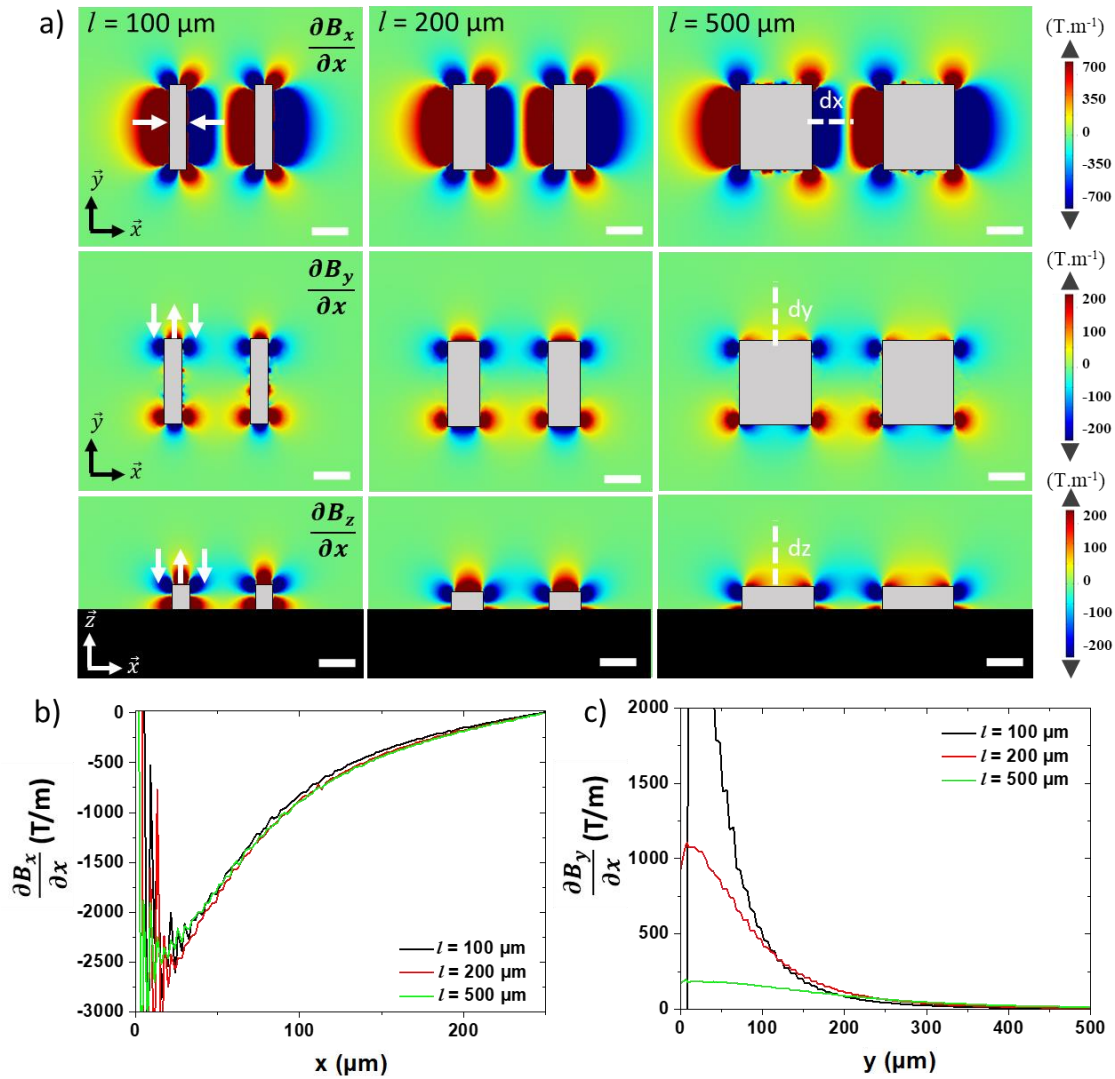


Figure III-9 : a) Cartographie 2D des gradients de champ magnétiques  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$  (1ère ligne),  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  (2ème ligne) et  $\frac{\partial B_z}{\partial x}$  (3ème ligne) induits par des blocs de Ni de  $500 \mu\text{m}$  ( $w$ )  $\times$   $150 \mu\text{m}$  ( $h$ ) et d'une longueur  $l$  de  $100 \mu\text{m}$  (colonne de gauche),  $200 \mu\text{m}$  (colonne centrale) et  $500 \mu\text{m}$  (colonne de droite) une fois aimanté par un champ externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$ . Echelle =  $200 \mu\text{m}$ . Les flèches blanches indiquées pour les blocs de Ni de  $100 \mu\text{m}$  permettent de visualiser les zones d'attraction et de répulsion des NBs de Co. Profils des gradients b)  $\frac{\partial B_x}{\partial x}$  et c)  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  induits au centre des blocs, le long des lignes représentées par les traits pointillés blancs.

**Bilan :** Des blocs de Ni permettent d'induire des zones d'attraction (suivant  $x$ ) à grande portée ( $d \sim 200 \mu\text{m}$ ) lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe  $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1 \text{ T}$ , ce quelle que soit leur géométrie. En revanche, si un champ extérieur plus faible est utilisé, il faudra veiller à choisir des blocs pouvant atteindre l'état magnétiquement saturé afin de bénéficier pleinement de la force magnétophorétique.



### III.1.4 - Elaboration d'aimants par magnétophorèse et caractérisations

L'assemblage dirigé par magnétophorèse de NBs de Co de 16 nm de diamètre et 180 nm de long a été réalisé sur des substrats présentant des blocs de Ni de différentes longueurs sous un champ de 1T (Figure III-10). Après l'évaporation complète du solvant, des dépôts assez conformes ont été obtenus pour les différentes longueurs de blocs de Ni ( $l = 100, 200, 500$  et  $1000 \mu\text{m}$ ), comme le montrent les images MEB (Figure III-10d-g).

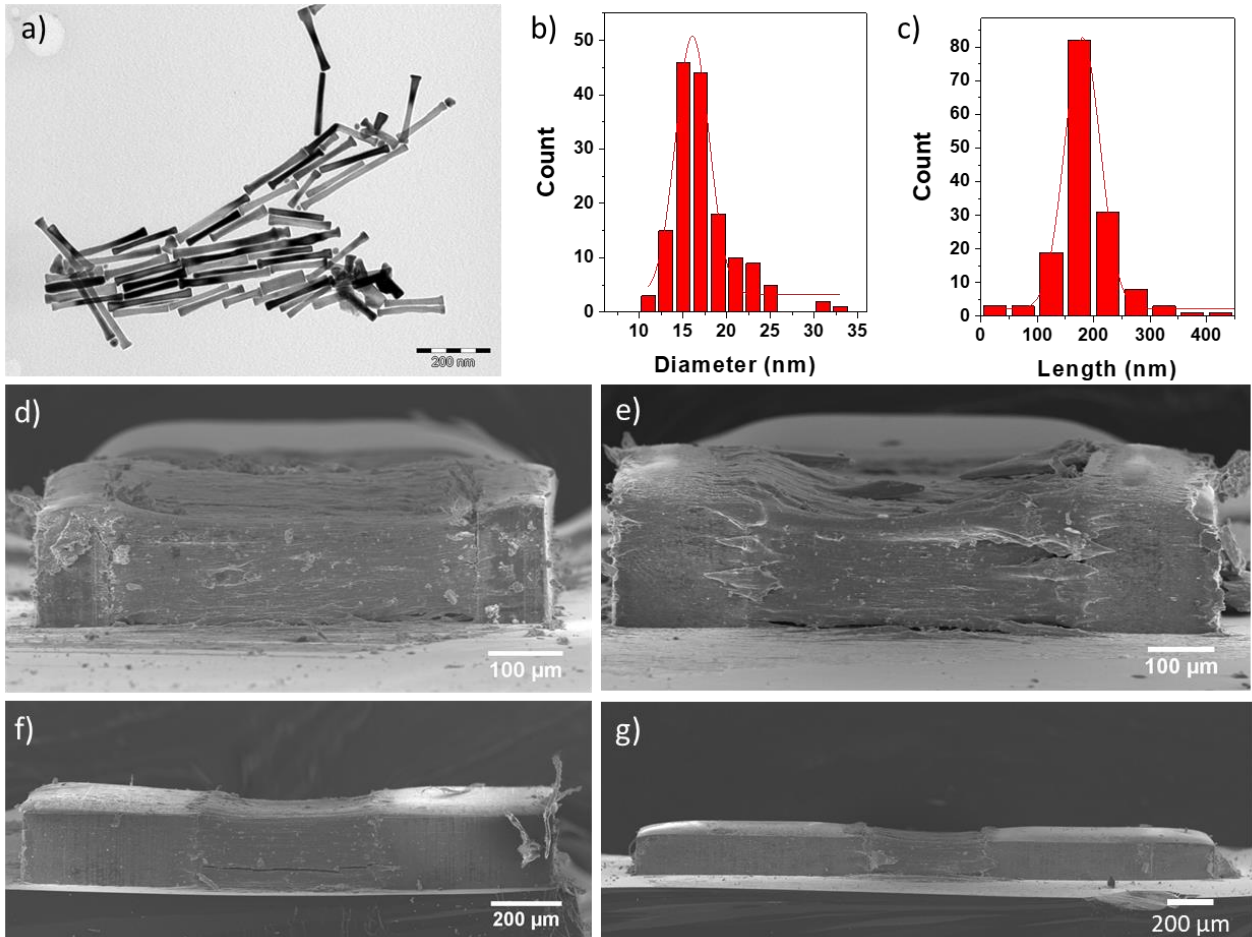


Figure III-10 : a) Cliché MET et histogrammes présentant les distributions b) de diamètre et c) de longueurs des NBs de Co utilisés pour l'élaboration des aimants. d-g) Clichés MEB des assemblées de NBs de Co obtenus entre les plots de Ni de longueur d)  $100 \mu\text{m}$ , e)  $200 \mu\text{m}$ , f)  $500 \mu\text{m}$  et g)  $1 \text{ mm}$ .

La microscopie MEB ne permettant qu'une analyse de surface, les aimants obtenus ont été également caractérisés par tomographie des rayons X, avec Simon Cayez, en bénéficiant du nouveau module désormais disponible à l'INSA.

#### **Encart technique : Tomographie des rayons X**

L'imagerie par tomographie aux rayons X permet d'obtenir une reconstruction 3D d'un objet. Pour ce faire, l'objet est positionné sur une platine tournante (Figure III-11) qui permet une rotation complète de l'objet sur lui-même. Une série d'images est obtenue, par pas de  $1^\circ$ , tout au long de la rotation de  $360^\circ$ . Pour obtenir une bonne statistique et un rapport signal/bruit satisfaisant 32 images sont moyennées pour chaque position angulaire.

Cette technique de caractérisation, non destructive, permet d'atteindre des résolutions d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Après reconstruction la présence de défauts ou de porosité peuvent être détectés dans les assemblés, notamment grâce aux vues en coupe (Figure III-12).

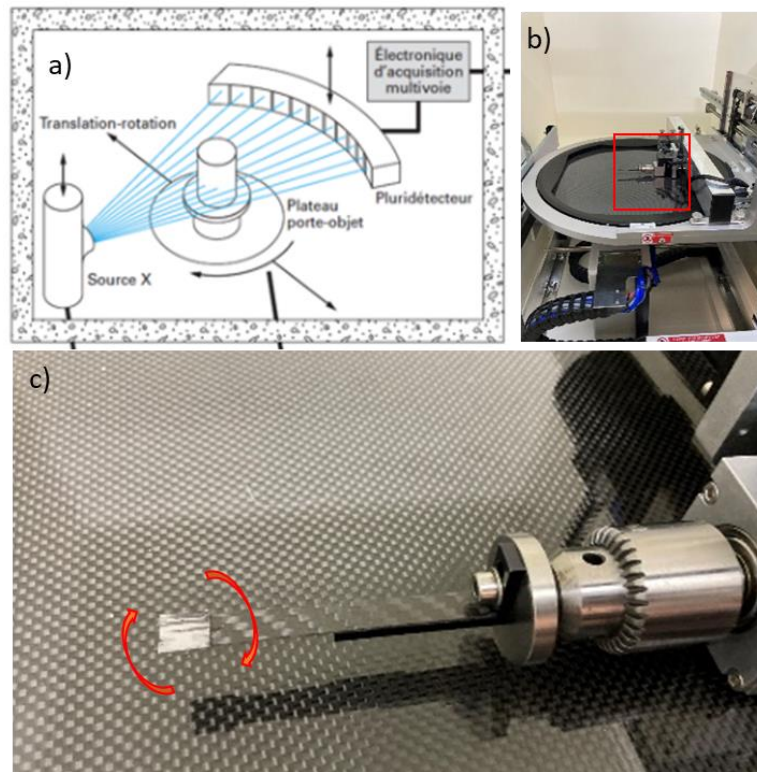


Figure III-11 : a) Vue schématique du principe de la tomographie par rayons X, issu de [6] ; b-c) Photographies du banc de mesure utilisé à l'INSA avec la platine de rotation de l'échantillon présentant un aimant nanostructuré à son extrémité.

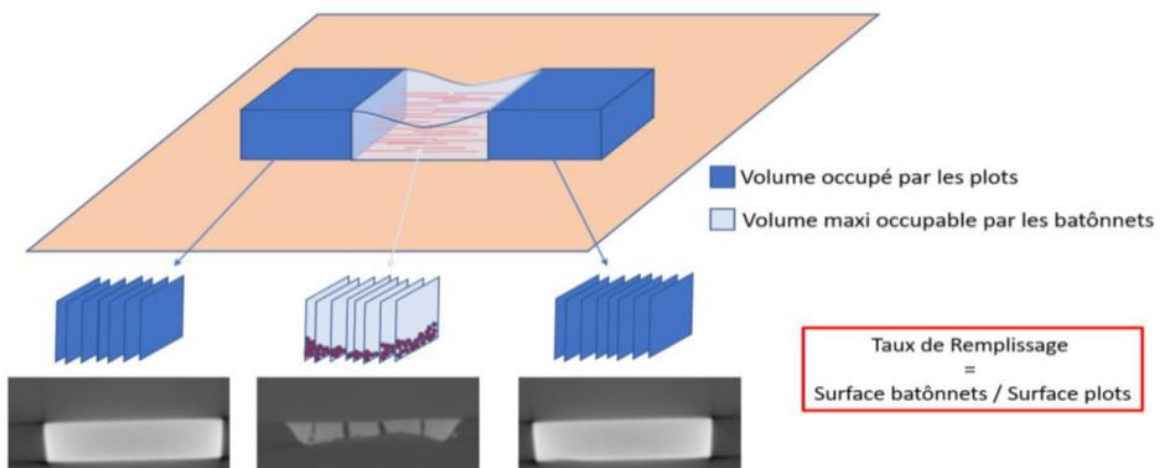


Figure III-12 : Vue schématique de l'assemblage obtenu et des coupes obtenues après reconstruction 3D de la série de projections. Un matériau dense est visualisé au niveau des plots de Ni (image en bas à gauche et droite) alors que des fractures sont clairement observés dans l'assemblage de NBs (image en bas au centre).

L'analyse quantitative des vues en coupe est réalisée par un programme Python qui permet de caractériser sur des images binaires, après seuillage des images, la surface occupée par l'assemblage de NBs et la comparer à la surface maximale accessible, correspondant à la surface des plots de Ni, comme schématisé en Figure III-12. Sur cet exemple, le remplissage avait volontairement été limité afin de visualiser des défauts dans l'assemblage.

Pour l'ensemble des aimants obtenus, des assemblées denses de NBs sont observées. Seule la présence de quelques microporosités (cavités, fractures) a pu être détectée représentant une fraction volumique faible, de l'ordre de 5% (Figure III-13).

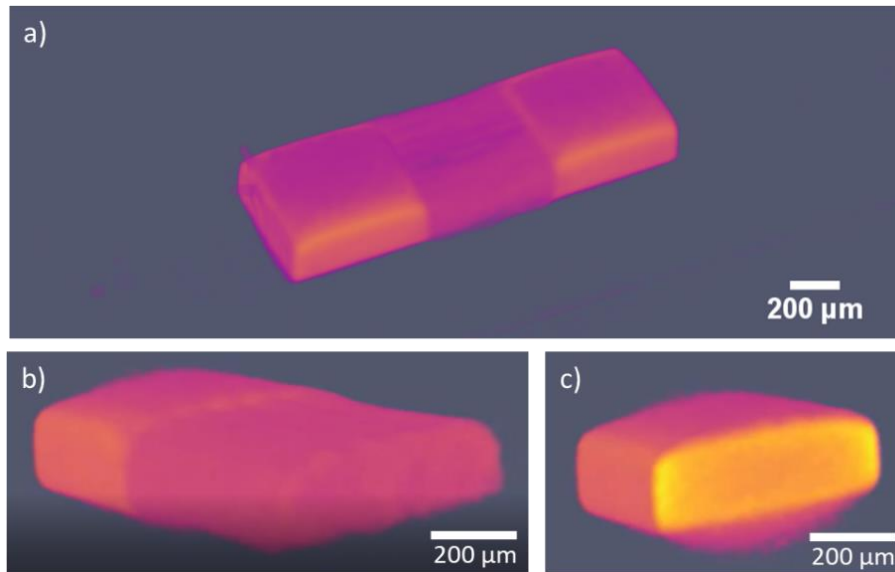


Figure III-13 : Reconstruction 3D d'un aimant obtenu par assemblage de NBs de Co entre des plots de Ni de 500  $\mu\text{m}$  de long.

#### III.1.4.1 - Propriétés magnétiques des structures hybrides Ni-Co-Ni

Au cours de la thèse de Pierre Moritz, les aimants permanents obtenus par assemblage de NBs ont été caractérisés après avoir enlevé manuellement les plots de Ni. Dans une perspective d'intégration, il est important de caractériser le matériau hybride obtenu c'est-à-dire la structure bloc de Ni, assemblée de Co, bloc de Ni que nous ne nommerons par la suite Ni-Co-Ni. Naturellement le Ni ayant été choisi comme matériau doux pour concentrer les lignes de champ, on peut anticiper une réduction importante des propriétés d'aimant permanent (champ coercitif et aimantation rémanente) dans les structures Ni-Co-Ni.

##### a. Mesures par magnétométrie VSM

Les propriétés magnétiques dans le plan de l'échantillon, parallèlement à la structure Ni/Co/Ni ont été étudiées à 300K. Comme on pouvait s'y attendre, le moment total augmente avec la longueur des blocs de Ni, en raison du volume magnétique plus important (Figure III-14a). Cependant, plus les blocs de Ni sont longs, plus le champ coercitif diminue. Pour  $l = 500$  et  $1000 \mu\text{m}$ , une courbe d'hystérésis en deux étapes a été mise en évidence (Figure III-14b). Cela révèle le retournement de l'aimantation des blocs de Ni à bas champ, en raison de leurs propriétés douces, alors que le champ de retournement pour l'assemblées de NBs est plus important.

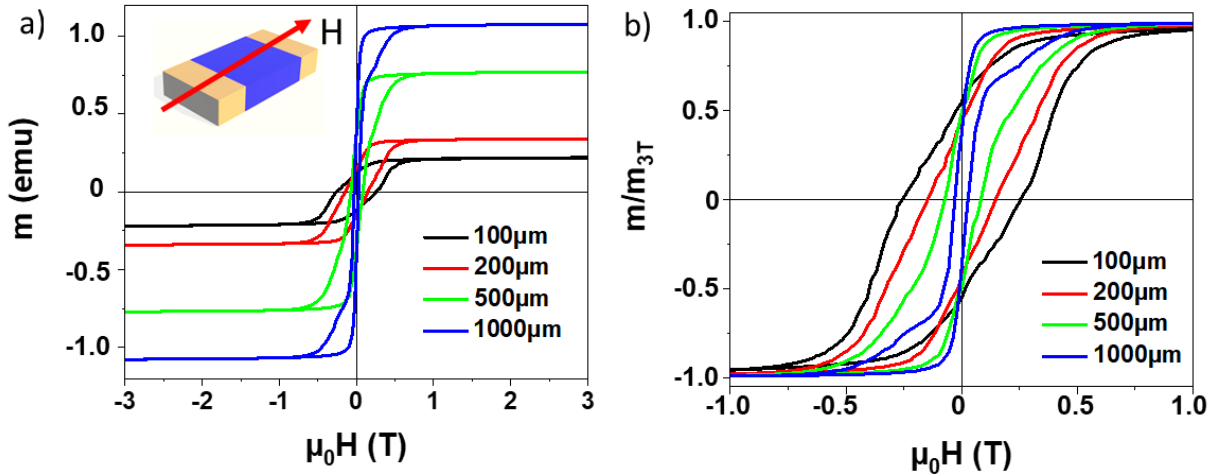


Figure III-14 : a) Cycle d'aimantation mesuré à 300K dans le plan de l'échantillon, parallèlement à la structure Ni/Co/Ni (schéma en insert) pour différentes longueurs de blocs de Ni. b) courbes d'aimantation relative de l'aimantation normalisée à la valeur d'aimantation mesurée à 3T ( $m_{3T}$ ).

b. Cartographie de l'induction rayonnée

A l'aide d'une microsonde à effet Hall, l'induction magnétique générée par les structures hybrides Ni-Co-Ni en fonction de la distance  $D$  a été mesurée (insert Figure III-15). Les résultats obtenus pour deux longueurs extrêmes de blocs de Ni de  $l = 100 \mu\text{m}$  et  $l = 1000 \mu\text{m}$  ont été comparés (Figure III-15). L'induction est considérablement réduite pour  $l=1000 \mu\text{m}$  mais reste mesurable. Pour une distance  $D = 200 \mu\text{m}$ , des inductions magnétiques de 19 mT et 10 mT ont été mesurées pour  $l = 100$  et  $1000 \mu\text{m}$ , respectivement.

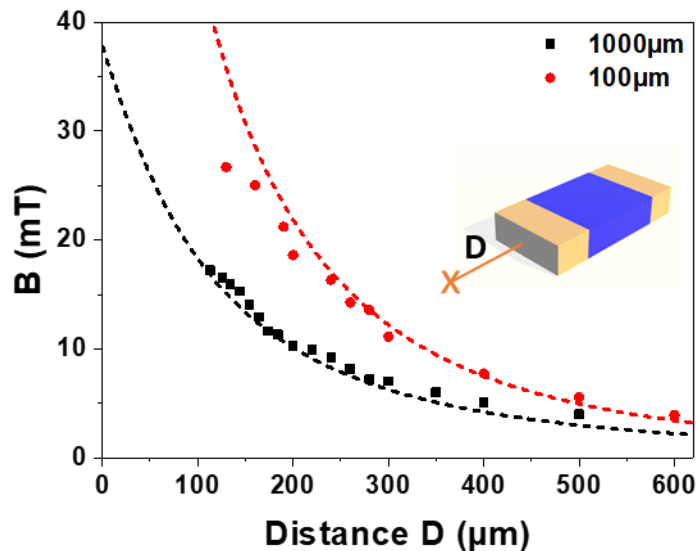


Figure III-15 : Evolution de l'induction rayonnée par les structures hybrides Ni-Co-Ni en fonction de la distance  $D$ . Les points expérimentaux sont ajustés par modélisation COMSOL.

La décroissance expérimentale de l'induction magnétique en fonction de  $D$  a été ajustée à l'aide de simulations par éléments finis. Les structures hybrides Ni-Co-Ni ont été implémentées en

tenant compte du volume respectif déduit de la tomographie aux rayons X, tandis que la fraction de volume magnétique  $f_v$  au sein de l'assemblage Co a été laissée comme paramètre libre. Dans les deux cas, les meilleurs ajustements ont été obtenus pour une fraction magnétique  $f_v = 25\%$ .

Par conséquent, la modification de la longueur des blocs de Ni n'a pas eu d'impact sur l'assemblage de NBs de Co, la fraction volumique magnétique étant identique. Cette fraction paraît faible en comparaison des résultats obtenus au chapitre II ( $f_v = 45\%$  pour des NBs de 13 nm de diamètre). La présence de microporosités, observées par tomographie X ne peut expliquer une telle différence. Une caractérisation de l'alignement des NBs au sein des assemblées montrent une structure de type fibreuse et la présence de nombreux multipodes, que nous n'avons pas observé par MET (Figure III-16). Ces multipodes induisent de fortes perturbations de l'alignement et conduisent donc à la présence de « nanoporosités » non détectables par tomographie.

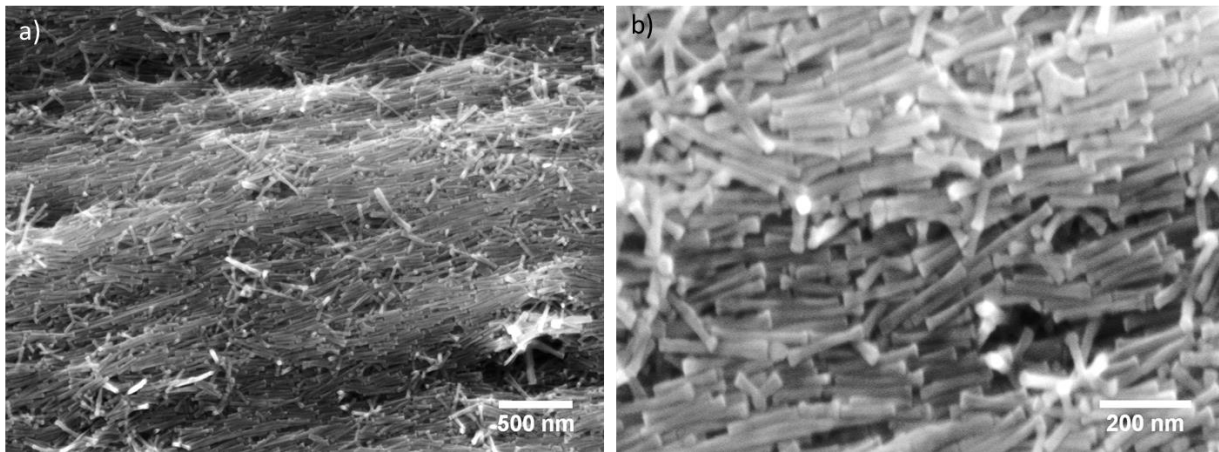


Figure III-16 : Clichés MEB d'assemblées de NBs de Co obtenus dans les structures hybrides Ni-Co-Ni (ici pour des plots de Ni de longueur  $l = 100\ \mu\text{m}$ ).

### c. Détermination du produit énergétique $(BH)_{\text{max}}$

Les courbes d'aimantation mesurées à 300K ont été normalisées en considérant le volume magnétique total de la structure hybride, c'est-à-dire les blocs de Ni et l'assemblage de Co ayant  $f_v = 25\%$  (Figure III-17). Il est intéressant de noter que même si les inductions magnétiques générées par les deux aimants sont assez différentes, une aimantation rémanente similaire  $\mu_0 M_r = 0,28\text{T}$  a été trouvée.

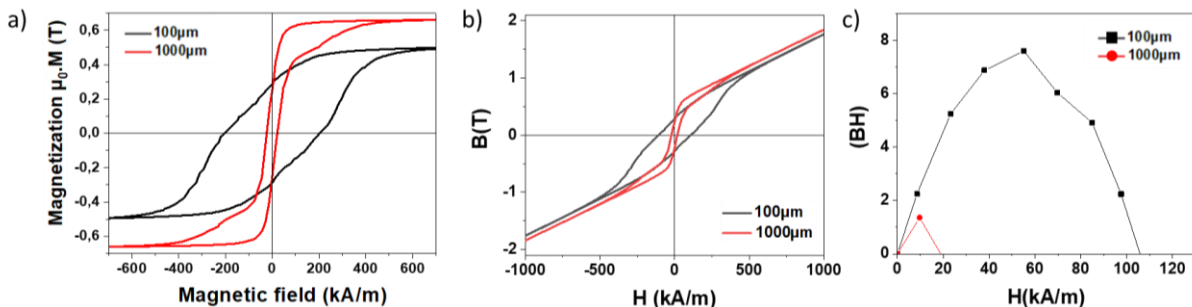


Figure III-17. Cycles a) d'aimantation et b) d'induction après normalisation par le volume magnétique total des structures Ni-Co-Ni (. c) évolution du produit énergétique en fonction du champ.

En considérant la fraction de volume magnétique, le cycle  $B(H)$  a pu être calculé et le produit  $(BH)_{\max}$  estimé. Comme prévu, la présence des blocs de Ni réduit considérablement les performances de l'aimant permanent, ce qui conduit à des valeurs  $(BH)_{\max}$  de  $8 \text{ kJ.m}^{-3}$  et  $1,6 \text{ kJ.m}^{-3}$  pour  $l = 100$  et  $1000 \text{ }\mu\text{m}$  respectivement, contre  $30 \text{ kJ.m}^{-3}$  pour des aimants isolés de NBs de Co préparé par magnétophorèse [7].

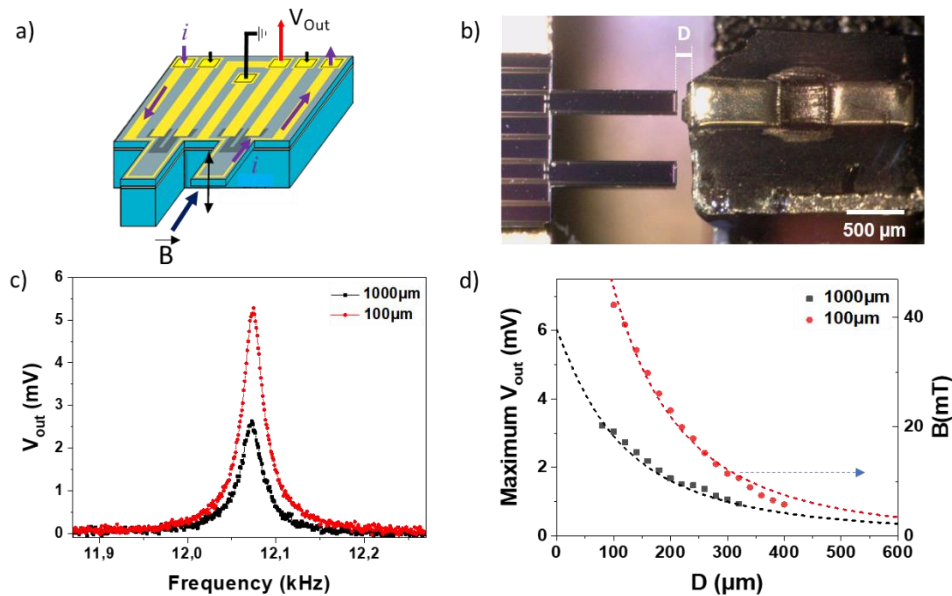
La comparaison entre les deux structures hybrides met clairement en évidence l'importance clé joué par le  $(BH)_{\max}$  sur l'induction rayonnée. La différence significative entre les deux structures se retrouvait également en effet sur les profils d'induction observés Figure III-15.

### III.1.4.2 - Actionnement d'un capteur MEMS gravimétrique

L'utilisation des structures hybrides Ni-Co-Ni en tant qu'aimants permanents intégrés a été évalué par Pierre Moritz et Fabrice Mathieu au LAAS. Ils ont évalué les potentialités d'actionnement d'un capteur MEMS (système microélectromécanique) de type gravimétrique, constitué d'un microlevier en Si (figure III-18a), par ces aimants hybrides. L'actionnement électromagnétique de la vibration du microlevier repose sur la force de Laplace.

$$\vec{dF} = i \vec{dl} \times \vec{B} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec  $i$  un courant alternatif qui circule dans une piste de cuivre et  $\vec{B}$  l'induction magnétique générée par nos structures hybrides. L'amplitude des vibrations a été détectée à l'aide de piézorésistances intégrées à l'encastrement du microlevier, induisant la génération d'une tension ( $V_{\text{out}}$ ). Les structures hybrides Ni-Co-Ni avec des blocs de Ni de  $l = 100 \text{ }\mu\text{m}$  et  $l = 1000 \text{ }\mu\text{m}$  ont été placées devant le cantilever à une distance  $D$  (Figure III-18b). La résonance du microlevier a été clairement mise en évidence pour les deux structures hybrides placées à  $D = 130 \text{ }\mu\text{m}$  (Figure III-18c).



Comme attendu, l'amplitude du pic de résonance diminue avec D (Figure III-18d). On peut noter que cette décroissance est identique à celle présentée par l'induction magnétique (mesurée précédemment par micro-sonde à effet Hall, Figure III-15). Cette similitude prouve sans ambiguïté que l'actionnement électromagnétique du capteur MEMS est bien induite par les structures hybrides.

#### III.1.4.3 - Conclusions sur l'élaboration d'aimants permanents intégrés par magnétophorèse

Nous avons montré que l'assemblage de NBs de Co par magnétophorèse pouvait conduire à des aimants hybrides Ni-Co-Ni d'intérêt. La présence des blocs de Ni, magnétiquement doux, réduit les performances globales de l'aimant, en particulier les valeurs  $(BH)_{\max}$ , mais n'interdit pas son utilisation en tant qu'aimant permanent intégré.

Pour maintenir des performances correctes, il faut privilégier les blocs de Ni les plus petits, mais tout en conservant une taille suffisante pour générer des gradients de champs permettant l'assemblage des NBs.

En effet, nous avons essayé de réduire la longueur des blocs de Ni jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ , afin de diminuer leur impact sur les propriétés magnétiques de la structure hybride, cependant l'assemblage d'un matériau dense n'a pu être obtenu au sein des 500  $\mu\text{m}$  de gap.

Par ailleurs, nous avons pu noter que les fractions magnétiques volumiques observées dans les assemblages étaient très en deçà de celles déterminées au chapitre II sur des poudres. L'optimisation du procédé d'assemblage est donc primordial.

Si la présence de multipodes provient de l'étape de synthèse, la structure fibreuse observée pourrait probablement être réduite en travaillant avec des solutions présentant une meilleure stabilité colloïdale. Si les gradients de champ magnétique sont importants pour l'étape de magnétophorèse, la stabilité des particules l'est tout autant. L'assemblage des NBs de Co se déroule en effet au sein de solutions organiques dans lesquels il faut s'assurer que les NBs puissent migrer vers les zones de forts gradients avant de décanter de manière non spécifique.

La suite de ce chapitre sera donc dédiée à l'étude des propriétés de sédimentation des suspensions de NBs de Co.

### III.2 - Étude sur la stabilité et sédimentation des particules

En nous inspirant des études menées Pierre Moritz, les NBs de cobalt, purifiés en suivant le protocole optimisé au chapitre II, ont été redispersés dans le chloroforme pour l'étape d'assemblage par magnétophorèse. Or, la suspension obtenue est instable : les NBs tendent à s'agréger rapidement comme le montre la Figure III-19. A fort grandissement on voit nettement la présence d'agrégats micromériques.

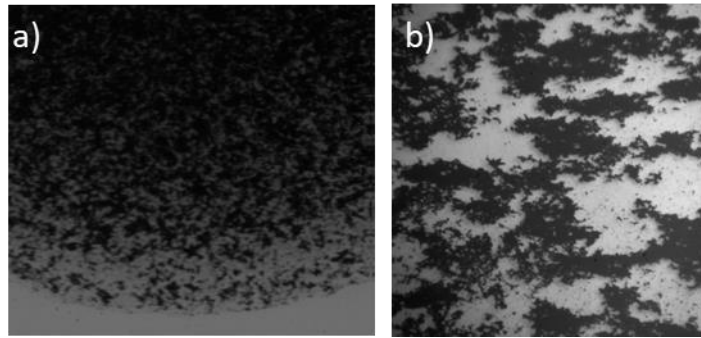


Figure III-19 : Cliché par microscopie optique d'une goutte de solution de NBs de Co dispersé dans le chloroforme et déposée sur une lame de verre.

Une étude quantitative de la sédimentation a été mise en place à l'IMFT afin de trouver les paramètres optimaux de redispersion des NBs. Cette étude met en œuvre deux modèles de sédimentation que nous présenterons succinctement, les résultats seront ensuite détaillés.

### III.2.1 - Principe de base de l'analyse granulométrique par sédimentation

La sédimentation de particules dans un fluide est utilisée depuis longtemps pour caractériser la distribution de la taille des particules. La loi de Stokes est utilisée pour déterminer une distribution inconnue de tailles de particules sphériques en mesurant le temps nécessaire pour que les particules se déposent sur une distance connue dans un fluide dont la viscosité et la densité sont connues. La sédimentation peut être gravitationnelle (force de 1 g) ou centrifuge (force de plusieurs g).

La sédimentation gravitationnelle est normalement limitée aux particules de taille relativement importante, parce que le taux de sédimentation des petites particules est trop faible pour donner un temps d'analyse pratique, ou parce que le mouvement brownien des petites particules devient trop important pour observer une sédimentation.

Dans le cas de très petites particules ( $<0,1 \mu\text{m}$ ) il faut recourir à une sédimentation dans une centrifugeuse, afin d'atteindre des forces suffisantes. Cette technique n'est cependant pas applicable dans notre cas. Même si les NBs peuvent être considérés comme de très petites particules individuelles, ces derniers s'agrègent rapidement en amas. L'étude par sédimentation gravitationnelle sera donc suffisante.

Il existe deux méthodes de sédimentation courantes : la méthode intégrale et la méthode différentielle. La discussion suivante explique la différence entre ces méthodes.

#### III.2.1.1 - Sédimentation intégrale

La méthode intégrale (figure III-20) est la plus ancienne des méthodes de sédimentation. Un faisceau détecteur (faisceau lumineux ou faisceau de rayons X) traverse le fluide à une distance connue de la surface du fluide et mesure la concentration des particules. À  $t = 0$ , l'intensité initiale atteignant le détecteur est minimale, ce qui correspond à la concentration maximale de particules. Au fur et à mesure que les particules se déposent dans le fluide, la concentration des particules restant dans la dispersion diminue et l'intensité reçue par le détecteur augmente. Une analyse quantitative, qui sort du cadre de notre étude, est possible permettant de remonter à la distribution en tailles des particules. Nous nous limiterons ici à la caractérisation de la vitesse de sédimentation.



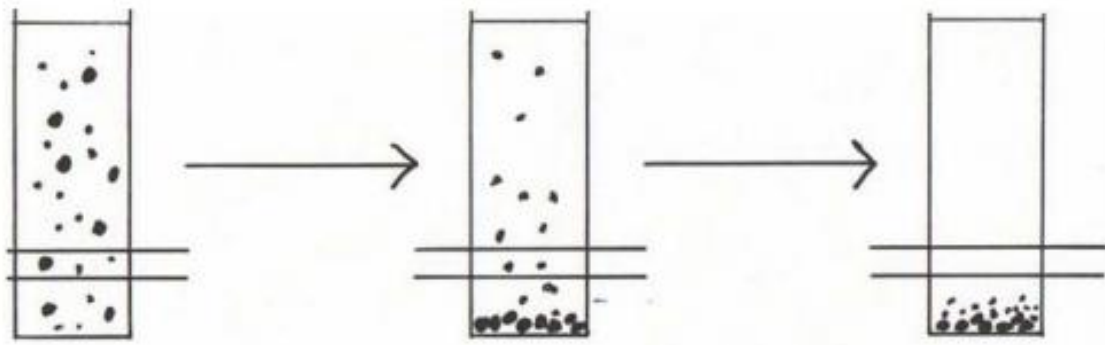


Figure III-20 : Représentation schématique de la méthode de sédimentation intégrale. Extrait de [8].

### III.2.1.2 - Sédimentation différentielle

La sédimentation différentielle a été décrite pour la première fois en 1930. A nouveau, l'évolution de l'intensité transmise sera étudiée. L'échantillon de particules à analyser est placé au sommet d'une colonne de liquide transparent au début de l'analyse, et les particules se déposent progressivement (Figure III-21). À  $t = 0$ , l'intensité transmise est maximale, puis diminue lorsque des particules passent entre le faisceau incident et le détecteur.

Lorsqu'une source de rayons X est utilisée, la réduction de l'intensité est proportionnelle à la concentration des particules. Lorsqu'une source de lumière monochromatique est utilisée, la diffusion de la lumière selon la théorie de Mie peut être appliquée aux données d'intensité pour calculer la concentration de particules.

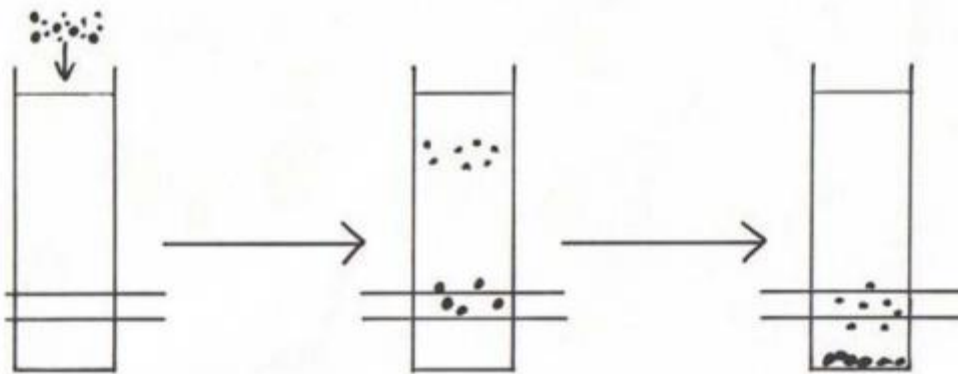


Figure III-21 : Représentation schématique de la méthode de sédimentation différentielle. Extrait de [8].

Lorsque toutes les particules ont franchi le détecteur, le signal revient à son niveau initial. Un tracé de la concentration de particules en fonction du diamètre calculé des particules produit une distribution différentielle. À tout moment de l'analyse, seules les particules d'une gamme de taille particulière sont mesurées par le faisceau du détecteur ; toutes les particules plus grosses ont déjà passé le faisceau et toutes les particules plus petites ne sont pas encore arrivées. La méthode est appelée sédimentation différentielle parce que seule une petite partie de la distribution (une "différentielle") est mesurée par le faisceau du détecteur à tout moment. Une distribution intégrale peut être générée à partir d'une distribution différentielle en appliquant une intégration mathématique par rapport au diamètre des particules.

### III.2.2 - Montage expérimental

Afin d'étudier cette étape, un montage expérimental a été mis en place. La sédimentation des particules est étudiée grâce au montage présenté en figure III-22. La solution de particules est placée dans un tube capillaire pour la méthode intégrale.

Dans le cas de la méthode différentielle, Le capillaire est rempli de solvant puis les NBs de Co sont dispersés dans un solvant organique puis des gouttes de solution de NBs de Co sont versées dans le capillaire. Une caméra est fixée à 90° du tube capillaire. Dans l'axe de la caméra, une source lumineuse est placée. Le capillaire est placé sur un support conçu pour l'expérience par fabrication additive.

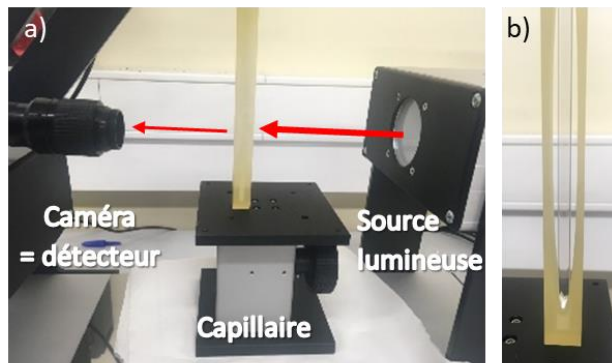


Figure III-22 : Photographie a) du montage utilisé pour les études de sédimentation constitué d'une source lumineuse d'une caméra et d'un capillaire. b) vue de face du capillaire.

Préparation des échantillons : la solution de NBs de Co est dispersée à l'aide d'ultrasons puis transvasée dans le capillaire. La sédimentation est suivie par la caméra puis les résultats obtenus sont traités via des programmes python.

### III.2.3 - Etude par sédimentation intégrale

#### III.2.3.1 - Méthodologie

Le plan d'expérience consiste à varier la nature des solvants ainsi que la concentration en NBs. Les images obtenues par la caméra lors de la sédimentations intégrale sont en figure III-23.

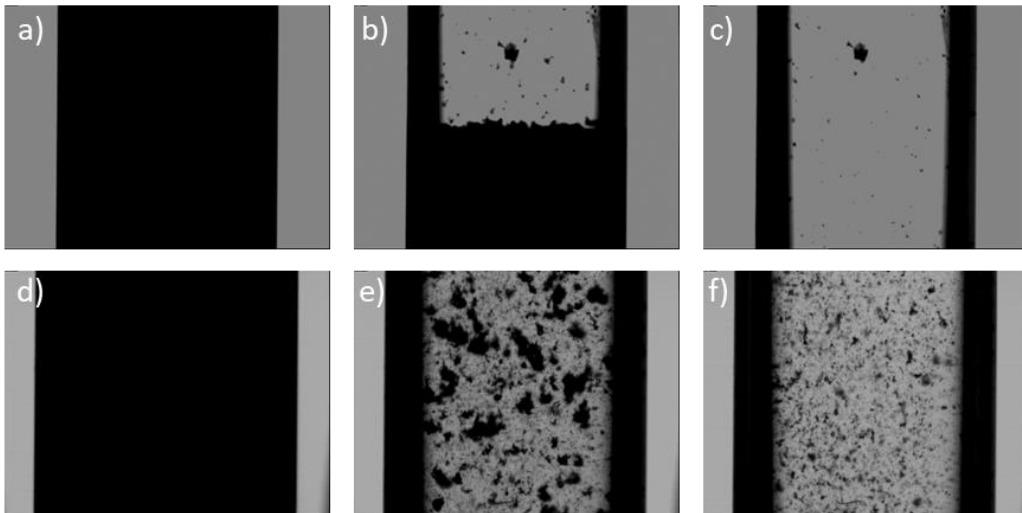


Figure III-23 : Images du capillaire lors de la sédimentation d'une suspension de NBs de Co présentant une concentration massique en cobalt de a-c) 80 g/L ou d-f) 20 g/L. Images prises a,d) au début ; b,e) en cours et c,f) en fin de sédimentation.

Visuellement, des différences importantes sont observées lors de la sédimentation des NBs de Co en fonction de la concentration initiale de la solution. Dans le cas d'une solution concentrée ( $[Co] = 80 \text{ g/L}$ ), les agrégats chutent progressivement : ils forment un front (Figure III-23 a-c). A l'inverse, dans le cas d'une solution diluée ( $[Co] = 20 \text{ g/L}$ ), les gros agrégats chutent en premier puis les plus petits vont chuter progressivement (Figure III-23 d-f).

Afin d'étudier de manière plus quantitative ces expériences, les vidéos ont été traitées pour déterminer le pourcentage du champ visuel occupé par les NBs. Pour cela un programme permet de seuiller chaque image puis d'analyser le nombre de pixel noir  $N$  qu'elle contient. La 1<sup>ère</sup> image du film est utilisée comme référence et permet de déterminer le nombre de pixel à  $t = 0$ , noté  $N_0$ . L'évolution du rapport  $N/N_0$  est ensuite reportée (Figure III-24).

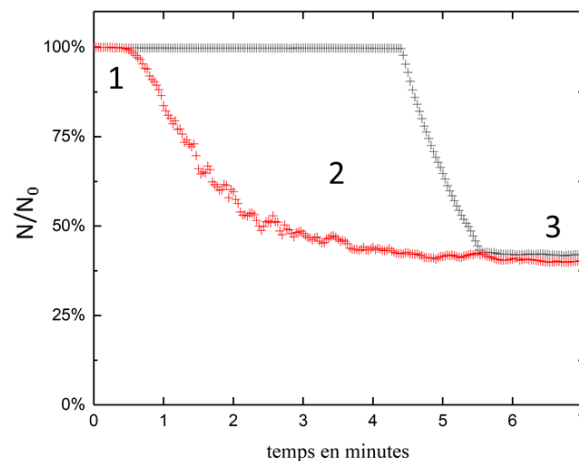


Figure III-24 : Evolution du pourcentage de champ visuel occupé par les NBs, déterminé comme le rapport entre le nombre de pixel noir à l'instant  $t$  ( $N$ ) et à  $t=0$  ( $N_0$ ). Rouge : suspension à  $[Co] = 20 \text{ g/L}$  ; Noir : suspension à  $[Co] = 80 \text{ g/L}$ . 1, 2 et 3 : début, en cours et fin de sédimentation correspondant aux images a,d ; b,e et c,f respectivement.

Au cours de la sédimentation, le front de particules traverse le champ de vision de la caméra, conduisant aux profils marqués 2 sur la figure III-24. Le niveau observé en fin de sédimentation (marqué 3 sur la figure III-24) correspond au bruit de fond, c'est à dire les particules qui restent accrochés sur les parois du capillaire, comme le montre la figure III-23c.

Les solutions concentrées et diluées donnent donc des signatures très différentes à la fois visuellement et sur les courbes d'évolution. Dans le cas des solutions concentrées, le front est très net et se déplace à vitesse constante et rapide. La pente de la courbe correspond à la vitesse de sédimentation. Il semble que dans ce cas, il n'y a que de très gros agrégats. Dans le cas de solutions diluées, la transition est plus douce. Les agrégats sont alors très polydisperses.

### III.2.3.2 - Etude paramétrée : résultats préliminaires

#### a. Effet de la nature du solvant

Nous avons débuté une étude sur la stabilité des solutions de NBs de Co en fonction de la nature du solvant, ce pour des concentrations  $[Co] = 80 \text{ g/L}$  (Figure III-25a) et  $[Co] = 20 \text{ g/L}$  (Figure III-25b).

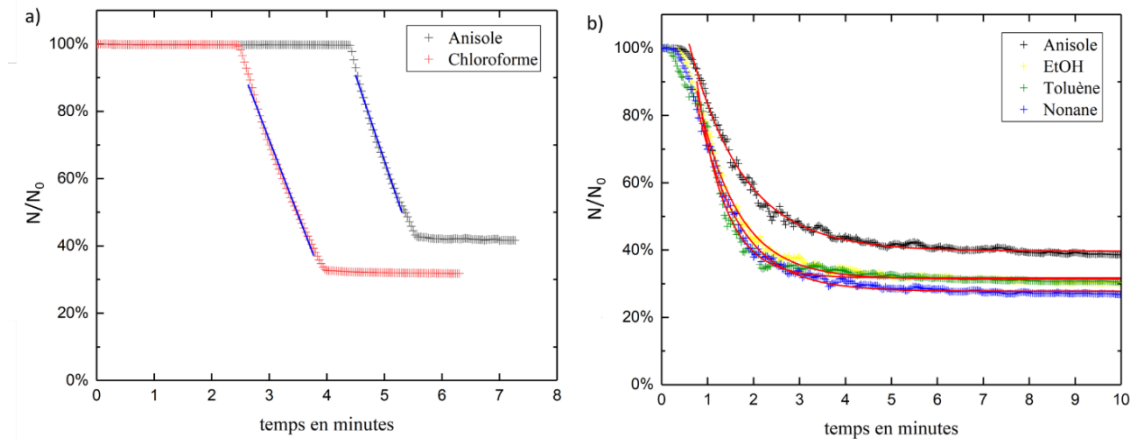


Figure III-25 : Evolution du rapport  $N/N_0$  au cours de la sédimentation de NBs dispersée dans différents solvants organiques à une concentration a)  $[Co] = 80 \text{ g/L}$  et b)  $[Co] = 20 \text{ g/L}$ .

A forte concentration, la dispersion de NBs de Co est légèrement plus stable dans le chloroforme que dans l'anisole. Or le chloroforme est un solvant très toxique et volatile ( $T^\circ$  ébullition =  $62 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ce qui rend les étapes d'imprégnations complexes. Il est en effet primordial de ne pas laisser le solvant s'évaporer avant l'étape de rinçage faute de quoi les dépôts non spécifiques, une fois séchés, ne peuvent plus être éliminés. Par conséquent, le choix du solvant de dispersion des NBs se portera sur l'anisole, moins toxique et très peu volatile. À faible concentration, le comportement des différents solvants organiques testés est assez similaire. Un front progressif de sédimentation est observé. Les constantes caractéristiques de ce front sont cependant légèrement meilleures pour l'anisole, qui permet donc d'obtenir la meilleure stabilité des NBs de Co en solution.

#### b. Influence du nombre de lavages des NBs de Co

Nous l'avons vu au chapitre II, le protocole de lavage modifie fortement la proportion relative de matière organique restant en surface des NBs. Afin de déterminer si cela affecte la stabilité de la suspension, des essais de sédimentation ont été effectués à partir d'un même lot de NB, ayant subi 2, 3 ou 4 lavages au chloroforme. Une concentration intermédiaire  $[Co] = 40 \text{ g/L}$  a été utilisée.

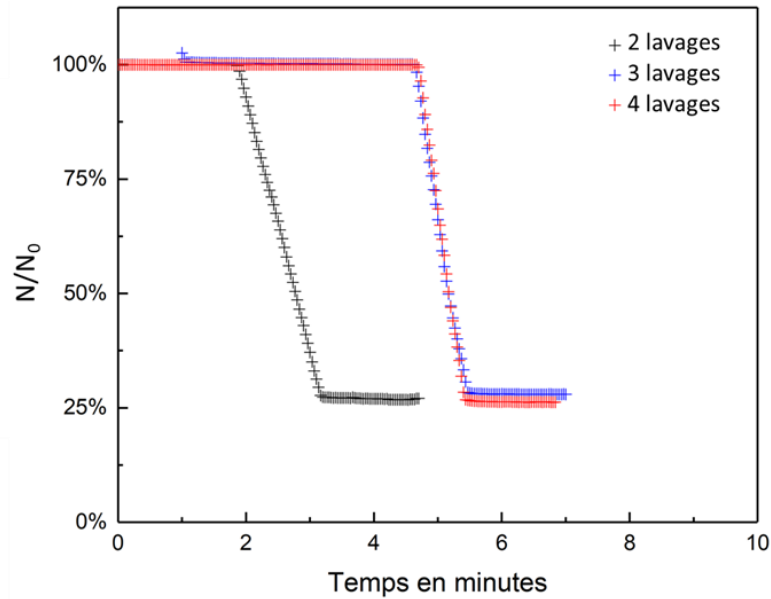


Figure III-26 : Evolution du rapport  $N/N_0$  lors de la sédimentation de suspensions présentant une concentration de 40g/L en NBs purifiés par 2 (noir), 3 (bleu) ou 4 (rouge) lavages au chloroforme.

Comme l'étude par GC-MS l'avait montré lors de l'optimisation du protocole de lavage au chapitre II, il n'y a pas de différence significative de stabilité entre les NBs ayant subi 3 ou 4 lavages au chloroforme, la quantité de ligands en surface des NBs étant identique. En revanche, les particules ayant subi seulement 2 lavages au chloroforme sont plus stables. Les ligands permettent une meilleure solubilisation des NBs, mais au détriment de la teneur finale en cobalt métallique au sein des assemblées.

**Bilan :** Cette étude préliminaire a révélé certaines tendances. Comme l'on pouvait s'y attendre, les ligands jouent un rôle clé dans la stabilisation des NBs de Co. Le choix d'une fraction volumique magnétique élevée dans le matériau final ne pourra se faire qu'au détriment de la stabilité de la solution. Idéalement des solutions peu concentrées en NBs devraient être privilégiées mais nécessiteraient un nombre d'imprégnations très important pour assurer l'apport suffisant de NBs de Co pour remplir le volume total disponible entre les plots de Ni.

### III.2.4 - Etude par sédimentation différentielle

#### III.2.4.1 - Méthodologie

Les manipulations par sédimentation différentielle ont été réalisées en remplissant préalablement le capillaire d'un solvant, ici l'anisole. Ensuite une goutte de solution de NBs de cobalt est déposée au sommet du capillaire. La chute libre des agrégats est filmée par la caméra.

L'objectif est de déterminer la masse volumique des agrégats qui se forment dans la suspension, à partir de leur vitesse de chute libre et ainsi déterminer leur teneur en cobalt. Ces données sont utiles pour une meilleure compréhension du phénomène de magnétophorèse, qui sera étudié en détails au chapitre IV.

Pour ce faire, un algorithme permet de détecter sur chaque image les agrégats ainsi que la position de leur centre, matérialisé par une croix rouge en figure III-27b. Connaissant la position du centre sur chaque image et la fréquence d'acquisition, la vitesse peut être calculée. Pour estimer le volume de l'agrégat, l'algorithme détermine le plus petit cercle qui peut contenir l'agrégat (en vert sur la figure III-27b). Le volume de l'agrégat est alors assimilé au volume de la sphère qui le comprend pour calculer la masse volumique. Comme on peut immédiatement s'en rendre compte, cette approximation est très grossière et tend à beaucoup surestimer le volume réel des agrégats. Elle ne peut donc pas être utilisée de manière fiable.

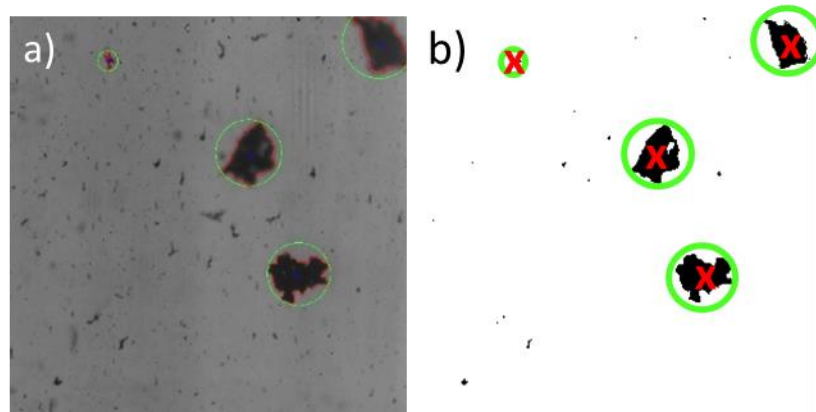


Figure III-27 : a) Image optique de la chute libre d'agrégats de NBs de Co dans une solution d'anisole. b) Cette même image est binarisée et les contours épaissis pour mieux visualiser les opérations faites par l'algorithme : détection des agrégats, repérage du centre (croix rouge) et détermination du plus petit cercle pouvant contenir l'agrégat (cercle vert).

La méthodologie a donc été adaptée. Durant le processus de magnétophorèse, les agrégats se réorganisent sous forme d'aiguilles dès l'application du champ, comme nous le verrons plus en détails au chapitre IV. Ces aiguilles peuvent être amenées à se déplacer soit parallèlement soit perpendiculairement à leur grand axe.

Afin de nous rapprocher des conditions de magnétophorèse, les agrégats sont pré-alignés sous forme d'aiguilles grâce à un aimant permanent, puis leur chute libre est étudiée (Figure III-28). Suivant la position de l'aimant, on peut ainsi orienter les aiguilles suivant la direction perpendiculaire à la gravité (figure III-28-a) ou parallèlement à celle-ci (figure III-28-b). L'algorithme repère toujours le centre des aiguilles sur chaque image mais cette fois-ci le volume est déduit de l'ellipse la plus petite qui peut contenir l'aiguille. On voit aisément sur les images de la figure III-28 que cette approximation est bien meilleure. Une incertitude cependant persiste, nous approximons en effet le volume des aiguilles à partir uniquement de leur projection 2D.

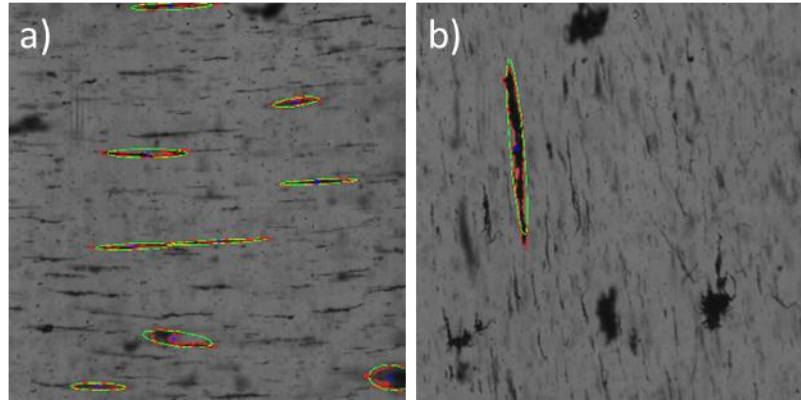


Figure III-28 : Images prise lors de la chute libre de NBS de Co préalignés magnétiquement sous forme d'aiguilles. a) chute libre perpendiculairement au grand axe des aiguilles ou b) parallèlement à ce grand axe.

En régime de chute libre stationnaire, la vitesse est constante et la somme des forces est donc nulle :

$$\sum \vec{F} = \vec{\mathcal{A}} + \vec{P} + \vec{F}_t = 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

où  $\vec{\mathcal{A}} = \rho_0 V g$ ,  $\vec{z}$  est la poussée d'Archimède avec  $\rho_0$  la masse volumique du solvant,  $V$  le volume de l'aiguille et  $g$  l'accélération de la pesanteur. Le poids  $\vec{P}$  de la particule s'écrit  $\vec{P} = \rho V g \vec{z}$  où  $\rho$  est la masse volumique moyenne de l'aiguille composée d'une fraction volumique de cobalt que l'on cherche à déterminer et du liquide. La force de traînée  $\vec{F}_t$  correspond à la force de frottement exercée par le fluide sur la particule et dépend de la direction de l'aiguille par rapport au mouvement. Comme nous le verrons chapitre IV, les expressions de cette force dans la configuration parallèle (figure III-28-b) et perpendiculaire (figure III-28-a) sont :

$$F_t^{\parallel} = \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right) - 0,72} U \quad (\text{Eq. 5})$$

et

$$F_t^{\perp} = \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right) + 0,5} U \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $U$  est la vitesse de la particule,  $L$  et  $r$  ses longueur et rayon respectivement et  $\eta$  la viscosité du liquide.

On peut ainsi déterminer la masse volumique moyenne de l'aiguille qui vaut

$$\rho = \rho_0 + \frac{F_t}{Vg} \quad (\text{Eq. 7})$$

Les résultats sont représentés Figure III-29. Les résultats obtenus dans les 2 configurations parallèle et perpendiculaire se regroupent sur une même courbe. On observe une variation de la densité des aiguilles en fonction de leurs volumes ( $V$ ). Les plus petites aiguilles sont les plus denses, avec une densité qui approche de celle du cobalt massif ( $8900 \text{ kg/m}^3$ ). En revanche pour les aiguilles plus grosses, telles que celles étudiées dans le processus de magnétophorèse, on tend vers une masse volumique de l'ordre de  $1100 \text{ kg/m}^3$ . On peut en déduire la fraction volumique de cobalt dans l'aiguille qui est de l'ordre de 10%.

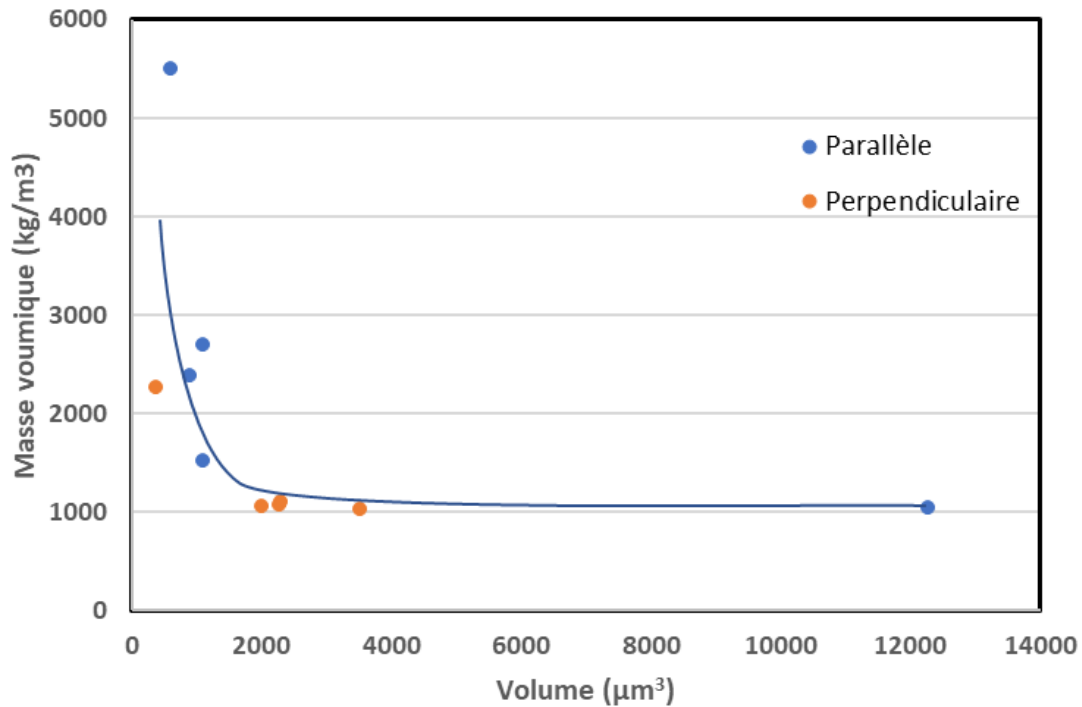


Figure III-29 : Evolution de la masse volumique des aiguilles en fonction de leur volume.

### III.3 - Conclusions

A partir des briques élémentaires que sont les nanobâtonnets de cobalt, des aimants permanents ont été élaborés par assemblage dirigé par magnétophorèse. Les blocs de Ni, qui servent à diriger l'assemblage, participent aux propriétés finales des aimants hybrides obtenus. Notre étude théorique, basée sur des simulations par éléments finis, a mis en avant l'importance de choisir des blocs de Ni pouvant être magnétiquement saturés dans les conditions de l'expérience afin d'assurer des gradients de champ suffisants pour la magnétophorèse. Pour des blocs de Ni variant entre 100 et 1000  $\mu\text{m}$  de longueur, les structures hybrides Ni-Co-Ni obtenues permettent de générer des inductions magnétiques suffisantes pour actionner un capteur MEMS. L'étude expérimentale a cependant clairement montré l'intérêt de réduire au minimum le volume de ces plots pour ne pas trop altérer les propriétés magnétiques.

La stabilité de la solution de NBs de Co est un autre facteur clé du procédé de magnétophorèse. Les résultats préliminaires des études de sédimentation montrent l'intérêt d'utiliser l'anisole pour solubiliser les NBs et de privilégier, si possible, des solutions moins denses que celles qu'utilisaient Pierre Moritz durant sa thèse ( $[\text{Co}] = 80\text{g/L}$ ). Les NBs, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, s'alignent pour former des aiguilles. De manière surprenante la masse volumique et donc la teneur magnétique de ces aiguilles varient fortement avec leur taille : les plus petites étant nettement plus denses que les plus grosses.

Fort de ces résultats, le chapitre IV est orienté sur la compréhension de l'étape de magnétophorèse par montage optique couplé à des simulations.



## Bibliographie

---

- [1] F. Alnaimat, S. Dagher, B. Mathew, A. Hilal-Alnqbi, et S. Khashan, « Microfluidics Based Magnetophoresis: A Review », *Chem. Rec.*, vol. 18, n° 11, p. 1596-1612, nov. 2018, doi: 10.1002/tcr.201800018.
- [2] F. Alnaimat, S. Karam, B. Mathew, et B. Mathew, « Magnetophoresis and Microfluidics: A Great Union », *IEEE Nanotechnology Mag.*, vol. 14, n° 3, p. 24-41, juin 2020, doi: 10.1109/MNANO.2020.2966029.
- [3] S. S. Leong, Z. Ahmad, S. C. Low, J. Camacho, J. Faraudo, et J. Lim, « Unified View of Magnetic Nanoparticle Separation under Magnetophoresis », *Langmuir*, vol. 36, n° 28, p. 8033-8055, juill. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00839.
- [4] J. Lim, S. P. Yeap, C. H. Leow, P. Y. Toh, et S. C. Low, « Magnetophoresis of iron oxide nanoparticles at low field gradient: The role of shape anisotropy », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 421, p. 170-177, mai 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.01.044.
- [5] J. Lim, D. X. Tan, F. Lanni, R. D. Tilton, et S. A. Majetich, « Optical imaging and magnetophoresis of nanorods », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, n° 10, p. 1557-1562, mai 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.02.085.
- [6] C. THIERY, « Tomographie à rayons X », janv. 2023.
- [7] P. Moritz *et al.*, « Magnetophoresis-Assisted Capillary Assembly: A Versatile Approach for Fabricating Tailored 3D Magnetic Supercrystals », *ACS Nano*, vol. 15, n° 3, p. 5096-5108, mars 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c10215.
- [8] CPS Instruments Europe, « Introduction to differential sedimentation ».

---

# Table des matières

---

## Chapitre IV : Mécanismes de formation des assemblées de nano-bâtonnets

<b>IV.1 - Les différentes étapes de formation des aimants</b> .....	100
<i>IV.1.1 - Etape 1 : agrégation et sédimentation</i> .....	100
<i>IV.1.2 - Etape 2 : formation d'aiguilles et magnétophorèse</i> .....	101
<i>IV.1.3 - Etape 3 : rinçage</i> .....	103
<i>IV.1.4 - Etape 4 : séchage</i> .....	103
<b>IV.2 - Expérimentation</b> .....	104
<i>IV.2.1 - Montage expérimental</i> .....	104
<i>IV.2.2 - Analyse d'images</i> .....	107
IV.2.2.1 - Vélométrie par image de particules .....	107
IV.2.2.2 - Suivi de particule .....	109
<b>IV.3 - Simulations numérique</b> .....	109
<i>IV.3.1 - Calcul du gradient de champ</i> .....	109
IV.3.2 - Suivi de particules .....	110
<b>IV.4 - Formation des aiguilles</b> .....	112
<i>IV.4.1 - Traitement par détection de contours</i> .....	115
<i>IV.4.2 - Traitement par transformée de Fourier</i> .....	117
<b>IV.5 - Alignement en géométrie planaire</b> .....	119
<i>IV.5.1 - Trajectoire des particules</i> .....	121
<i>IV.5.2 - Zone de capture</i> .....	123
<i>IV.5.3 - Vitesse de magnétophorèse : interaction des aiguilles avec la surface</i> .....	124
<i>IV.5.4 - Répartition des NBs sur les plots</i> .....	131
<i>IV.5.5 - Séchage des aimants</i> .....	133
<b>IV.6 - Alignement en géométrie perpendiculaire</b> .....	133
<i>IV.6.1 - Description du mécanisme d'assemblage</i> .....	134
<i>IV.6.2 - Etape 1 : magnétophorèse</i> .....	137
<i>IV.6.3 - Etape 3 : séchage de la pointe</i> .....	137
<i>IV.6.4 - Etape 2 : formation de la pointe humide</i> .....	142
<i>IV.6.5 - Imagerie des pointes par MEB</i> .....	143
<i>IV.6.6 - Voie d'amélioration de la forme des aimants</i> .....	145
<b>Bibliographie</b> .....	149

# Chapitre IV : Mécanismes de formation des assemblées de nano-bâtonnets

Ce chapitre est consacré à la description du mécanisme de formation des micro-aimants. Comme décrit précédemment, les principales étapes de cet assemblage ont pu être observées qualitativement à partir des expériences dans l'électroaimant du LPCNO qui peut atteindre 1 T. Cependant, les difficultés d'accès à l'entrefer de l'appareil rendent difficile une observation précise et quantitative des différents mécanismes mis en jeu. Afin de permettre une meilleure visualisation de tous les effets, nous avons monté à l'IMFT un nouveau dispositif expérimental utilisant un électroaimant de moindre intensité, limité à 130 mT. Le choix s'est porté sur une géométrie permettant de faire des observations à petite échelle et haute fréquence d'acquisition grâce à un téléobjectif à longue focale monté sur une caméra rapide. Des cellules spécifiques ont été fabriquées pour des observations aussi bien en géométrie planaire que perpendiculaire. Même si l'hétérogénéité des dispersions due à l'agrégation des NBs de Co rend difficile l'interprétation des données, nous nous sommes attachés à décrire de manière semi-quantitative les différentes étapes et les forces associées, dans le but de bien comprendre le processus de formation et de proposer des voies d'amélioration. Nous décrivons dans un premier temps, les différentes étapes de l'assemblage avant de décrire plus précisément les mécanismes en géométrie planaire puis perpendiculaire.

## IV.1 - Les différentes étapes de formation des aimants

Le déplacement des NBs de cobalt repose sur le gradient de champ magnétique que génèrent les plots de nickel lorsqu'ils sont placés dans l'entrefer de l'électroaimant. D'après les travaux de P. Moritz *et al.* [1], l'assemblage des NBs comporte cinq étapes qui sont décrites brièvement dans cette première partie en explicitant les forces associées à chacune de ces étapes. Ces étapes sont décrites à partir des observations réalisées dans l'électroaimant du LPCNO en géométrie planaire.

### IV.1.1 - Etape 1 : agrégation et sédimentation

Une fois la cellule placée dans l'entrefer, nous introduisons la solution contenant les NBs, en ayant veillé au préalable à la disperser au maximum et limiter la formation d'agrégats à l'aide d'un bain à ultra-sons. Une fois injectés dans la cellule, et souvent dès la fin de la sonication, les NBs s'agrègent sous formes de gros agrégats en raison des étapes de rinçage qui éliminent les ligands permettant de les stabiliser. Comme discuté section III.2 ces agrégats sédimentent et tombent sur la puce placée au fond de la cellule. La figure IV-1-B montre les agrégats autour des deux plots de nickel. À ce moment-là de l'expérimentation, aucun champ magnétique n'est appliqué.

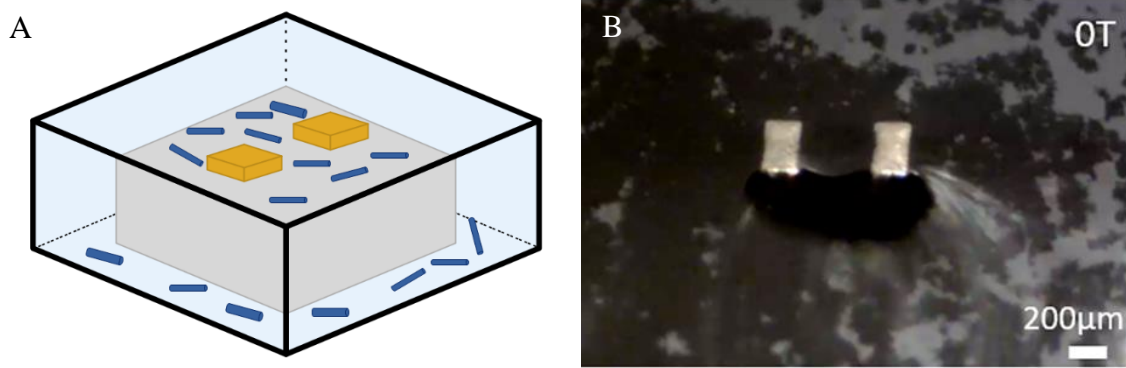


Figure IV-1 : A-Schéma de l'étape d'ajout de nano-bâtonnets avec, en gris la puce en silicium, en jaune les plots de nickel, en bleu les nano-bâtonnets de cobalt, B- Image d'une expérimentation à champ nul.

#### IV.1.2 - Etape 2 : formation d'aiguilles et magnétophorèse

Lors de l'application du champ magnétique les agrégats se déforment et s'allongent dans la direction du champ sous la forme d'aiguilles (figure IV-2-A).

Ceci est dû au couple  $\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B}$  appliqué par le champ magnétique sur les moments magnétiques des NBs pour les aligner dans la direction du champ. Ce phénomène a été étudié en détail dans le cas de solutions stables de particules super-paramagnétiques [2], [3] mais a aussi été observé avec des NBs [4], [5]. La formation des aiguilles sera décrite en détail dans la section IV-4 ci-dessous. En même temps que la formation des aiguilles, on observe leur déplacement sous l'effet du gradient de champ magnétique (figure IV-2-B). Au final, les NBs s'accumulent sur les faces internes et externes des plots de nickel suivant l'axe du champ magnétique (figure IV-2-B et C).

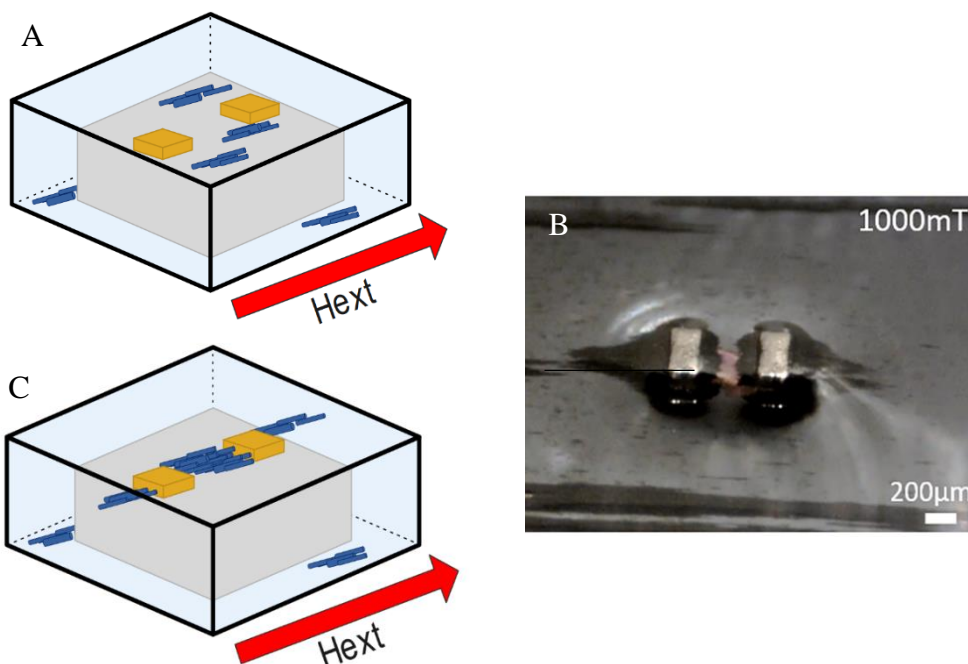


Figure IV-2 : A-Schéma de la formation d'aiguilles dans la cellule sous application d'un champ extérieur, B-Image d'une expérimentation pour visualiser la formation du super-cristal, C-Schéma de la formation du supercristal.

Comme détaillé chapitre III, la force motrice du déplacement des NBs et/ou aiguilles est le gradient de champ magnétique  $\vec{F}_{mag} = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B}$  qui, dans le cas d'un cylindre aligné suivant  $\vec{e}_x$  s'écrit :

$$\vec{F}_{mag} = m_x \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} \\ \frac{\partial B_z}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1})$$

La norme du moment magnétique d'un cylindre de longueur  $L$ , de rayon  $r$  et de fraction volumique  $f_v$  en matériau magnétique vaut  $m = \pi r^2 L f_v M_{Co}$  où  $M_{Co} = 1,44 \cdot 10^6 \text{ A/m}$  est l'aimantation volumique du cobalt massif.

A cette force s'oppose une force de traînée due à l'interaction du cylindre avec le liquide environnant de viscosité  $\eta$ . Etant donné le rapport d'aspect important des aiguilles, la force de traînée visqueuse est approximée par la force de traînée d'un ellipsoïde de révolution de longueur  $L$  et de rayon  $r$ . On peut écrire la force de traînée dans 2 situations limites : lorsque le cylindre se déplace suivant son axe de révolution, ou lorsqu'il se déplace perpendiculairement à celui-ci. Cette force décrite en [6] vaut :

$$F_{vis}^{\parallel} = \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right) - 0,72} U \quad (\text{Eq. 2})$$

et

$$F_{vis}^{\perp} = \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right) + 0,5} U \quad (\text{Eq. 3})$$

Où un mouvement à une vitesse  $U$  parallèle ou perpendiculaire à l'axe du cylindre, respectivement.

En égalisant  $F_{mag}$  et  $F_{vis}$ , on obtient les vitesses de magnétophorèse dans les 2 situations limites d'un NB parallèle ou perpendiculaire au gradient de champ :

$$U^{\parallel} = \frac{r^2 \left[ \ln\left(\frac{L}{2r}\right) - 0,72 \right]}{2\eta} M_{Co} \cdot f_v \cdot \nabla B \quad (\text{Eq. 4})$$

et

$$U^{\perp} = \frac{r^2 \left[ \ln\left(\frac{L}{2r}\right) + 0,5 \right]}{2\eta} M_{Co} \cdot f_v \cdot \nabla B \quad (\text{Eq. 5})$$

La vitesse de magnétophorèse dépend donc fortement du rayon des aiguilles et dans une moindre mesure (logarithmiquement) de leur longueur. Il est important de noter que cette description considère des aiguilles toujours alignées dans la direction du champ magnétique, ce qui semble être le cas dans les expériences. Dans les zones de très forts gradients, au voisinage des coins des plots, cette hypothèse peut toutefois ne pas être valide. Il sera montré dans la section IV-5 que dans le cas d'un alignement planaire ce modèle simple devra être adapté pour prendre en compte l'interaction des aiguilles avec le substrat.

#### IV.1.3 - Etape 3 : rinçage

Les étapes 1 et 2 sont répétées plusieurs fois jusqu'à ce que l'espace inter-plots soit entièrement rempli de NBs (contrairement au cas de la figure IV-2-B obtenu avec une seule imprégnation). Lorsque c'est le cas, un rinçage par le solvant est réalisé pour éliminer toutes les aiguilles déposées sur la surface de la puce loin des plots (figure IV-3-B) Cette étape, effectuée sous champ magnétique, n'entraîne pas de modification significative au niveau de la partie active du dispositif. La cohésion de l'assemblage dense de NBs à ce niveau permet à l'ensemble de résister à l'écoulement engendré par cette étape de rinçage.

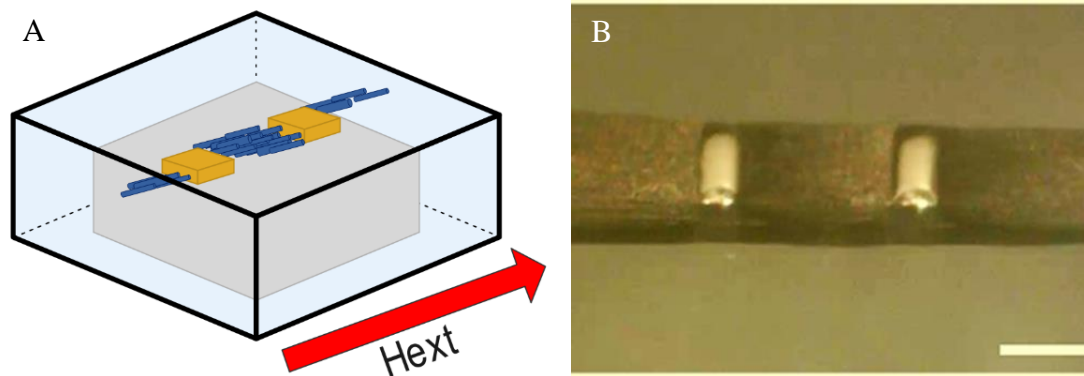


Figure IV-3 : A-Schéma du micro-aimant en solution, B-Image d'une expérimentation pour visualiser le micro-aimant en solution.

#### IV.1.4 - Etape 4 : séchage

La dernière étape consiste à laisser le liquide s'évaporer afin d'obtenir un aimant sec, uniquement composé de NBs de cobalt. Les forces capillaires dues aux ponts liquides entre les aiguilles ou bâtonnets tendent à les compacter. Il en résulte une diminution du volume de l'aimant qui peut se traduire par l'apparition de fractures [7] ou d'un décollement [8] de l'aimant du substrat. L'interaction entre les NBs de cobalt et les plots de nickel sont en revanche suffisamment fortes pour maintenir leur ancrage à ce niveau. Cette étape de séchage a des conséquences beaucoup plus importantes dans le cas de la géométrie hors plan et sera donc discutée en détail dans la section IV-6.

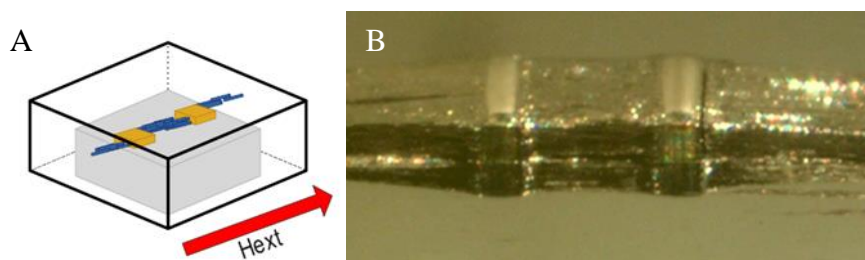


Figure IV-4 : A-Schéma du micro-aimant à l'air libre, B-Image d'une expérimentation pour visualiser le micro-aimant à l'air libre.

## IV.2 - Expérimentation

### IV.2.1 - Montage expérimental

L'élaboration des assemblées denses de nanobâtonnets de Co est effectuée au sein d'un électroaimant (figure III-2). Cet électroaimant permet de monter à 1Tesla. Ce montage ne permet pas l'étude précise de la formation de l'assemblée. Dans cet objectif, un montage expérimental dit de paillasse est conçu. Le cahier des charges et les solutions apportées sont développés ci-dessous.

#### a. Génération du champ magnétique

Les critères de choix pour un électroaimant sont la valeur du champ généré et son homogénéité. La valeur de champs doit être suffisante pour saturer les plots de Nickel. Le champ magnétique doit être le plus homogène possible pour éviter la formation de gradient de champs.

La valeur du champ magnétique dépend de plusieurs paramètres : la section du fil, la nature du matériau, le nombre de spires, l'intensité du courant ... La problématique principale porte sur l'effet Joule. Plus le champ magnétique est intense plus le courant qui circule dans la bobine est intense : soit une forte chaleur à évacuer. Les systèmes les plus performants sont à base de circulation d'eau mais ils sont encombrants et posent des problèmes dus à une circulation d'eau à proximité d'un circuit à fort ampérage. Le compromis choisi est d'élaborer une structure aérée et en métal pour dissiper la chaleur mais l'intensité du champ magnétique sera limitée. L'homogénéité du champ est optimisée avec la morphologie de l'entrefer et la distance (noté  $d$  sur la figure IV-5). La distance doit être la plus faible possible mais il faut l'espace suffisant pour l'expérimentation. La forme 2 de la figure IV-5, est meilleure que la forme 1 car plus concentré en son centre.



Figure IV-5 : Différente forme d'entrefer.

L'électroaimant utilisé est une base en fer entouré d'un fil de cuivre en figure IV-6.



Figure IV-6 : Electroaimant de paillasse.

Un gaussmètre est utilisé pour déterminer la valeur du champ magnétique en fonction de l'intensité du courant (la courbe est en annexe 4). Typiquement, l'étape de magnétophorèse sera réalisée à 10A soit un champ de 135 mT et les étapes de séchage plus longues seront réalisées à 5A soit 90 mT. Ces valeurs permettent d'éviter la surchauffe de l'électroaimant pendant la durée de la phase considérée, de l'ordre de la minute pour la magnétophorèse et de quelques minutes à quelques heures pour le séchage.

#### b. Structure globale

La structure globale doit être assez résistante pour supporter la charge de l'électroaimant. Elle doit être amagnétique afin d'éviter toute interaction avec les manipulations. De plus, le support doit être amovible afin d'orienter le champ soit verticalement soit horizontalement. Le choix s'est porté sur un montage en profilé aluminium décrit en annexe 5.

#### c. Optiques

Afin d'observer l'étape de magnétophorèse et de séchage, l'optique Resolv4K<sup>®</sup> (figure IV-7) a été choisie. Le but est d'avoir une focale précise au niveau de la cellule de l'ordre de grandeur des plots de nickel soit 500 $\mu$ m par 500 $\mu$ m jusqu'à 100 $\mu$ m par 500 $\mu$ m. L'objectif doit être précis afin de distinguer correctement les agrégats et aiguilles. La profondeur de champ doit être importante, de l'ordre de la centaine de micromètres, afin de distinguer nettement les aiguilles au niveau du substrat ainsi qu'au sommet des plots. De plus cet objectif permet une illumination coaxiale, rendant possible, des observations en réflexion qui sont nécessaires car les puces et cellules ne sont pas transparentes. Quand cela était possible, dans le cas d'expériences sur surfaces de verre sans plot ou d'observations dans la configuration hors-plan, un éclairage en transmission par backlight de 5cm\*5cm, a été privilégié.



Figure IV-7 : Téléoptique Resolv4K<sup>®</sup>.



L'étape suivante consiste au choix de la caméra à placer sur l'optique. Nous avons utilisé une caméra Basler Ace qui offre une bonne résolution, ici 4K. La fréquence d'acquisition doit être la plus élevée possible pour distinguer l'étape de magnétophorèse. Dans notre cas, étant donné les conditions d'éclairage, la fréquence la plus élevée est de 375 images par seconde.

Le montage global pour une observation verticale de magnétophorèse planaire est représenté en figure IV-8. Le montage en configuration horizontale sera présenté dans la partie IV-6.

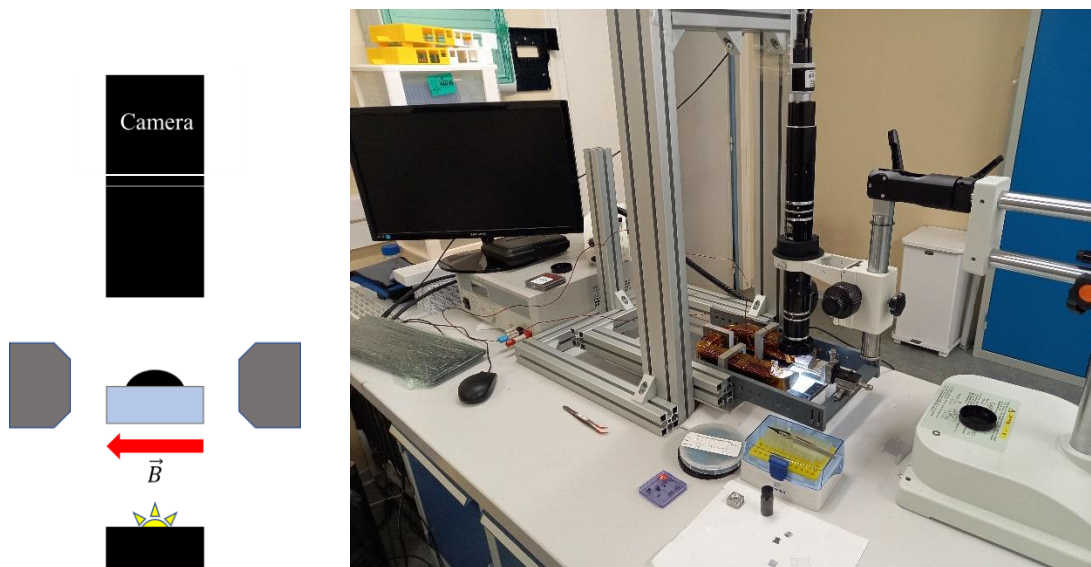


Figure IV-8 : Montage expérimental.

Les différents types de manipulations réalisées à l'aide de ce montage :

(i) une goutte de solution de NBs de Co est déposée sur une lame en verre au centre de l'entrefer ensuite le champ magnétique est enclenché. Le but est d'étudier la formation des aiguilles à partir des agrégats (section IV-4).

(ii) une goutte de solution de NBs de Co est déposée sur un substrat en verre avec 2 plots de nickel au centre de l'entrefer ensuite le champ magnétique est enclenché. Le but est d'étudier l'étape de magnétophorèse et du séchage (section IV-5).

(iii) Une cellule est placée au centre de l'entrefer ensuite le champ magnétique est enclenché. Le but est d'étudier l'étape de magnétophorèse et du séchage dans un milieu entièrement rempli de solvant (section IV-5).

(iii) Une cellule est placé au centre de l'entrefer ensuite le champ magnétique est enclenché perpendiculairement à la puce, dans une cellule. L'observation latérale permet d'étudier l'étape de magnétophorèse et du séchage en géométrie hors plan (section IV-6).

#### d. Conception des cellules (schémas en annexe 5)

L'objectif est de concevoir des cellules pour l'élaboration des assemblées denses de nanobâtonnets de cobalt. Ces cellules permettront un meilleur contrôle de l'étape de magnétophorèse en permettant l'observation de cette étape.

Le choix des matériaux s'oriente sur l'aluminium, le verre et des différents types de polymère. Ils doivent être amagnétiques et résistants au solvant utilisé typiquement : anisole, chloroforme et éthanol.

Le corps de la cellule est usiné en aluminium afin d'apporter une résistance mécanique à la cellule. Un emplacement est prévu pour placer la puce de silicium avec les plots de nickel. Une plaque de polycarbonate est vissée dessus afin de permettre l'observation. La cellule est percée pour laisser le passage à des seringues en nylon. Ces seringues permettent de noyer la cellule dans le solvant mais aussi d'alimenter en solution de NBs de Co.

Le fonctionnement de la cellule est le suivant :

- La cellule est remplie de solvant, typiquement le même que la dispersion de NBs de Co.
- La solution de NBs de Cobalt est injectée.
- Le champ magnétique est enclenché.
- Le solvant à l'intérieur est agité à l'aide d'un flux de solvant.
- L'opération est répétée plusieurs fois

Finalement, le solvant est purgé et un flux d'air est injecté afin de sécher l'intérieur de la cellule. Les cellules sont conçues pour l'élaboration d'aimants dans le plan et hors plan.

#### e. Préparation des dispersions

Les solutions de nanobâtonnets de cobalt sont stockées dans leurs milieux réactionnels. La solution est diluée dans le solvant de lavage typiquement le chloroforme. La solution est agitée puis passée sous ultrasons. Les NBs de Co sont attirés à l'aide d'un aimant. L'opération est répétée 3 fois. La solution de NBs de Co est utilisée dans les heures qui suivent pour limiter l'oxydation des particules métalliques.

### *IV.2.2 - Analyse d'images*

#### IV.2.2.1 - Vélocimétrie par image de particules

La vélocimétrie par image de particules (PIV) est une méthode optique de visualisation de l'écoulement. Elle permet d'obtenir des mesures instantanées de la vitesse dans les fluides. Dans le cas de mesures classiques, le fluide estensemencé de particules traceuses qui, pour des particules suffisamment petites, sont supposées suivre fidèlement la dynamique de l'écoulement (le degré auquel les particules suivent fidèlement l'écoulement est représenté par le nombre de Stokes). Le fluide contenant les particules entraînées est éclairé de manière à ce que les particules soient visibles. Le mouvement des particules d'ensemencement est utilisé pour calculer la vitesse et la direction (le champ de vitesse) de l'écoulement étudié.

Dans notre cas, nous suivons la trajectoire des aiguilles pour définir le champ de vitesses. Dans l'exemple ci-dessous utilisé pour expliciter la procédure, une goutte de dispersion de nanoparticules est déposée sur un substrat en verre avec 2 plots de nickel au centre de l'entrefer. Le champ magnétique est enclenché à  $t=0$ . Les images sont analysées par le logiciel DaVis.

Les images sont divisées en un grand nombre de zones de l'ordre de quelques pixels. Il est alors possible de calculer un vecteur de déplacement pour chaque zone à l'aide du traitement du signal et des techniques d'autocorrélation.

Ce vecteur est converti en vitesse en utilisant le temps entre image, typiquement 2,6 ms, et la taille physique de chaque pixel de la caméra (déterminée à l'aide d'une mire). La mesure optique permet une mesure non-intrusive de la vitesse de l'écoulement.

L'objectif de cette partie est l'analyse des images issues des films de la formation de l'assemblée dense de nanobâtonnets de cobalt. Lors de cette manipulation, une goutte de solution de nanoparticules est déposée sur un substrat en verre avec 2 plots de nickel au centre de l'entrefer ensuite le champ magnétique est enclenché. Les images sont analysées par le logiciel DaVis.

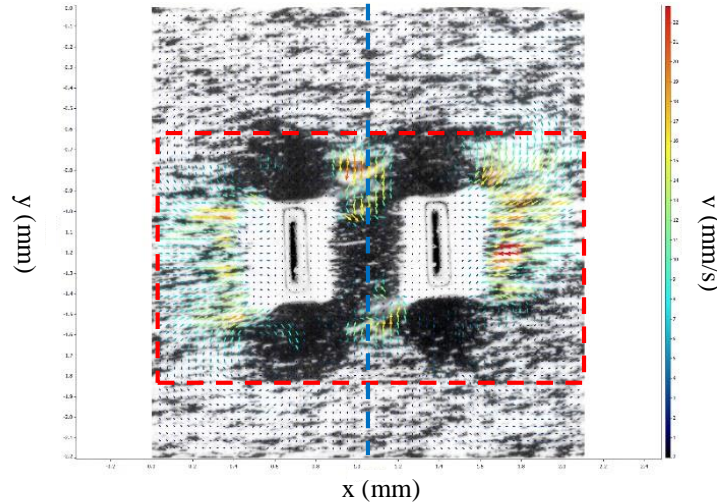


Figure IV-9 : Image PIV, vitesse moyenne en zone : rectangle en tirets rouges, vitesse ponctuelle le long de l'axe : ligne en tirets bleus.

Après retraitement des images, la figure IV-9 est obtenue pour chaque temps  $t$ . Dans un 1<sup>er</sup> temps, l'image d'origine est seuillée afin d'optimiser le contraste mais en inversant les valeurs de blanc et de noir. Dans ces images, les aiguilles et agrégats sont blancs tandis que le fond de l'image est noir. A chaque instant, on obtient un champ vectoriel de vitesse superposé sur l'image.

Les données utilisées pour une comparaison avec les modèles analytiques sont de 2 types : soit une vitesse moyenne sur une zone ou la vitesse des aiguilles sur un axe à un instant  $t$  montré en figure IV-10. Le logiciel permet de suivre la vitesse moyenne sur une zone. Chaque vitesse moyenne est associée à une image (figure IV-10b). La vitesse des aiguilles est aussi mesurée en fonction de leurs positions sur un axe prédéfini (figure IV-10a).

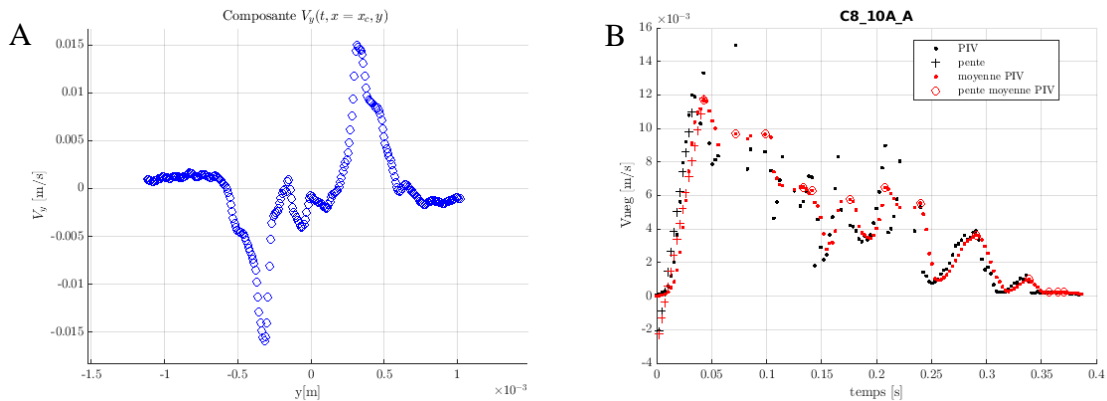


Figure IV-10 : A-Profil de vitesse  $v_y(x=0, y)$  B-Vitesse moyenne  $(x=0, t)$ .

#### IV.2.2.2 - Suivi de particules

Le module « Particle Tracker » du logiciel ImageJ est un outil de suivi de points 2D pour la détection et le suivi automatisés de trajectoires de particules enregistrées par imagerie. L'algorithme est décrit dans Sbalzarini et Koumoutsakos [9]. Le but est l'analyse qualitative des trajectoires des aiguilles. Le programme détecte les objets en mouvement pour chaque image du film. Les trajectoires sont tracées en figure IV-11. Comme pour la PIV, l'image d'origine est seuillée et le contraste inversé.

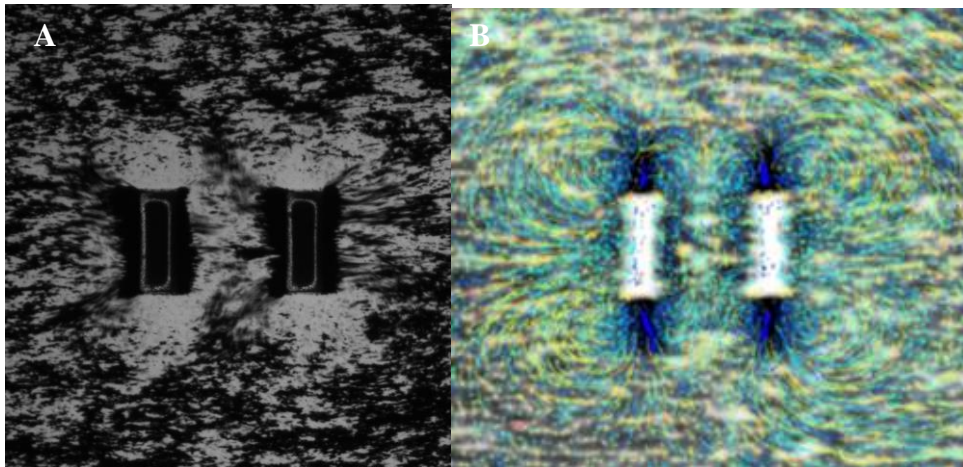


Figure IV-11 : A-Image lors de l'étape de magnétophorèse-B- Exemple de champ de vitesse des aiguilles obtenu par traitement « particle tracking ».

On observe que les aiguilles sont expulsées aux sommets des plots. Elles sont attirées entre les plots et à l'extérieur de ceux-ci. La corrélation entre la trajectoire observée expérimentalement et les simulations numériques sera discutée plus bas.

### IV.3 - Simulations numérique

#### IV.3.1 - Calcul du gradient de champ

COMSOL Multiphysics est un logiciel d'analyse par éléments finis, de résolution et de simulation pour diverses applications de physique et d'ingénierie, en particulier les phénomènes couplés et la multiphysique.

La simulation des gradients de champs générés par les plots de nickel sous un champ magnétique uniforme a été décrite en chapitre III. La force magnétique exercée sur une particule magnétique est calculée en utilisant

$$\vec{F}_m = m_x \times \begin{pmatrix} \frac{\partial B_x}{\partial x} \\ \frac{\partial B_y}{\partial x} \end{pmatrix} \text{ (Eq. 6)}$$

Les simulations décrites en chapitre III utilisent un modèle stationnaire. Or nous avons vu que le champ s'établit dans l'électroaimant avec un temps  $\tau \approx 10$  ms. Nous avons donc rajouté

cette évolution temporelle en définissant un champ  $B = B_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ . En figure IV-12 et 13, on observe le temps d'établissement du champ magnétique.

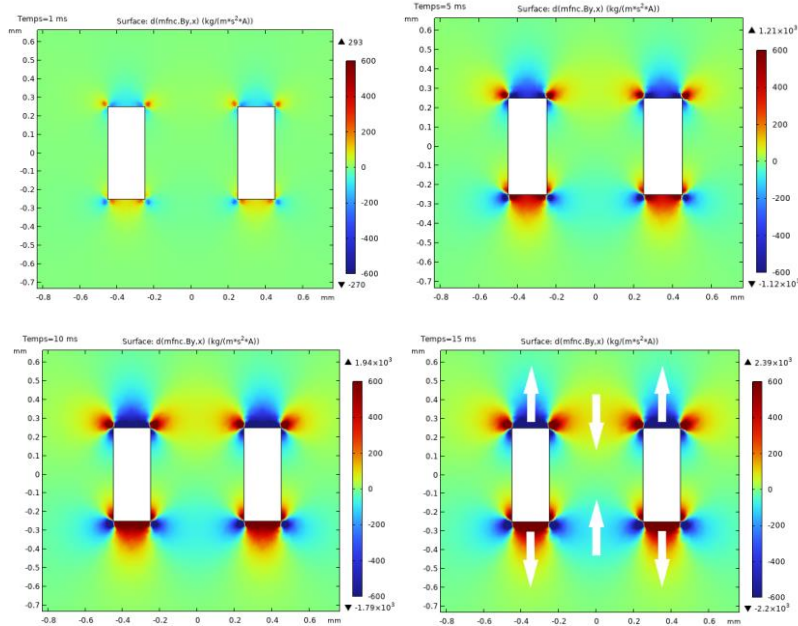


Figure IV-12 : Gradient de champs  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  à  $t = 1ms, t = 5ms, t = 10ms, t = 15ms$

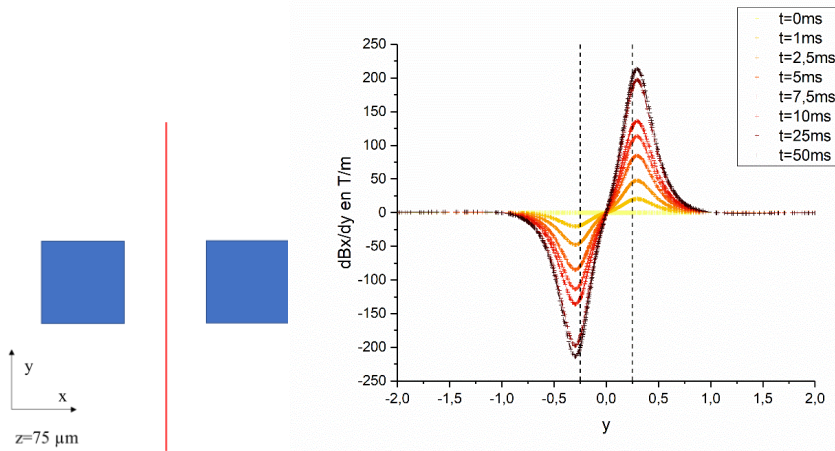


Figure IV-13 : Profil de  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  en fonction du temps sur l'axe Oy. Les profils de gradient sur les axes Ox et Oz sont en annexe 6.

### IV.3.2 - Suivi de particules

Le module de suivi des particules est un outil polyvalent permettant de calculer les trajectoires des particules lorsqu'elles se déplacent dans une géométrie et elles sont soumises à diverses forces. Les particules simulées peuvent représenter des ions, des cellules, des grains de sable, des projectiles, des planètes. Dans notre cas, la particule représentera une aiguille lors de l'étape de magnétophorèse.

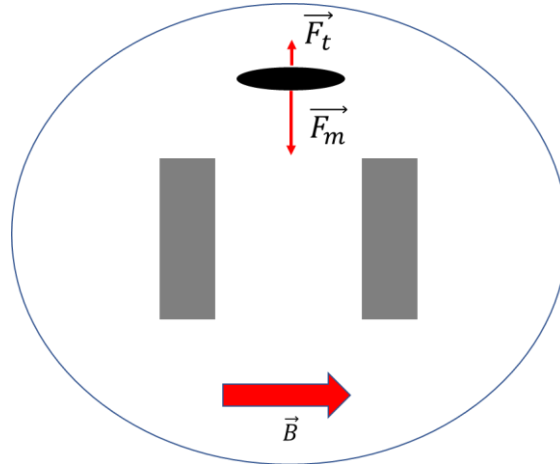


Figure IV-14 : Schémas du modèle des simulations : en bleue la limite de la goutte, l'ellipsoïde noir représente une aiguille et les 2 plots de nickel en gris.

La particule est considérée comme ponctuelle. L'ensemble des forces appliquées sont les suivantes :

$$\sum \vec{F} = \vec{F}_m + \vec{F}_t \text{ (Eq. 7)}$$

La force magnétophorétique notée  $\vec{F}_m$  est appliquée ponctuellement sur le centre de l'aiguille. Elle vaut :

$$\vec{F}_m = V \times f_v \times M_{Co} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial x} \text{ (Eq. 8)}$$

où :

- $M_{Co} = 1,44 \cdot 10^6 \text{ A/m}$  est l'aimantation volumique du cobalt massif.
- $V = \text{Volume de l'aiguille}$
- $\frac{\partial \vec{B}}{\partial x}$ , le gradient de champ déterminé via le logiciel COMSOL.
- $f_v = \text{fraction volumique en cobalt dans les aiguilles}$

La force de trainée est proportionnelle à la vitesse de l'aiguille. Nous l'appliquons toujours ponctuellement mais prenons en compte les dimensions de l'aiguille et la direction de déplacement par rapport à l'axe de l'aiguille dans le coefficient de friction. Nous faisons l'hypothèse que les aiguilles restent parallèle au champ magnétique  $\vec{B}$  durant tout le déplacement. Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement sauf au voisinage des arêtes des plots où de très forts gradients aussi bien en x qu'en y peuvent incliner les aiguilles par rapport à l'axe x.

En fonction de l'orientation du mouvement, un coefficient de trainée est appliqué en utilisant les formules des équations (2) et (3):

$$\vec{F}_t = \vec{v} \times C_{\perp} \text{ et/ou } \vec{F}_t = \vec{v} \times C_{\parallel} \text{ (Eq. 9)}$$

Les images issues des résultats de la simulation sont en figure IV-15. Chaque point bleu représente une aiguille. A  $t=0$ , les aiguilles sont réparties sur un quadrillage. La couleur des

aiguilles est proportionnelle à la vitesse et le fond de l'image correspond à la valeur du gradient de champ.

Les 4 premières images de la figure IV-15 représentent la position des particules et leur vitesse à 4 instants après l'établissement du champ. Ces images correspondent aux données que l'on peut obtenir expérimentalement par PIV. Elles mettent bien en évidence les zones de répulsion au-dessus des plots. La figure IV-15 E représente la trajectoire de toutes les particules avec leur vitesse représentée en couleur. Ce type de représentation est à comparer aux données obtenues en PTV.

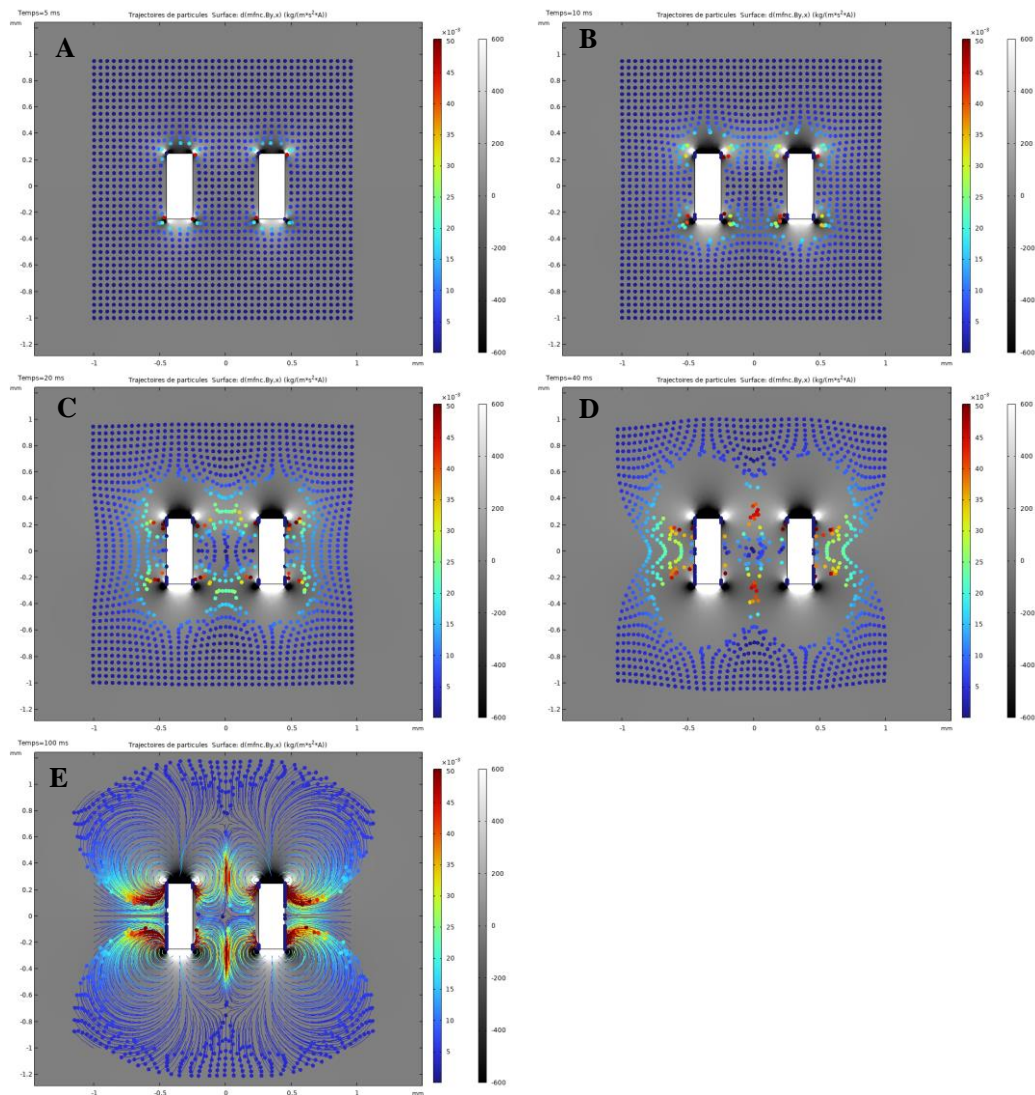


Figure IV-15 : Image des simulations de magnétophorèse. A : temps = 5ms, B : temps = 10ms, C : temps = 20ms, D : temps = 40ms, E : temps = 100ms.

#### IV.4 - Formation des aiguilles

La formation des aiguilles à partir de la dispersion de NBs apparaît comme la première étape de formation des aimants lors de l'application du champ magnétique. L'auto-assemblage sous champ de particules magnétiques a été étudié en détail dans le cas de solutions stables de particules super-paramagnétiques. Une grande variété de structures anisotropes telles que des

chaines de particules, des fagots de chaines de particules ou bien des structures fibreuses constituées de ces assemblées ont été observées [3]. L'assemblage en chaines est dû à l'interaction entre les dipôles magnétiques des particules, tous orientés dans la même direction sous l'effet du champ magnétique.

Pour cela, il est nécessaire que l'énergie d'interaction attractive entre 2 dipôles soit supérieure à l'énergie thermique, ce qui permet de définir un paramètre d'agrégation qui s'écrit à partir des propriétés de la dispersion comme

$$N^* = \sqrt{\Phi_0 e^{\Gamma-1}} \text{ (Eq. 10)}$$

où  $\Phi_0$  est la fraction volumique occupée par les particules et  $\Gamma$  le paramètre de couplage magnétique défini par

$$\Gamma = \frac{\mu_0 m^2}{2\pi d^3 k_B T} \text{ (Eq. 11)}$$

Pour  $N^* > 1$ , les chaînes se forment ; elles s'assemblent en fagots pour  $N^* \gg 10$ .

La formation de ces structures et sa cinétique dépendent également d'autres types d'interactions comme les interactions électrostatiques, van der Waals [2] ou hydrodynamiques [10]. L'application d'un champ magnétique alternatif ou variant rapidement permet un meilleur contrôle de la morphologie des structures [11] et [13]. La taille des structures anisotropes peut aussi être liée à la présence d'agrégats dits « primaires » déjà présents en l'absence de champ [14]. Finalement, en combinant différents types de particules, avec une chimie bien particulière, il est possible d'obtenir des assemblages plus complexes et reconfigurables [15].

La situation étudiée dans cette thèse est différente de ces études. D'une part, nous utilisons des particules elles-mêmes anisotropes, les NBs. L'assemblage de telles structures a été beaucoup moins étudié. Une étude sur des échantillons monodisperses montre la formation d'agrégats très bien organisés avec des tailles pouvant atteindre le micron [4]. Ceci est cohérent avec la valeur du paramètre de couplage magnétique des NBs qui est très grande,  $\Gamma \approx 10^3$  donnant lieu à la formation d'agrégats de grande taille ( $N^* \gg 1$ ). De plus, comme expliqué précédemment, les NBs sont lavés pour retirer les ligands qui altèrent les propriétés magnétiques de l'aimant final. En l'absence de ces ligands, l'agrégation est rapide, même après une sonication permettant d'homogénéiser la dispersion.

Comme présenté dans le mécanisme de formation des aimants décrit en début de chapitre, nous considérons, en première approximation, que la formation des aiguilles a lieu préalablement au mécanisme de magnétophorèse. Afin de décrire séparément la formation des aiguilles et leur cinétique, nous avons réalisé des expériences dans des gouttes de dispersions de NBs déposées sur une surface de verre sans plot de nickel. En l'absence de gradient de champ les aiguilles formées restent quasiment immobiles.

Un déplacement sous l'influence du gradient dû à l'inhomogénéité du champ dans l'électro-aimant est toutefois observé en fin d'expérience.



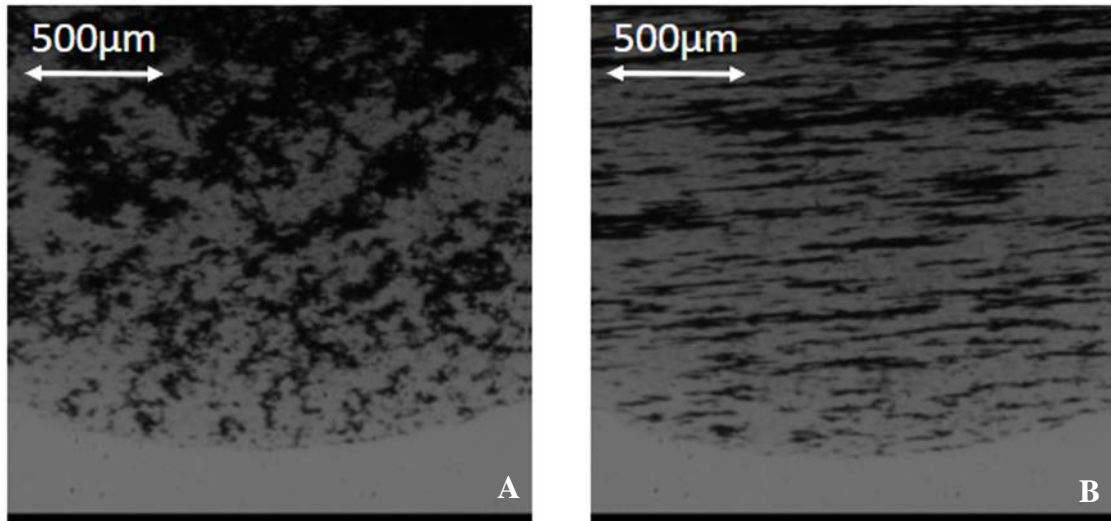


Figure IV-16 : Images par microscopie optique en transmission d'une goutte de dispersion de NBs avant (A) et après (B) application d'un champ magnétique de 0,13 T.

Un exemple de formation d'aiguilles à partir des agrégats de NBs initialement dans la goutte est reporté en figure IV-16. En l'absence de champ magnétique des agrégats se forment de manière isotrope. Dès l'application du champ, des structures anisotropes, très allongées dans la direction du champ se forment. Ces aiguilles ont des longueurs de l'ordre de la centaine de microns et des diamètres de l'ordre de la dizaine de microns. L'image en figure IV-16b montre une distribution très polydisperse des tailles d'aiguilles. Une comparaison précise entre les images avant et après application du champ montrent que les aiguilles proviennent de réarrangements des agrégats présents initialement. La polydispersité des aiguilles résulte donc de celle des agrégats initiaux qui sont difficilement contrôlables, notamment après lavage des NBs de leurs ligands.

Pour une même dispersion de NBs, on observe une forte influence de l'intensité du champ magnétique appliqué sur la forme des aiguilles (Figure IV-17). La forme d'aiguilles décrite plus haut nécessite un champ de l'ordre de 90 mT. En dessous de cette valeur on observe une élongation des agrégats initiaux mais sans formation d'aiguilles sur tout l'échantillon.

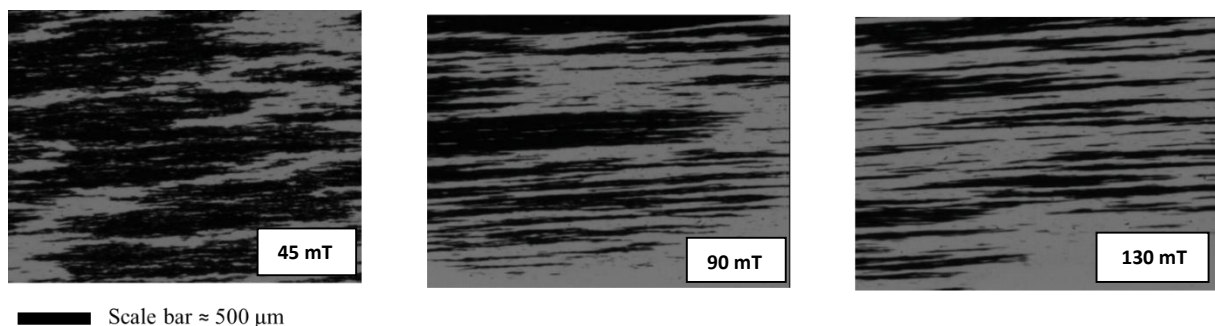


Figure IV-17 : images en microscopie optique d'agrégats obtenus pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué.

Afin d'étudier la formation des aiguilles et leur cinétique, nous avons réalisé deux types de traitement d'images, soit en suivant l'évolution temporelle de la forme des agrégats individuels, soit par une analyse d'ensemble par transformée de Fourier 2D (2D FFT) des images.

#### IV.4.1 - Traitement par détection de contours

Un algorithme a été développé pour déterminer la vitesse de formation des aiguilles. La 1<sup>ère</sup> étape consiste en un seuillage de l'image afin de passer d'une image en niveau de gris à une image binaire en noir et blanc. Le seuillage permet d'optimiser le contraste pour les étapes suivantes (figure IV-18-B-2).

Ensuite, l'image est érodée puis dilatée. Un motif ici un carré de 6 pixels est soustrait autour des agrégats en noir, c'est l'érosion. La dilatation consiste à additionner un motif de 6 pixels autour des agrégats en noir. Le but est d'éliminer les interconnexions entre particules sans impacter la surface des agrégats ou des aiguilles.

Un contour des zones noires est tracé correspondant aux agrégats et aux aiguilles. Ce contour est tracé sur les images initiales et finales (figure IV-18-C-3)

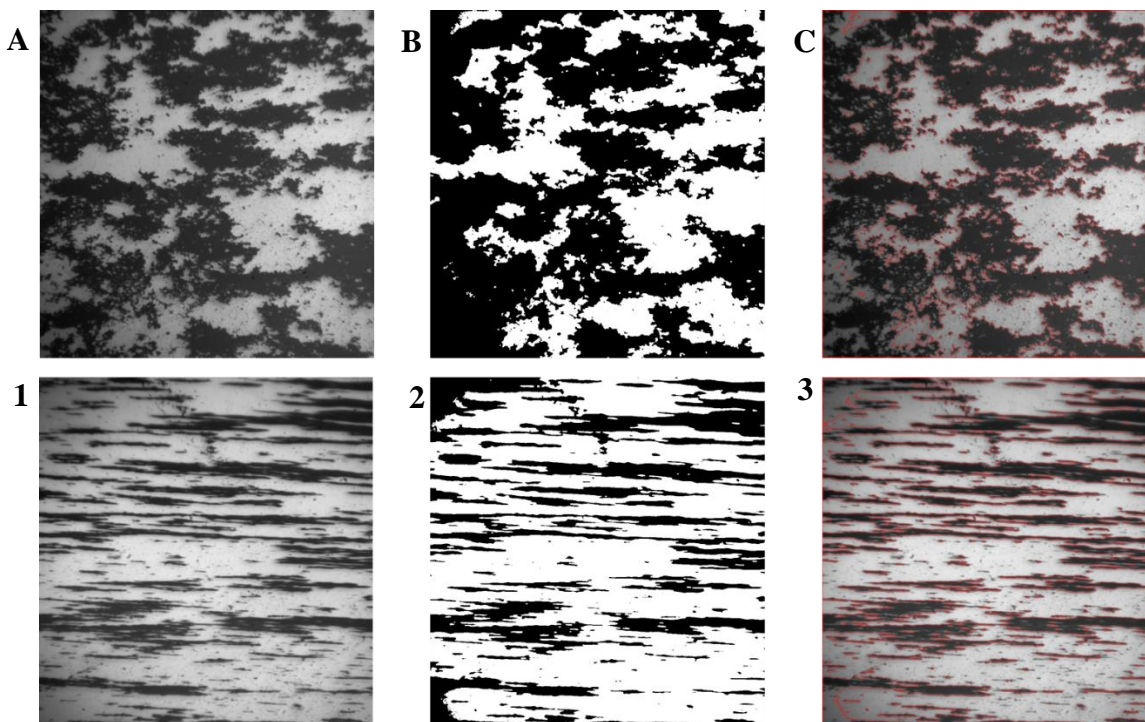


Figure IV-18 : Image issue de l'algorithme de traitement de l'image. A-B-C-Image sous un champ nul, 1-2-3-Image sous un champs de 130 mT.

On observe une bonne correspondance entre les contours détectés par le programme (en rouge et l'image initiale). L'inconvénient porte sur l'homogénéité de la luminosité de l'image. Il y a un défaut d'éclairage sur le bas gauche de l'image et donc le seuillage ne correspond pas à cette zone.

A partir de l'image avec le contour (figure IV-18-3-C), un rectangle qui entoure le contour est tracé via cet algorithme. Le rectangle doit entourer le contour mais avec les plus petites dimensions possibles, comme représenté en figure IV-19. Les rectangles sont tracés en bleu ciel.

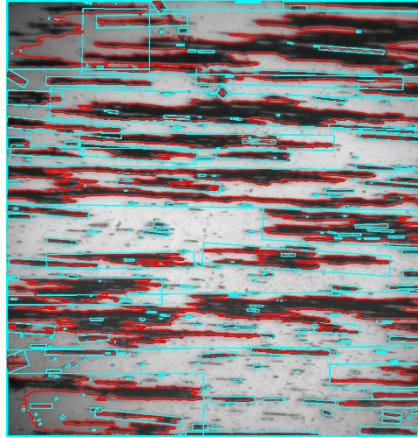


Figure IV-19 : Image issue de l'algorithme de traitement de l'image un champ de 130mT avec les rectangles bleu ciel.

Le but est d'entourer seulement les aiguilles d'un rectangle. Des filtres sont appliqués pour éliminer les aiguilles trop petites ainsi que les rectangles ayant un rapport d'aspect trop faible.

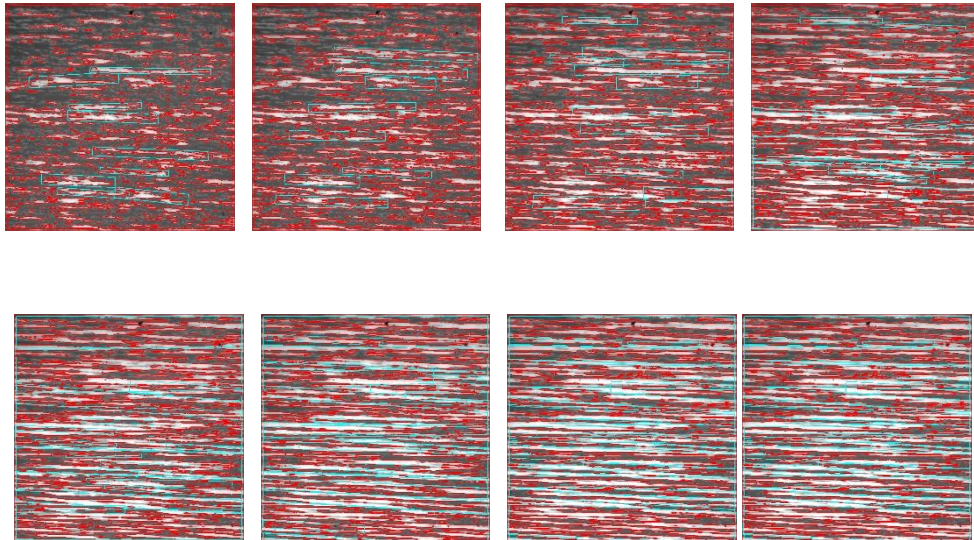


Figure IV-20 : Image issue de l'algorithme de traitement de l'image un champ de 130mT avec les rectangles bleu ciel avec les filtres.

A partir de ces résultats, on trace la moyenne des largeurs des rectangles en fonction du temps d'exposition au champ. La longueur des aiguilles n'est pas utilisée car les données sont limitées par la largeur de la fenêtre d'acquisition.

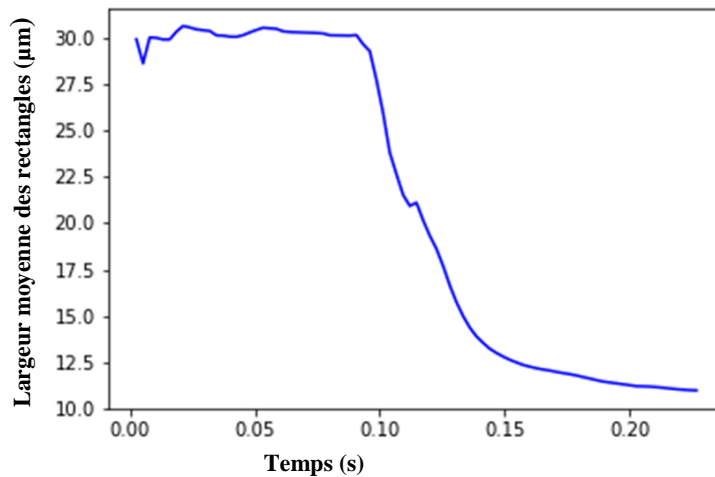


Figure IV-21 : Graphique issu de l'algorithme de traitement de l'image : moyenne des largeurs des rectangles en fonction du temps d'acquisition.

On obtient un temps de formation de 50 ms. Les aiguilles s'affinent au cours du temps. Ces méthodes comportent des incertitudes sur les mesures. Des connections entre agrégats peuvent être identifier comme des aiguilles. De plus, la valeur de la largeur est le maximum de largeur de l'aiguille alors qu'une valeur moyenne de largeur est plus cohérente.

#### IV.4.2 - Traitement par transformée de Fourier

Afin d'étudier la dynamique de formation des aiguilles qu'il sera important de comparer aux temps liés à l'électrophorèse, nous avons utilisé des transformées de Fourier 2D des images, à l'aide du logiciel libre ImageJ. Les transformées de Fourier des 2 images de la figure IV-16 sont reportées figure IV-22. Elles confirment l'impression visuelle d'agrégats isotropes en l'absence de champ et d'une forte anisotropie lors que le champ est appliqué.

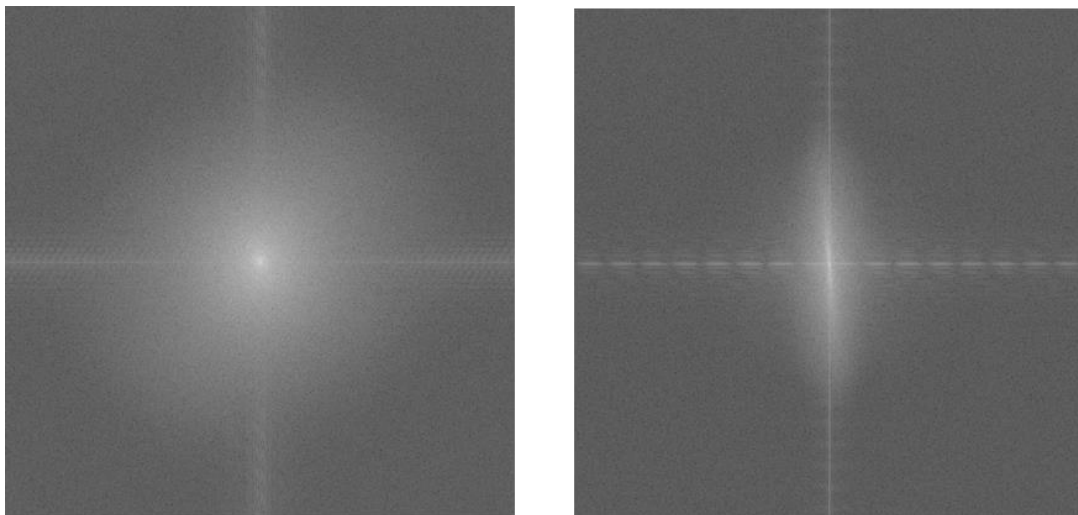


Figure IV-22 : Transformées de Fourier 2D des images reportées figure IV-16, avant (gauche) et après (droite) application d'un champ magnétique de 0,13 T.

Pour comparer les résultats des spectres des FFT entre eux, nous traçons le profil du spectre selon l'axe vertical. La figure IV-23 montre le profil obtenu lorsque les nano-bâtonnets sont encore en amas (en bleu) et le profil obtenu lorsque les nano-bâtonnets sont en aiguilles (en orange). La différence notable entre les deux profils est la largeur du pic principal, nous utilisons donc la largeur à mi-hauteur de ce pic afin de comparer les images d'un même film entre elles.

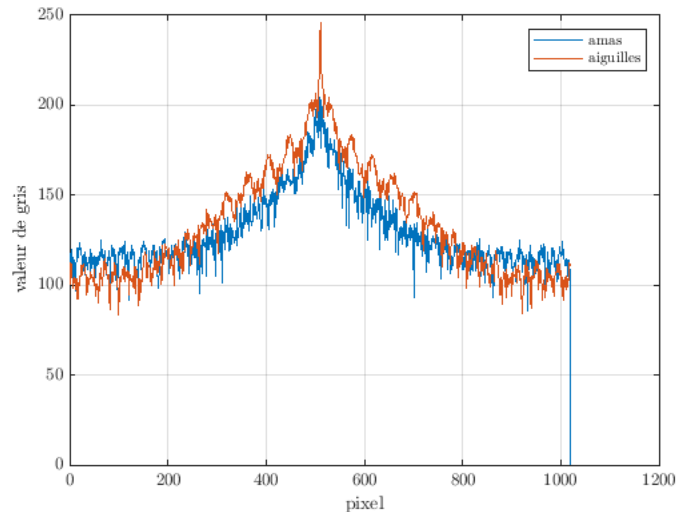


Figure IV-23 Profils de niveau de gris des spectres 2D FFT de la figure IV-22 dans les cas hors champ (bleu) et sous champ (orange).

La figure IV-24 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic principal au cours du temps. Les données sont lissées par des moyennes glissantes pour limiter le bruit. La largeur du pic à mi-hauteur de la FFT présente un saut significatif entre des paliers correspondant aux agrégats et aux aiguilles. On peut à partir de cette courbe définir le temps caractéristique  $\tau_{aiguille}$  de la réorganisation liée à l'application du champ.

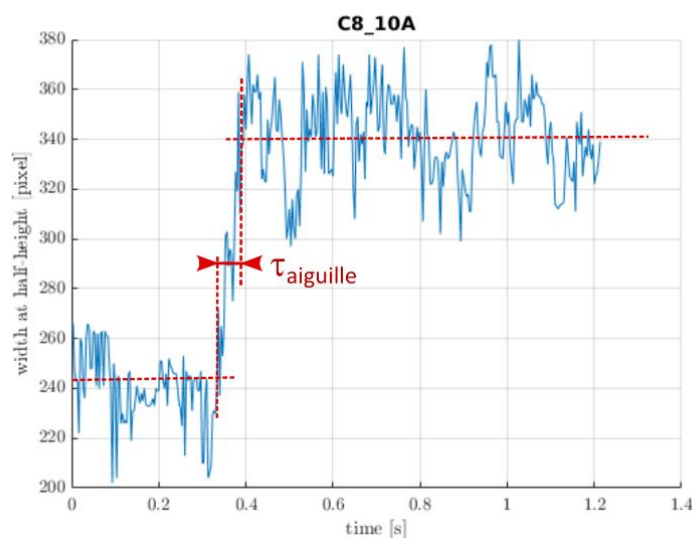


Figure IV-24 : Largeur à mi-hauteur des spectres FFT en fonction du temps.

Les temps de formation d'aiguilles ont été mesurés pour différentes concentration en NBs et pour différentes intensités de champ magnétique. Les résultats sont reportés dans la table ci-dessous :

Concentration	Champ magnétique [mT]	$\tau_{aiguille}$ [ms]
C/4	130	$45 \pm 8$
C/4	65	$32 \pm 8$
C/4	65	$40 \pm 8$
C/8	130	$83 \pm 8$
C/8	130	$83 \pm 8$
C/8	65	$61 \pm 8$
C/8	65	$27 \pm 8$

Tableau IV-1 : Variation du temps de formation des aiguilles en fonction du champ magnétique et de la concentration en NBs de Co où C/4 = 40 g/L et C/8 = 20 g/L.

Les temps de formation d'aiguilles sont de l'ordre de celui déterminé par détection de contours  $\tau_{aiguille} = 50$  ms (section IV.4.1). Ils sont systématiquement plus grands que le temps d'établissement du champ magnétique par notre système ( $\tau = 10$  ms). Il est donc dû au temps mis par les agrégats pour se réorienter. Il n'apparaît pas de corrélation claire entre  $\tau_{aiguille}$  et la concentration en particules ou l'intensité du champ. De plus les résultats peuvent être très différents dans des conditions identiques.

En conclusion de cette partie, il apparaît que les aiguilles transportées par magnétophorèse pour l'obtention de l'aimant se forment en un temps de l'ordre de  $\tau_{aiguille} = 50$  ms. Elles sont par ailleurs très polydisperses en raison de l'hétérogénéité des agrégats présents dans la dispersion au moment du lancement de l'expérience. Ce dernier aspect complique l'analyse quantitative du processus de magnétophorèse car la force magnétique exercée sur les aiguilles est proportionnelle à leur volume et donc à leur dimension.

#### IV.5 - Alignement en géométrie planaire

Nous étudions dans un premier temps l'assemblage de NBs en géométrie planaire. Le montage expérimental est dans la configuration présentée figure IV-8. Un exemple d'assemblage par magnétophorèse est représenté Figure IV-25 dans le cas d'une solution diluée à 20 g/L en NBs de Co qui permet d'observer les différentes étapes. Un autre essai de magnétophorèse est en annexe 7. Avant l'application du champ, les agrégats sont répartis de manière uniforme sur l'échantillon (Figure IV-25a). Dès que le champ est établi (Figure IV-25b), on observe la formation des aiguilles décrites plus haut ainsi que le début de leur migration sous l'effet du gradient de champ vers les faces latérales suivant x des plots. On observe également la formation d'une zone de répulsion au-dessus et au-dessous des plots suivant l'axe y. L'apparition d'une zone de couleur plus claire dans ces zones indique que tous les NBs ne sont pas sous forme d'aiguilles mais qu'une partie d'entre eux reste à l'état de NBs isolés ou sous la forme d'agrégats trop petits pour être résolus optiquement. Ces petites structures sont également soumises à la magnétophère comme observé dans la zone de répulsion. Les aiguilles continuent ensuite à alimenter les faces internes et externes des plots de nickel (Figure IV-25c) suivant l'axe x. Il est à noter que la répartition finale des NBs de cobalt sur les plots n'est pas uniforme. Dans la zone qui nous intéresse entre les plots, on observe une accumulation majoritaire des aiguilles en haut et en bas des plots, proche des arêtes ainsi que la formation d'un « îlot » de NBs au centre des plots.

La présence de cet îlot n'est pas systématique et disparaît lors de l'évaporation du liquide sous l'action de forces capillaires. Notons aussi que le fond gris dû à de petites particules ou NBs isolés n'est pas observé dans toutes les expériences (voir par exemple figure IV-27 et annexes 7).

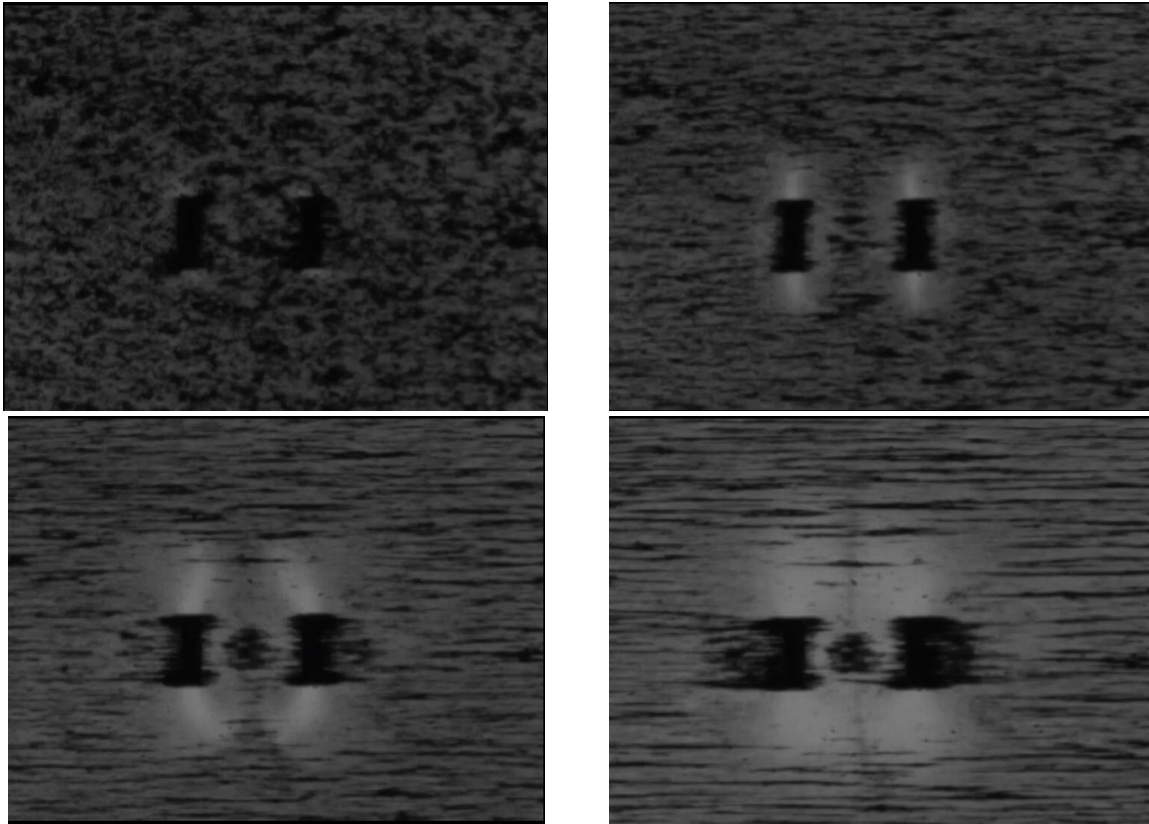


Figure IV-25 : Image lors de l'étape de magnétophorèse.

Afin de décrire plus en détail ce mécanisme de magnétophorèse, nous évaluons dans un premier temps, la trajectoire des particules afin de déterminer les caractéristiques de la zone de capture qui définit le nombre de particules attirées entre les plots de nickel pour former l'aimant, à chaque imprégnation. Nous analysons ensuite les profils de vitesse mesurés par PIV afin de les comparer au modèle de magnétophorèse présenté plus haut. Finalement, nous discutons la répartition du cobalt sur les plots qui doit être la plus homogène possible pour la création d'assemblages denses.

#### IV.5.1 - Trajectoire des particules

Les résultats de PTV obtenus dans une expérience typique sont représentés Figure IV-26-A et comparés à une simulation numérique par COMSOL dans des conditions comparables.

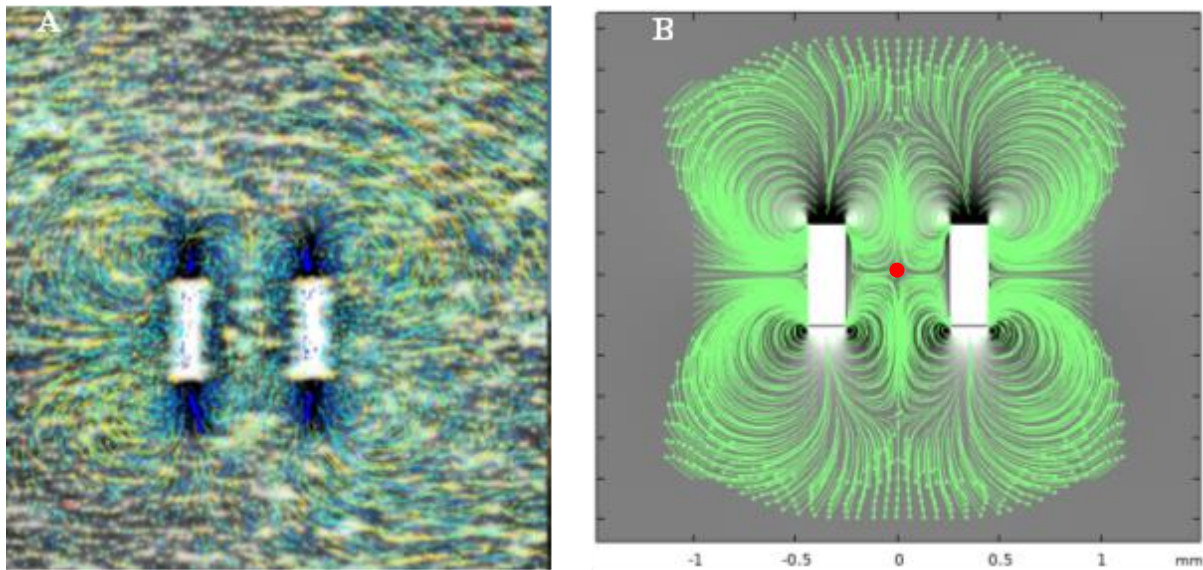


Figure IV-26 : A-Image lors de l'étape de magnétophorèse traité par ImageJ, B-Image de la trajectoire des particules lors de la simulation.

Les simulations reproduisent les caractéristiques principales des trajectoires de particules observées expérimentalement. Notamment, la présence de zones de répulsion des NBs au-dessus et au-dessous des plots suivant l'axe y, ainsi que l'attraction vers les faces internes et externes des plots suivant l'axe x prédite à partir des simulations de gradient de champs sont bien retrouvées dans les deux cas. Il en résulte des trajectoires relativement circulaires autour des coins des plots pour alimenter les faces latérales suivant x.

Une analyse plus détaillée montre toutefois des différences entre expériences et simulations. D'une part, dans les simulations les particules sont toujours en mouvement sous l'action du gradient de champ et, si le domaine d'étude et le temps de la simulation sont suffisants, finissent toujours par se positionner sur les plots de nickel. Ce n'est pas le cas dans les expériences où passé un certain temps, on n'observe plus de déplacement des aiguilles éloignées des plots. Deux mécanismes peuvent être évoqués pour interpréter cette différence :

- le déplacement des NBs ou aiguilles par magnétophorèse suppose que la convection magnétique est supérieure à la diffusion thermique. L'importance relative de ces 2 effets permet de définir un nombre sans dimension, le nombre de Péclet, comme

$$Pe = \frac{U_{mag}L}{D} \text{ (Eq. 12)}$$

où  $U_{mag}$  est la vitesse des NBs résultant du gradient de champ magnétique,  $L$  la longueur des particules et  $D$  le coefficient de diffusion thermique de ces particules [5]. Lorsque  $Pe > 1$ , les particules sont déplacées par le champ magnétique alors que pour  $Pe < 1$ , elles suivront un mouvement brownien dû à la diffusion thermique.



En première approximation, la vitesse  $U_{mag}$  peut être définie comme  $U_{mag} = F_{mag}/C$  où  $C$  est le coefficient de traînée de la particule dans le fluide. La force  $F_{mag}$ , le coefficient de traînée ainsi que le coefficient de diffusion dépendant de l'orientation des aiguilles on peut alors écrire deux nombres de Péclet différents suivant cette orientation.

Les coefficient de diffusion translationnel de cylindres sont donnés par :  $D_{\parallel} = \frac{k_B T \ln(L/2r)}{2\pi\eta L}$  et  $D_{\perp} = \frac{k_B T \ln(L/2r)}{4\pi\eta L}$  pour un déplacement parallèle ou perpendiculaire des NBs[16].

On en déduit l'expression des nombres de Péclet parallèle et perpendiculaire (en supposant  $L/2r \gg 1$ ) :

$$Pe_{\parallel} = \frac{\pi r^2 L^2 M_{Co} \cdot f_v}{k_B T} \cdot \frac{\partial B_x}{\partial x} \text{ (Eq. 13)}$$

$$Pe_{\perp} = \frac{2\pi r^2 L^2 M_{Co} \cdot f_v}{k_B T} \cdot \frac{\partial B_y}{\partial x} \text{ (Eq. 14)}$$

Ces équations permettent de définir une valeur minimale de gradient de champ magnétique nécessaire à l'obtention de magnétophorèse ( $Pe > 1$ ). Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs de gradient minimal à la fois pour un NB isolé ( $r = 7,5 \text{ nm}$ ,  $L = 100 \text{ nm}$ ,  $f_v = 1$ ) et pour une aiguille ( $r = 15 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $L = 150 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $f_v = 0,2$ ).

	$\left(\frac{\partial B_x}{\partial x}\right)_{min} \text{ [T/m]}$	$\left(\frac{\partial B_y}{\partial x}\right)_{min} \text{ [T/m]}$
NB	$1,6 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^4$
Aiguille	$9 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$

Tableau IV-2 : valeur minimale de gradient de champ magnétique nécessaire à l'obtention de magnétophorèse.

Les aiguilles résolues optiquement sont trop grosses pour donner lieu à de l'agitation thermique et devraient donc, comme dans les simulations, être toujours déplacées par le gradient de champ magnétique.

- un autre mécanisme pouvant donner lieu à l'immobilisation des NBs est l'interaction avec le substrat. Comme étudié section III.2, les agrégats et aiguilles sédimentent et peuvent ainsi être en contact avec le substrat, ce qui peut donner lieu à une importante friction solide bloquant tout mouvement. C'est ce phénomène qui est privilégié pour expliquer l'immobilisation des NBs observée expérimentalement. Cet effet, ou plus précisément l'augmentation significative de la force de traînée lorsque les particules interagissent avec le substrat est discuté dans une section ultérieure.

Une autre différence notable entre expériences et simulations apparaît dans la zone d'intérêt au centre de l'espace entre plots. Dans le cas des simulations, les particules pénètrent dans cette zone, s'approchent plus ou moins proche du centre et vont finalement se fixer sur les plots. Expérimentalement, on n'observe pas ce mouvement vers le centre. Lorsqu'elles arrivent par le haut ou le bas, les aiguilles vont directement se fixer sur l'arête du plot sans passer par l'espace inter-plots.

La différence entre simulations et expériences peut provenir du fait que les simulations considèrent les objets magnétiques comme ponctuels (avec toutefois une force de traînée prenant en compte leur forme). En présence d'aiguilles, la partie de l'aiguille proche des plots va être soumise à une force magnétique latérale plus importante que le reste de l'aiguille et peut ainsi l'attirer vers le plot. Nous verrons ultérieurement que la présence de cobalt déjà déposé sur les plots peut accentuer cet effet. Pour les particules présentes dès le début entre les plots, la formation d'un îlot central peut s'expliquer par la présence d'un point de stagnation au centre des plots, marqué par un point rouge sur la Figure IV-26b.

#### IV.5.2 - Zone de capture

Pour caractériser la formation des aimants, il est primordial de définir la zone de capture « utile » du dispositif avec plots de nickel. Sur les simulations de la Figure IV-28 il apparaît que cette zone a une forme ovale délimitée suivant l'axe des  $x$  par le milieu des plots et suivant l'axe  $y$  par deux points de stagnation marqués par un point jaune sur la figure IV-27. Afin de déterminer la position de ces points expérimentalement, nous traçons un diagramme spatio-temporel sur lequel est reportée la ligne de pixels suivant  $Oy$  au centre de la structure (ligne en pointillés blancs) au cours du temps lors de l'assemblage dont les images initiales et finales sont reportées figure IV-27 A et B. La limite supérieure de la zone de capture apparaît alors très clairement comme la ligne en dessus de laquelle les particules s'éloignent des plots alors qu'elles se dirigent vers ceux-ci quand elles sont en dessous. Cette ligne est marquée en jaune sur le diagramme spatio-temporel et se situe à  $381\mu\text{m}$  au-dessus du haut des plots.

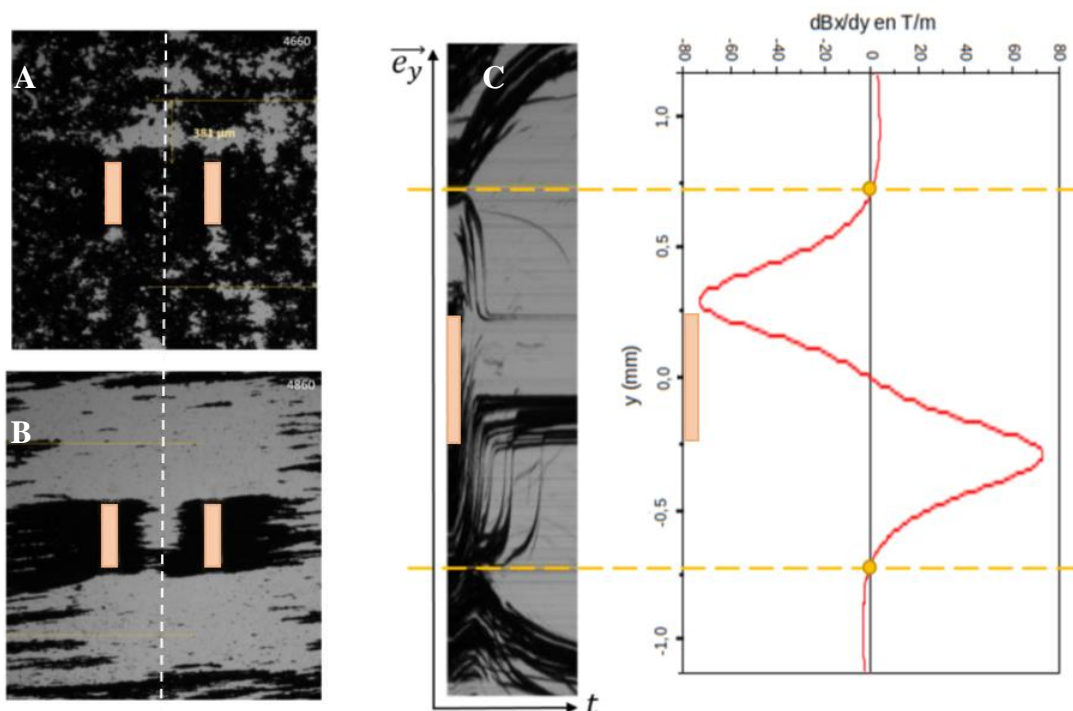


Figure IV-27 : A-Image à champ nul, B-Image après l'imprégnation, C-Corrélation entre simulation de gradient de champs et images expérimentales

La position de cette limite de la zone de captation est comparée au profil du gradient de champ suivant  $y$  pour la géométrie considérée. On observe une correspondance entre les 2 valeurs montrant que la zone de captation est bien définie par le gradient de champ et est limitée par les 2 points pour lesquels il s'inverse.

Cela correspond aux points de stagnation observés dans les modélisations de trajectoires de particules et représentés par des points jaunes sur la figure IV-28.

La vitesse des particules donnée par la pente des trajectoires dans le diagramme spatio-temporel reflète bien que le gradient de champ soit beaucoup plus important dans la zone attractive que dans la zone répulsive.

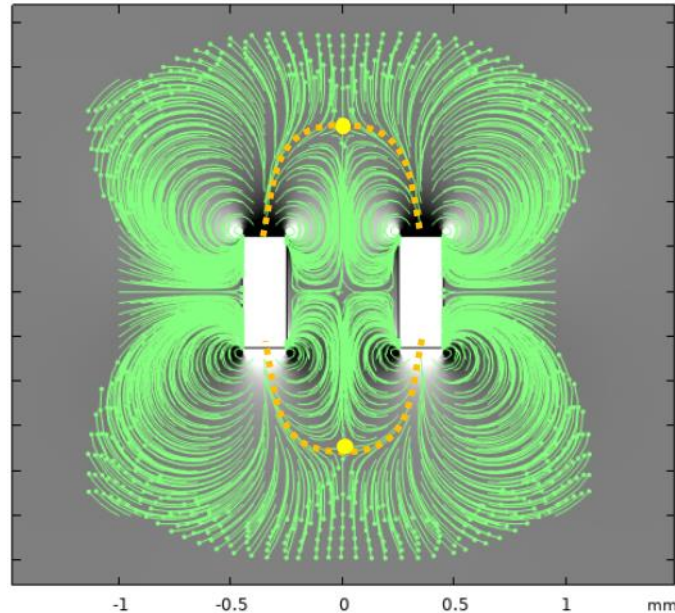


Figure IV-28 : Image de la simulation durant la magnétophorèse avec la zone d'attraction en pointillé jaune.

Les particules capturées se trouvent donc dans une zone comprenant l'espace interplots et s'étendant en dessus et en dessous dans une zone prenant la forme d'une demi-ellipse (traits pointillés sur la figure IV-28) de largeur  $l + \Delta x$  et de demi-hauteur  $H$  limitée par les points de stagnation. Sur plusieurs géométries différentes, nous avons pu estimer en première approximation que  $H \approx 0,7 * (l + \Delta x)$ . Cette hauteur dépend peu de la largeur  $w$  du plot suivant  $y$ .

Les particules s'agglomérant dans la partie active du dispositif, entre les 2 plots, sont donc situées dans une zone de capture d'aire  $A_{capt} = w\Delta x + 0,35\pi(l + \Delta x)^2 \approx w\Delta x + (l + \Delta x)^2$ . Cette aire dépend donc principalement de l'espace interplots  $\Delta x$  et de leur longueur  $l$ , et dans une moindre mesure de la largeur des plots  $w$ .

#### IV.5.3 - Vitesse de magnétophorèse : interaction des aiguilles avec la surface

Afin de tester en détail le modèle de magnétophorèse, nous effectuons différents traitements d'images permettant d'aller d'une vision d'ensemble moyennée sur l'ensemble de la zone de capture à des mesures sur agrégats individuels par du suivi de particules.

Dans un premier temps, nous utilisons les données de PIV et effectuons une moyenne des vitesses sur une zone correspondant à la zone de capture. Un exemple de résultat est reporté figure IV-29.

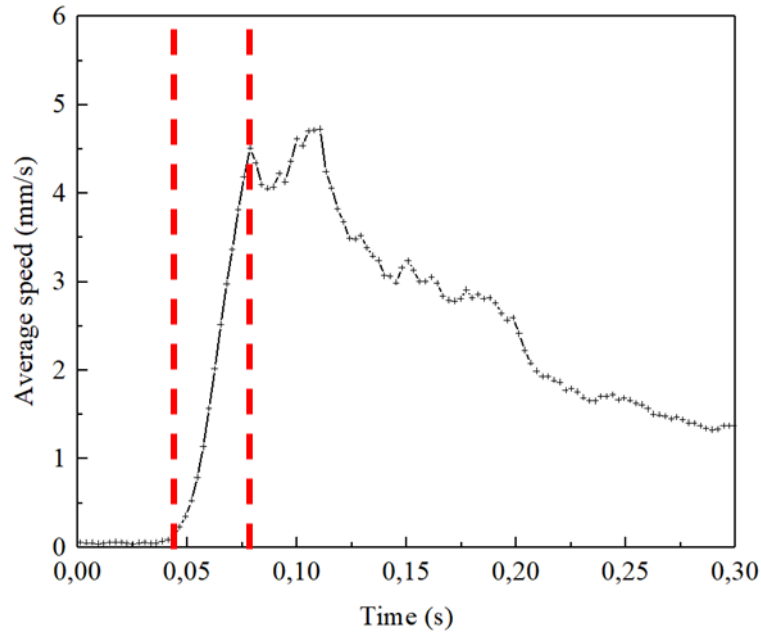


Figure IV-29 : Vitesse moyenne des aiguilles en fonction du temps

Il apparaît une accélération relativement constante des particules sur un temps de l'ordre de 50 ms. On atteint alors une vitesse maximale de l'ordre de 4 m/s dans ce cas, suivie d'une décroissance de la vitesse sur plusieurs centaines de millisecondes. Notons que l'accélération est progressive durant la première dizaine de microseconde en raison du temps d'établissement du champ estimée à 10 ms.

Des mesures effectuées pour différentes valeurs du gradient de champ sont reportée Figure IV-30. Il apparaît que l'accélération ne dépend pas de cette valeur alors que la vitesse maximale est proportionnelle au champ appliqué. En revanche la vitesse maximale est peu dépendante de la concentration pour des concentrations supérieures à 20 mg/l puis chute légèrement en dessous de cette valeur. Dans tous les cas, le temps de la phase d'accélération est de l'ordre de 50 ms et donc corrélé avec le temps de formation des aiguilles décrit plus haut.

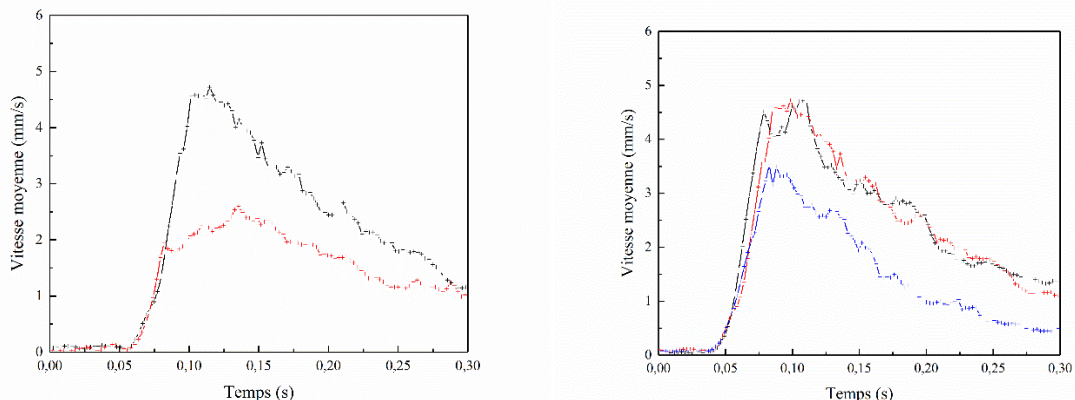


Figure IV-30 : Vitesse moyenne des aiguilles en fonction du temps en variant la concentration en NBs.

Comme les mesures précédentes moyennent un grand nombre d'aiguilles dans des zones où le gradient de champ est non uniforme, il est difficile de faire des comparaisons quantitatives avec un modèle.

Nous avons alors choisi de relever les profils de vitesse obtenus pas PIV suivant l'axe Oy au centre de l'espace interplots. Les profils de vitesses  $v_y = f(y)$  sont représentés au cours du temps dans le diagramme 3D représenté figure IV-31. Sur chaque profil  $v_y = f(y)$  on voit apparaître 2 pics de signes opposés correspondant aux aiguilles qui montent (vitesse positives) lorsqu'elles sont dans la partie basse des images ( $y < 0$ ) et descendent pour  $y > 0$ .

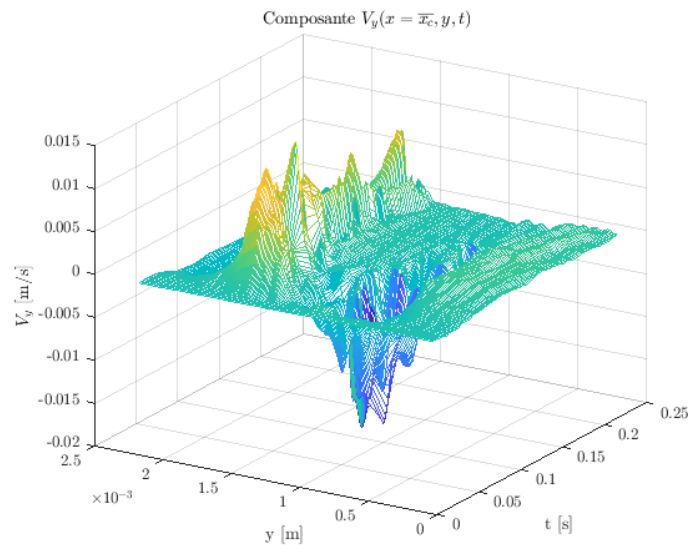


Figure IV-31 : Vitesse sur l'axe y entre les plots de nickel en fonction du temps.

Le suivi du maximum de vitesse soit positif soit négatif au cours du temps fait apparaître un profil très similaire à celui présenté plus haut dans les mesures moyennées sur l'espace. Sur la figure IV-32, on voit ainsi la même phase d'accélération sur un temps de l'ordre de 50 ms suivi d'une décroissance plus lente. Les valeurs de vitesses maximales sont de l'ordre de 12 m/s soit environ 3 fois plus rapide que les vitesses moyennées ce qui est logique car le gradient est en moyenne plus important sur l'axe central que sur l'ensemble de la zone de capture.

Sur un ensemble de 10 expériences pour un champ de 130 mT et différentes concentrations on obtient une vitesse maximale de l'ordre de  $U_{max} = (13,2 \pm 0,2)$  mm/s.

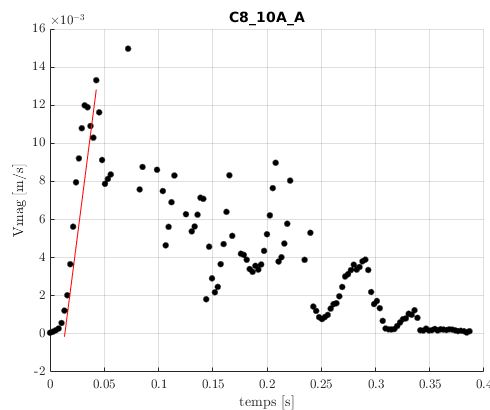


Figure IV-32 : Vitesse moyenne des aiguilles en fonction du temps issu de la figure IV-31.

Si l'on compare au modèle proposé par P. Moritz il apparaît que cette vitesse est très largement inférieure à celle prévue par le modèle. En prenant une taille d'aiguille moyenne de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 150  $\mu\text{m}$  de longueur, on obtient une vitesse  $U_{max} = 105 \text{ mm/s}$ , soit environ un ordre de grandeur supérieur à la vitesse mesurée. Comme la description du gradient de champ par COMSOL semble fiable, le désaccord provient probablement de l'estimation de la force de traînée. Dans le modèle décrit plus haut, on considère la force de traînée d'un cylindre dans un milieu infini. Or, comme nous l'avons vu, les aiguilles sédimentent et sont donc proches ou au contact de la surface du substrat. Afin de prendre en compte cet effet, nous utilisons la force de traînée déterminée pour un cylindre proche d'une paroi [6], [17]. Pour une distance à la paroi  $h$  le coefficient de friction  $\beta_s = F/U$  d'une ellipsoïde de diamètre  $r$  et de longueur  $L$  dans un milieu de viscosité  $\mu$  s'écrit :

$$\beta_s = \frac{-2\sqrt{2}\pi\mu L}{\sqrt{\epsilon}} + \mu r \left[ \frac{32}{3\pi} \left( \ln \frac{\pi^2}{2\epsilon} - 3 \right) + C^{Fu} \right] \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\text{Où : } \epsilon = \frac{h}{r}$$

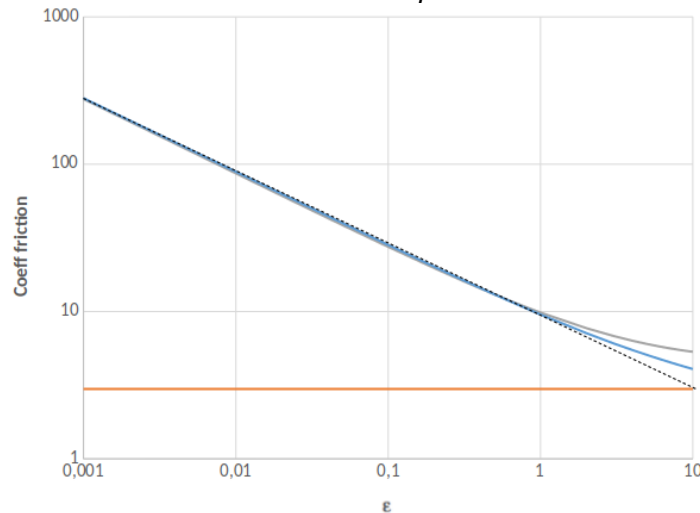


Figure IV-33 : Coefficient de friction en fonction d'epsilon. Le coefficient de traînée  $\beta$  en l'absence de paroi correspond à la courbe orange. Le coefficient de traînée  $\beta_s$  en présence de paroi correspond à la courbe grise.

Sur la figure IV-33, est représenté en orange le coefficient de traînée  $\beta$  donné plus haut en l'absence de paroi, ainsi que le coefficient de traînée  $\beta_s$  donné ci-dessus. En gris, en reporté la valeur du coefficient  $\beta_s$  en ne prenant pas en compte le terme  $I = \frac{32}{3\pi} \left( \ln \frac{\pi^2}{2\epsilon} - 3 \right)$ . Il apparaît que ce terme est négligeable pour  $\epsilon \ll 1$ , ce qui doit être le cas dans nos expériences donnant lieu à une forte sédimentation. Nous ne prendrons donc pas en compte ce terme  $I$ . Le coefficient  $C^{Fu}$  peut alors être défini de manière à retrouver pour une distance grande à la paroi (premier terme de l'expression (15) nul) le coefficient de traînée  $\beta$  défini précédemment. Notons que le grand rapport d'aspect de nos aiguilles  $L/r \approx 20$  permet de négliger les effets de taille finie du cylindre considérés dans [6].

Les coefficients de friction parallèle et perpendiculaire en présence de la paroi solide peuvent donc s'écrire :

$$\beta_s^{\parallel} = \frac{-2\sqrt{2}\pi\mu L}{\sqrt{\epsilon}} + \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right)-0,72} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\beta_s^\perp = \frac{-2\sqrt{2}\pi\mu L}{\sqrt{\epsilon}} + \frac{2\pi\eta L}{\ln\left(\frac{L}{2r}\right)+0,5} \quad (\text{Eq. 17})$$

Nous comparons ce modèle avec les profils expérimentaux obtenus au temps donnant le maximum de la vitesse. Les paramètres du modèle sont choisis en fonction des observations expérimentales :

- $r = 15\mu\text{m}$  petit rayon des particules,
- $D = 150\mu\text{m}$  grand diamètre des particules,
- $f_v = 20\%$
- Le gradient de vitesse  $\frac{\partial B_y}{\partial x}$  déterminé via le logiciel COMSOL.

Le seul paramètre permettant d'ajuster les données expérimentales à ce modèle prenant en compte l'interaction à la paroi est la distance  $h$  de l'aiguille à la paroi. En prenant une valeur  $h = 100\text{nm}$ , on obtient un accord raisonnable du modèle avec les données expérimentales (figure IV-34). La valeur de  $h$  obtenue semble cohérente avec le fait que les aiguilles ont une structure dont la rugosité est bien supérieure au diamètre des NBs la constituant.

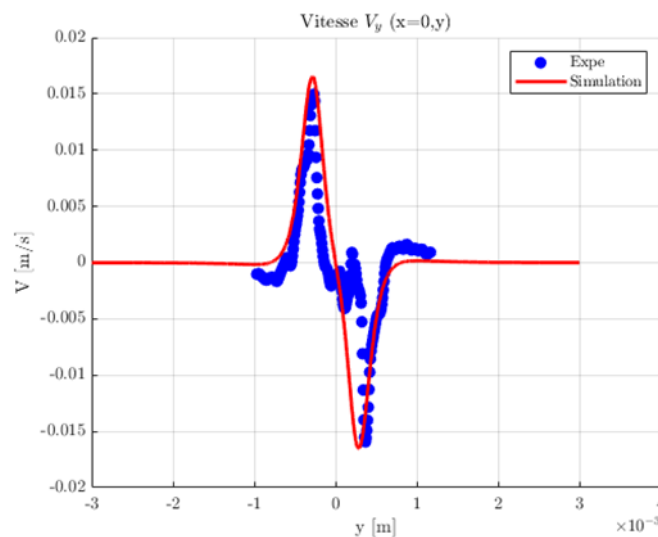


Figure IV-34 : Vitesse des aiguilles entre les plots de nickel issu des expérimentations (Courbe bleue), Vitesse des aiguilles entre les plots de nickel (Courbe rouge).

Cette comparaison théorie-expérience suppose encore une moyenne sur la taille des aiguilles qui sont relativement polydisperses. Afin de vérifier de manière plus précise la validité du modèle avec interaction avec la surface, nous nous sommes intéressés à la zone d'exclusion au-dessus ou au-dessous des plots suivant  $y$ , zone dans laquelle on voit clairement des aiguilles individuelles repoussées par les plots. De plus dans cette zone, le gradient de champ a une forme relativement simple (voir figures III-8D et IV-36 ci-dessous) qui permettra une étude analytique. Un diagramme spatiotemporel est obtenu en reportant au cours du temps la ligne de pixels passant par le centre du plot en  $y$ . Un exemple est donné figure IV-35B où on peut voir au centre la bande noire correspondant au plot et de larges lignes correspondant aux aiguilles présentes repoussées par les plots.

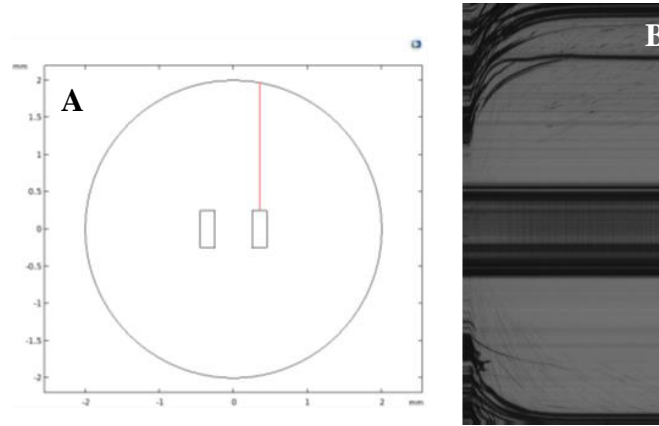


Figure IV-35 : Mouvement des aiguilles sur l'extrémité du plot de nickel.

On observe une forte accélération des aiguilles lors de l'initiation du champ, suivie d'un ralentissement et finalement un arrêt des aiguilles à une distance de l'ordre de 2 fois la largeur des plots.

Afin de modéliser cette dynamique, nous avons simulé le gradient de champ en y au-dessus des plots avec COMSOL (Figure IV-36). Le tracé en échelle logarithmique met en évidence une loi de puissance avec un exposant  $n = 2,2$  pour des distances supérieures à 100  $\mu\text{m}$ . Le gradient de champ s'écrit donc, en prenant en compte de son temps d'établissement (noté  $\tau$ ) :

$$\frac{dB_y}{dx} = A \frac{1-e^{-\frac{t}{\tau}}}{y^n} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Avec } A = 1,6 \cdot 10^{-14} S.I.$$

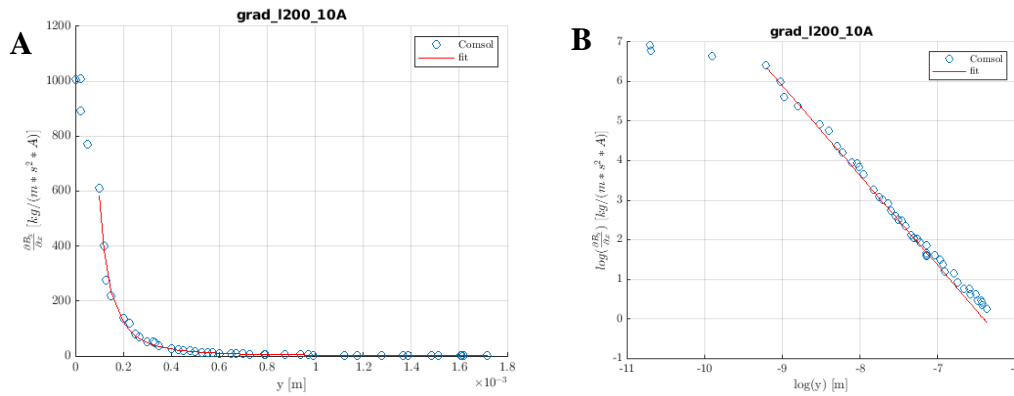


Figure IV-36 : (A) gradient de champ magnétique en fonction de la distance  $y$  par rapport au haut du plot ; (B) même courbe en échelles logarithmiques.

On peut donc écrire la dynamique des aiguilles en équilibrant forces magnétiques et visqueuses soit :

$$m \cdot A \frac{1-e^{-\frac{t}{\tau}}}{y^n} = \beta_s \frac{dy}{dt} \quad (\text{Eq. 19})$$

Il vient donc :

$$\frac{y^{n+1}}{n+1} = \alpha \left( t + \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + cte \quad (\text{Eq. 20})$$



Avec  $\alpha = \frac{mA}{\beta_s}$ . La constante est déterminée à partir de la position  $y_0$  de l'aiguille concernée à  $t = 0$ . On obtient ainsi :

$$y^{n+1} = y_0^{n+1} + (n + 1)\alpha \left[ t + \tau \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right] \text{ (Eq. 21)}$$

Cette formule a été testée sur de nombreuses trajectoires de particules dont certaines sont représentées figure IV-37 en rouge, pour 2 champs différents. Les courbes rouges correspondent aux résultats de l'équation 21 en utilisant les dimensions des aiguilles correspondantes et une distance à la paroi de  $h = 100$  nm. Cela confirme les résultats issus des mesures moyennées présentées plus haut qui donnaient la même valeur de  $h$ .

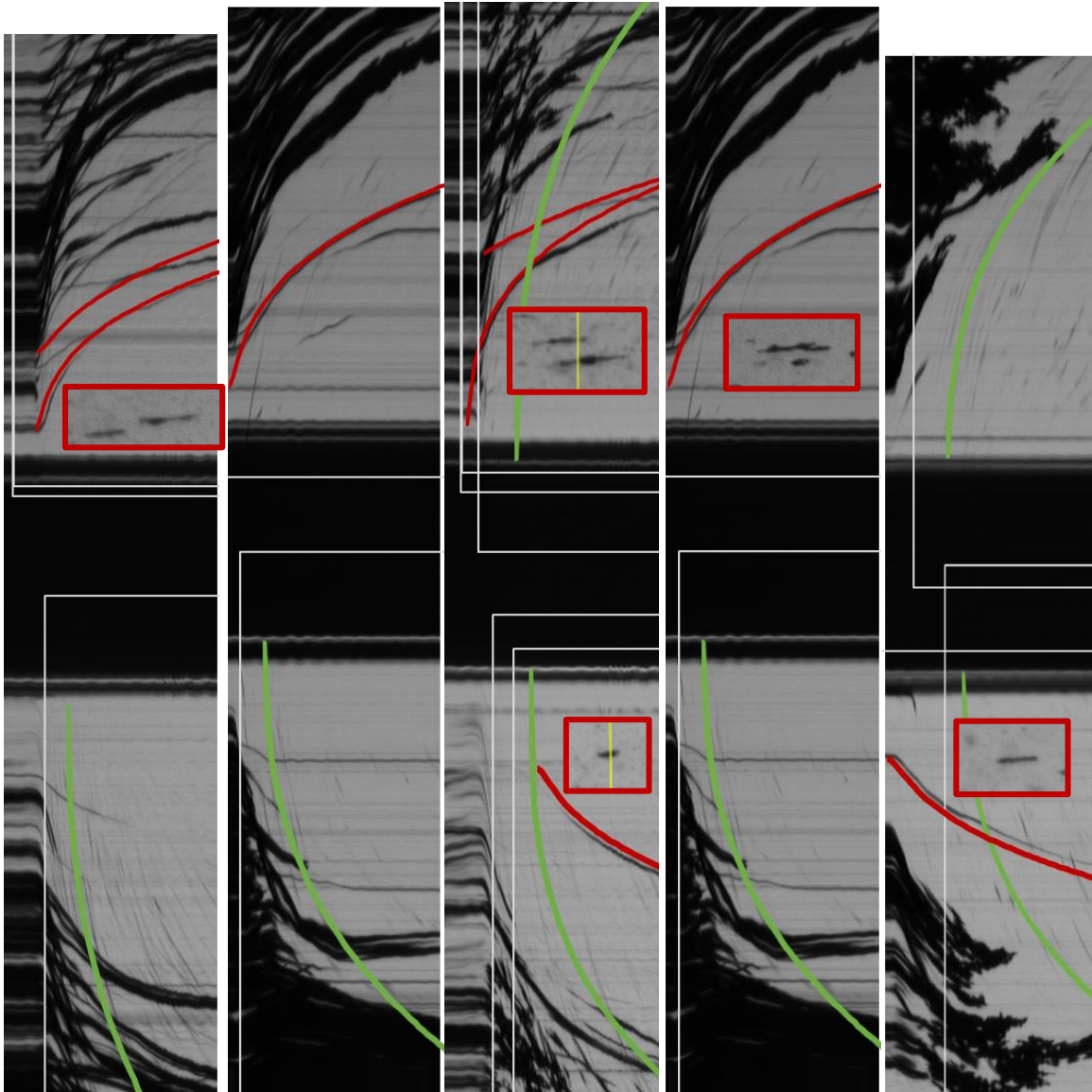


Figure IV-37 : Exemples de trajectoires d'aiguilles en diagramme spatiotemporel pour un champ magnétique de 135 mT pour les 3 premières et 90 mT pour les 2 dernières. Les courbes rouges correspondent aux résultats de l'équation 21 calculées pour les dimensions des aiguilles représentées entourées en rouge et  $h = 100$  nm. Les courbes vertes correspondent à l'équation 21 en ne prenant pas en compte le terme dépendant de  $h$  dans l'expression de  $\beta_s$  (équations 16 et 17).

On observe aussi sur les diagrammes spatio-temporels des trajectoires plus fines et correspondant à des vitesses plus importantes. Il s'agit de particules beaucoup plus petites, non résolues optiquement et parfois en dehors du plan focal. Afin d'interpréter ces trajectoires, nous avons utilisé la formule 21 en supposant des particules sphériques de rayon  $r = 1,5 \mu\text{m}$  et surtout en ne prenant pas en compte le terme d'interaction à la paroi, le premier terme des équations 16 et 17. Nous faisons ainsi l'hypothèse que ces particules ne sédimentent pas et sont donc loin de la surface. Dans ces conditions on retrouve les trajectoires de ces particules (en vert figure IV-37). L'ensemble de ces résultats montrent que la vitesse de magnétophorèse peut être raisonnablement décrite par un modèle simple à condition de prendre la forme adéquate de la force de traînée.

#### IV.5.4 - Répartition des NBs sur les plots

Nous nous intéressons ici à la répartition des NBs sur les plots en cherchant à obtenir le dépôt le plus homogène possible sur ceux-ci. Comme discuté section IV-4-2, la zone de capture dépend principalement de la longueur des plots  $l$  et de l'espace  $\Delta x$  entre ceux-ci. Les simulations COMSOL de suivi de particules permettent de tracer le profil du nombre de particules captées en fonction de la position sur le plot. Nous comparons donc ici deux configurations pour lesquelles ces paramètres sont identiques ( $l = \Delta x = 500 \mu\text{m}$ ) et faisons varier la largeur  $L$  des plots ( $w = 200 \mu\text{m}$  et  $w = 500 \mu\text{m}$ ).

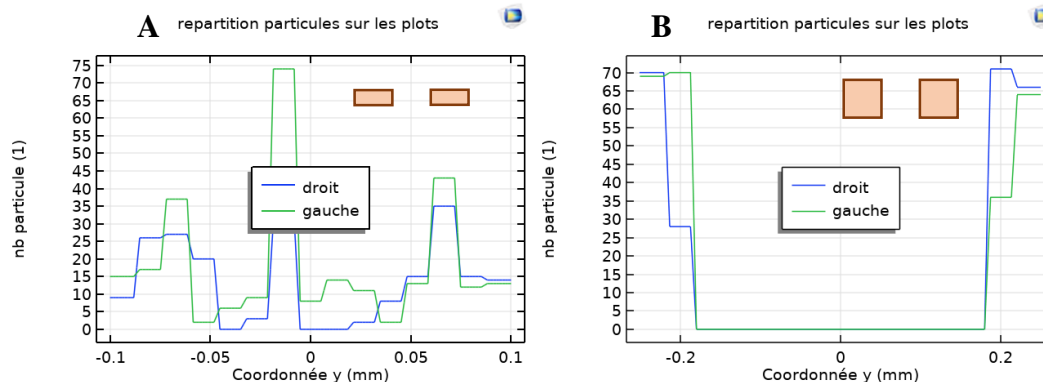


Figure IV-38 : répartition des particules sur les plots suivant l'axe  $y$  pour 2 configurations (A :  $w = 200 \mu\text{m}$  et B :  $w = 500 \mu\text{m}$ ). représentées en orange sur les figures.

On observe une répartition très inhomogène avec la totalité des NBs accumulés à l'extrémité, proche de l'arête des plots, dans le cas  $w = 500 \mu\text{m}$  (Fig. 38b). La répartition est plus homogène avec des plots allongés dans le sens du champ, géométrie qui serait donc à privilégier.

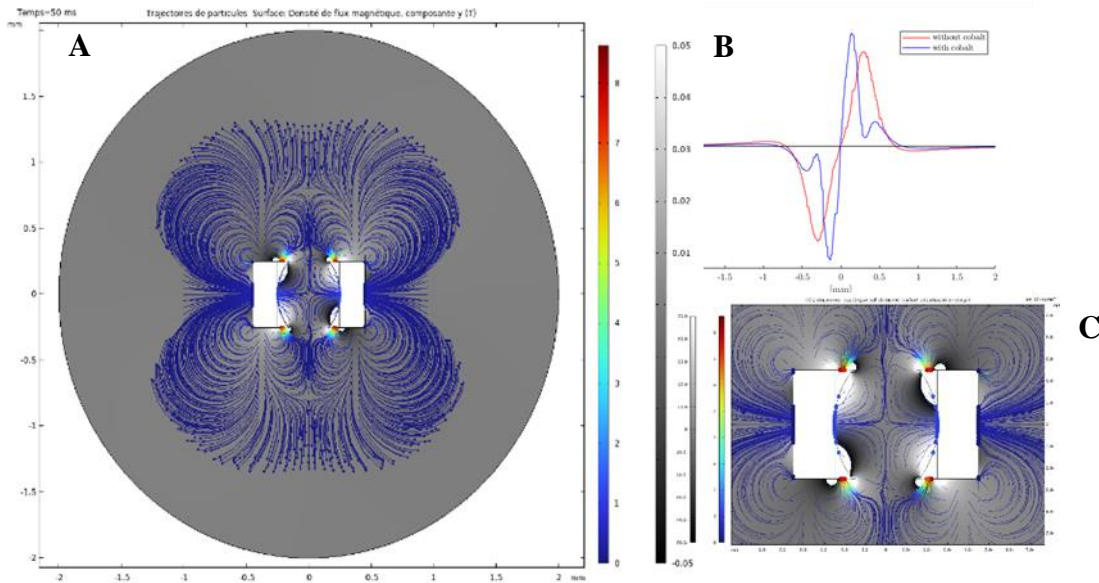


Figure IV-39: (A) trajectoires des particules dans le cas d'un ajout de cobalt sur les plots de nickel. (B) comparaison du gradient de champs suivant  $y$  mesurés sur l'axe  $Oy$  avec et sans  $co$  ; (c) zoom sur le centre de la figure a.

Néanmoins, il a été montré plus haut que les trajectoires des particules mesurées expérimentalement ne correspondent pas bien à celles simulées notamment au voisinage des plots. Dans les expériences, les particules viennent directement s'accumuler sur les arêtes en haut et en bas des plots sans passer par l'espace inter-plots comme dans les simulations. Nous avons cherché à savoir si cette observation pouvait être liée à la présence du cobalt sur les plots après un certain temps d'accumulation. Nous avons ainsi simulé par COMSOL le gradient de champ et les trajectoires de particules, en ajoutant sur les plots un dépôt de cobalt plus épais proche des arêtes du plot, comme il est par exemple observé figure IV-25. Le résultat est reporté figure IV-39.

La présence de cobalt ne modifie que marginalement l'intensité maximale du gradient de champ magnétique suivant l'axe  $Oy$  au centre de l'espace inter-plots. On note toutefois l'apparition d'un deuxième pic au niveau de l'arête des plots. L'influence du cobalt apparaît plus nettement si on s'intéresse à la trajectoire des particules. En effet les particules de la zone de capture ne viennent plus systématiquement passer par l'espace interplots mais une majorité d'entre elles viennent se fixer directement sur le côté du dépôt existant de cobalt. Cela correspond à l'observation expérimentale et est défavorable à un dépôt homogène car l'effet ne va faire que s'accroître au fur et à mesure de l'accumulation de cobalt à l'entrée de l'espace inter-plots. Il va alors se former une espèce de barrière empêchant les particules d'aller au centre du dispositif. Un dépôt homogène et dense nécessite donc de réapprovisionner l'espace interplots par des imprégnations successives, comme réalisé dans les expériences.

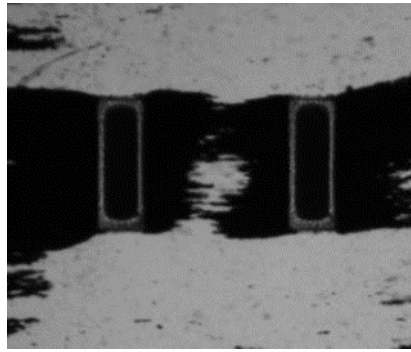


Figure IV-40 : Image d'un dépôt de cobalt entre les plots de nickel.

#### IV.5.5 - Séchage des aimants

Comme discuté section IV.1.3, le séchage de l'aimant donne lieu à la formation de fissures et parfois au décolllement de l'aimant par rapport à la surface. Ceci est dû aux forces capillaires qui attirent les Nbs entre eux et les compactent. Cet effet rend d'autant plus important la réalisation d'assemblages le plus denses possibles à l'issue de la phase de magnétophorèse. Une étude plus complète de la phase de séchage sera présentée dans la section suivante car en géométrie perpendiculaire ces effets sont beaucoup plus importants.

#### IV.6 - Alignement en géométrie perpendiculaire

Alors que la fabrication de micro-aimants en géométrie planaire permet d'envisager des applications en termes d'actuation de cantilevers comme démontré dans le chapitre III, il est également important de développer un procédé de fabrication d'aimants perpendiculaires c'est-à-dire dont l'aimantation est perpendiculaire au substrat le supportant. C'est notamment le cas pour les applications en récupération d'énergie évoquées chapitre I. Dans ce cas, on place un substrat présentant un ou des plots de nickel dans un champ magnétique perpendiculaire au substrat. De telles expériences ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Pierre Moritz [18]. Dans tous les cas étudiés, l'aimant obtenu a une forme de pointe comme illustré sur la figure IV-41.

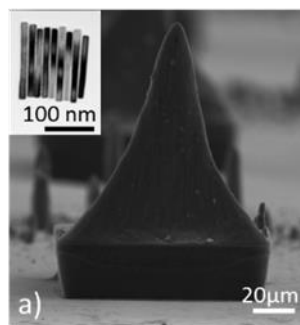


Figure IV-41 : image MEB d'un aimant en géométrie hors plan.

La forme obtenue n'est pas optimale d'un point de vue des propriétés de l'aimant d'une part car le volume est très inférieur à celui d'un dépôt conforme, c'est-à-dire dans le cas où l'aimant aurait une forme parallélépipédique gardant la forme du plot de support. D'autre part, le défaut d'alignement par rapport à la verticale observé notamment à la base de l'aimant limite la qualité de l'aimant résultant.

Comme la méthode de fabrication de ces aimants ne permettait pas d'observer finement les différentes étapes, l'origine de cette forme en pointe n'était pas connue. Il pourrait s'agir d'un effet de la magnétophorèse privilégiant un dépôt au centre du plot ou alors un effet des forces capillaires lors du séchage qui compacterait les aiguilles formant l'aimant comme elles peuvent le faire sur des cheveux mouillés [19].

Le but de cette étude était donc de décrire en détail le mécanisme de formation de ces structures pointues afin, idéalement, de proposer des solutions pour tendre vers des aimants parallélépipédiques.

#### IV.6.1 - Description du mécanisme d'assemblage

Nous avons pour cela utilisé le montage présenté en section IV.2.1 avec l'électroaimant en position verticale et les cellules dédiées (section IV.2.2) dessinées pour cette configuration (voir annexe 5).

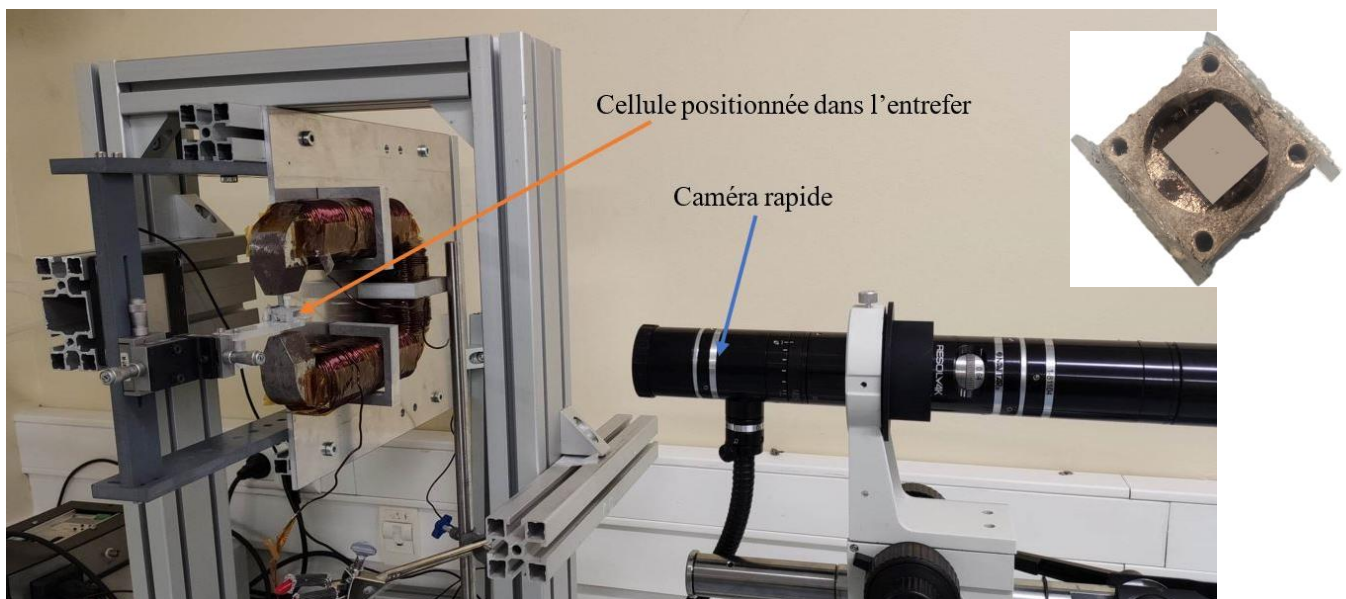


Figure IV-42 : Image du montage utilisé pour les recherches sur la fabrication de micro-aimants par magnétophorèse.

L'objectif de l'expérience étant d'étudier à la fois les étapes de magnétophorèse et de séchage, les expériences sont réalisées avec des solutions de NBs dans de l'éthanol qui s'évapore rapidement et permet ainsi de limiter la durée des expériences. Juste avant les expériences les NBs sont donc lavés dans du chloroforme puis transférés dans l'éthanol. Une agitation par ultrasons est effectuée avant chaque imprégnation pour homogénéiser la dispersion.

Après avoir positionné la puce avec les plots de nickel au fond de la cellule celle-ci est remplie d'éthanol. Le positionnement fin de la cellule est alors effectué pour que les plots soient au centre de l'électroaimant. On procède alors à l'optimisation de l'éclairage et de la mise au point. Plusieurs gouttes de dispersion concentrée sont alors déposées au-dessus des plots avant activation d'un champ de 130 mT. Cette étape est réalisée plusieurs fois de manière à avoir suffisamment de matière au-dessus des plots, tout en filmant à une cadence de 30 images/s. Une fois cette étape terminée, le champ est baissé à 65 mT pour éviter que l'électroaimant chauffe et l'éthanol est laissé évaporer. La cadence d'enregistrement est alors à 1 image/s.

Les différentes étapes de formation de l'aimant pour une expérience donnée sont représentées dans les figures IV-1 et IV-2 suivantes :

a. Étape 1

Lors de la mise en route de l'électroaimant, les aiguilles se forment et sont attirées préférentiellement vers les plots de nickel.

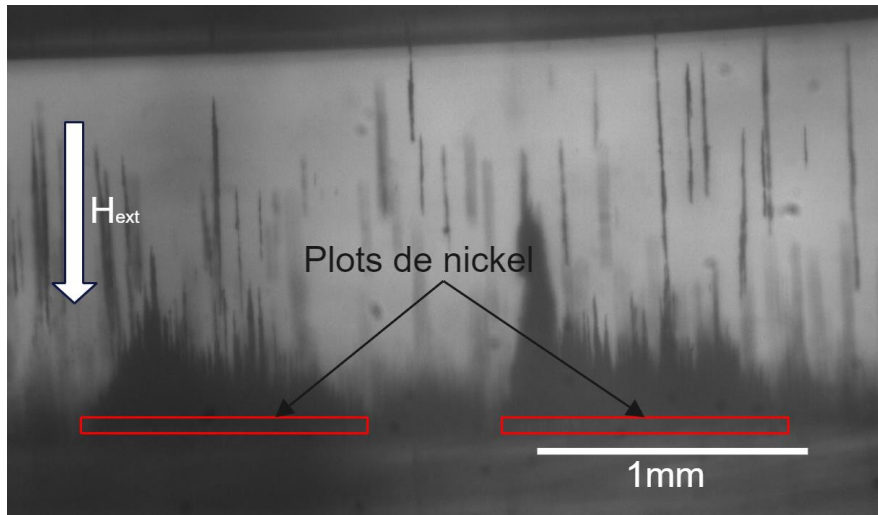


Figure IV-43 : Image au début de la magnétophorèse lors de la formation des microaimants verticaux.

Après plusieurs imprégnations, les aiguilles sont accumulées au-dessus des plots, de manière relativement conforme.

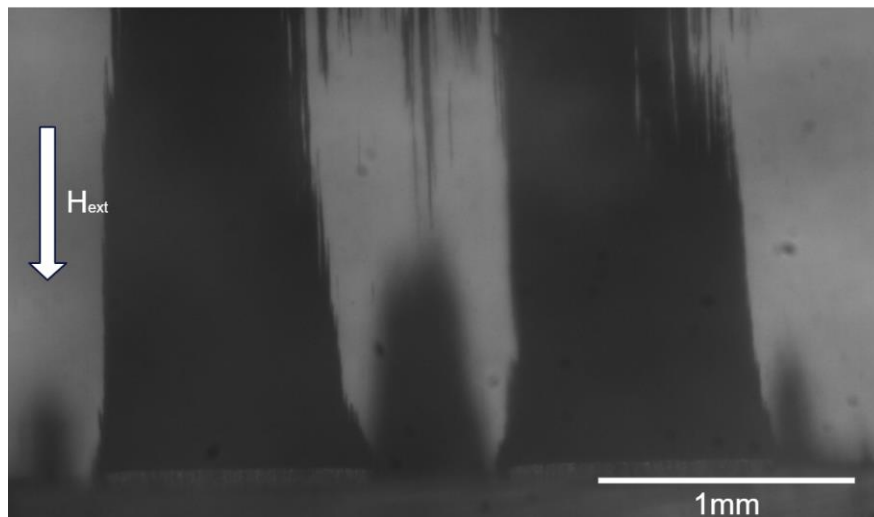


Figure IV-44 : Image lors de la magnétophorèse lors de la formation des microaimants verticaux.

b. Étape 2

Lors de l'évaporation de l'éthanol, le niveau du liquide baisse dans la cellule. Cette étape n'est que très partiellement visible en raison de la présence du ménisque de liquide se formant sur la vitre de la cellule qui masque une grande partie de la cellule (Figure IV-45). Une silanisation par du Rain-X est réalisée pour rendre la vitre hydrophobe (idéalement un angle de contact de 90) et limiter cet effet. Il n'a pas été possible de l'éliminer complètement.

Après cette étape qui dure environ 1h30 et alors que le niveau de liquide est toujours visible et en contact avec les NBs sur le plot, on observe la formation de structures allongées dans la direction du champ et relativement arrondies. Les observations et le fait que la structure est toujours en contact avec le liquide laissent à penser que celle-ci contient une grande partie de liquide qui remonte par capillarité dans le milieu poreux constitué par les aiguilles. Le liquide s'évaporant à la surface de la pointe est alors compensé par la remontée du liquide toujours présent au fond de la cellule.

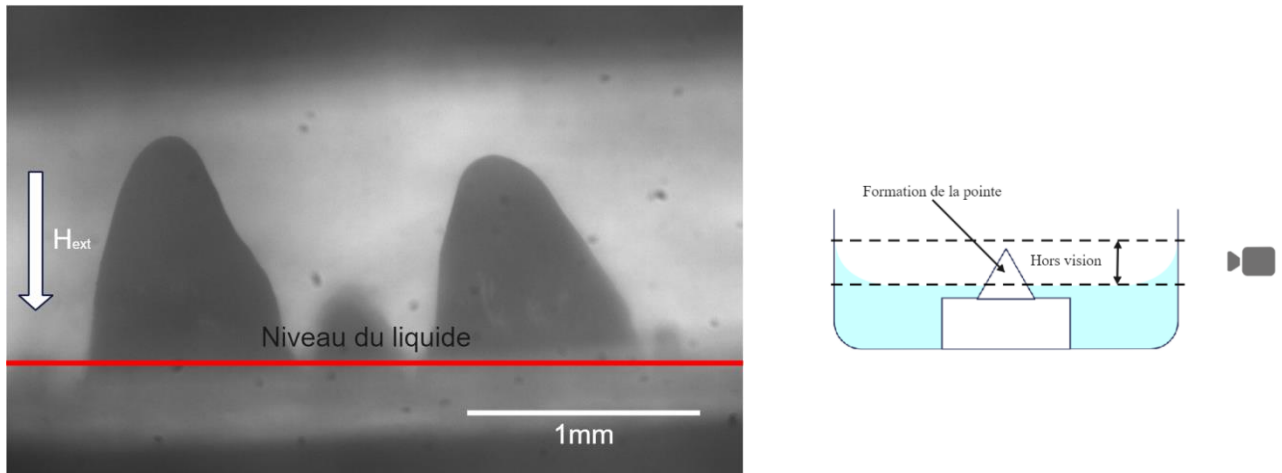


Figure IV-45 : Image du séchage lors de la formation des microaimants verticaux.

### c. Étape 3

Finalement lorsque le liquide au fond de la cellule n'est plus en contact avec la structure, celle-ci se contracte latéralement quasiment sans changement de hauteur. Cette étape est relativement rapide (quelques minutes) et donne une structure pointue et sèche. Cette contraction finale est attribuée à l'évaporation du solvant emprisonné dans la pointe humide obtenue en fin de phase 2. Cela confirme bien que cette pointe humide contenait une grande quantité de solvant.

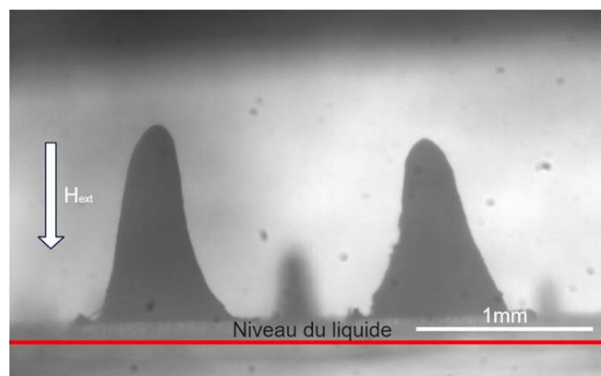


Figure IV-46 : Image à la fin du séchage lors de la formation des microaimants verticaux.

Cette description qualitative des différentes étapes de l'assemblage permet de répondre à la question de la formation des pointes. Il apparaît clairement que celle-ci résulte de la phase de séchage, l'assemblage à l'issue de la magnétophorèse donnant une forme relativement parallélépipédique. Les expériences montrent toutefois un séchage en deux étapes : tout d'abord l'obtention d'une pointe « humide » qui ne s'assèche et compacte que dans une dernière étape en toute fin du procédé. Dans la suite nous reprenons les différentes étapes du processus pour les caractériser plus précisément.

#### IV.6.2 - Etape 1 : magnétophorèse

Des simulations COMSOL ont été réalisées dans la géométrie perpendiculaire de la même manière en utilisant la méthode présentée IV.3. On observe comme attendu une attraction des particules à la surface de l'aimant. Il s'agit en fait du même phénomène que l'accumulation de particules à l'extérieur des plots suivant l'axe Ox en géométrie plane. Nous n'avons donc pas analysé plus en détail cette phase pour se concentrer sur les phases de séchage plus spécifiques à cette géométrie.

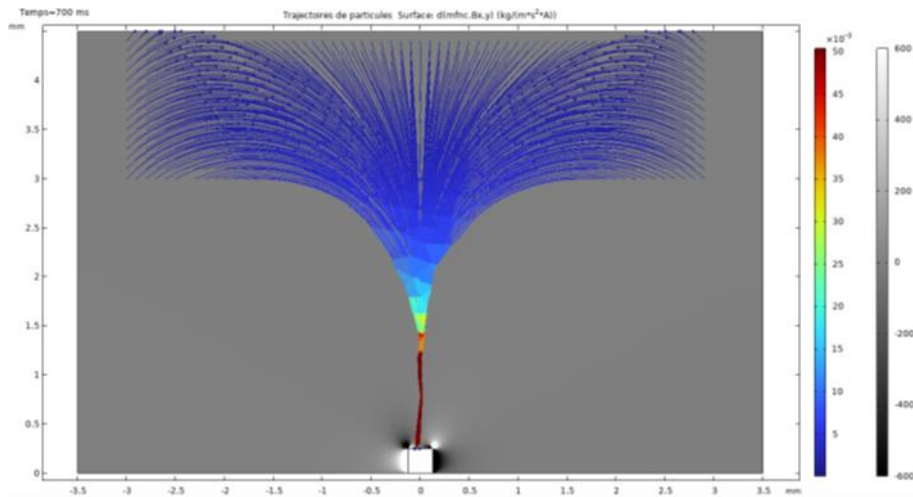


Figure IV-47 : Simulation de l'étape de magnétophorèse des microaimants verticaux.

#### IV.6.3 - Etape 3 : séchage de la pointe

Nous étudions ici la phase de séchage à proprement parler, c'est-à-dire la phase 3 pour laquelle le solvant contenu dans la pointe humide après la phase 2 s'évapore et donne lieu à une compaction des aiguilles la constituant.

Dans un premier temps nous mesurons l'évolution du volume de la pointe au cours du séchage. Pour cela, un code Matlab a été écrit pour obtenir le profil  $h(x)$  de la pointe sous la forme d'une fonction polynomiale (Figure IV-48).

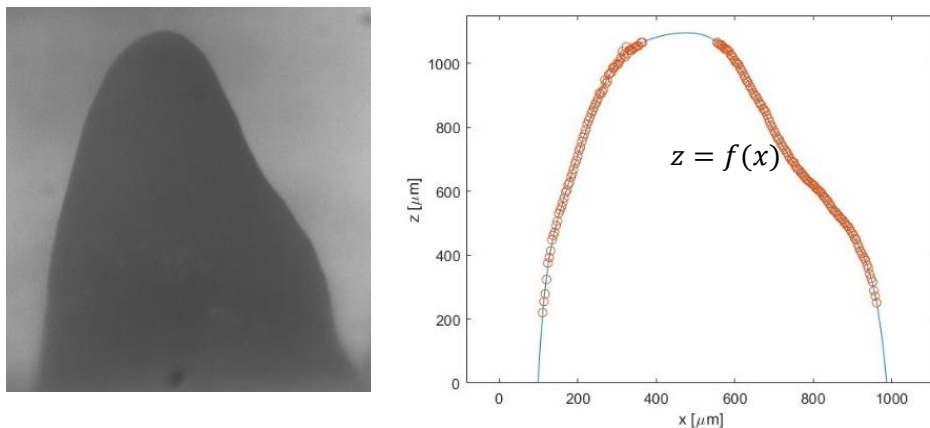


Figure IV-48 : Représentation d'une image d'un aimant à la fin de l'étape 2 et de son profil piloté par une fonction polynomiale passant par les points (orange) récupérés par le traitement d'image.



Le volume de la structure est calculé en supposant que la pointe est un solide de révolution axisymétrique dont le diamètre à une hauteur  $z$  est la moitié de l'épaisseur de la pointe à cette hauteur. Cela permet de s'affranchir de la dissymétrie observée assez régulièrement.

Nous avons effectué ce traitement aux images initiales et finales de l'étape 3 pour différentes pointes. Cela nous permet de déterminer la différence entre le volume final  $V_f$  et le volume initial  $V_i$ . Le tableau suivant liste ce résultat pour quatre expériences différentes sur des plots de différentes tailles.

Expérience	$V_i$ [ $mm^3$ ]	$V_f$ [ $mm^3$ ]	$\frac{V_f}{V_i}$
1	0,41	0,15	0,37
2	0,32	0,09	0,28
3	0,065	0,02	0,3
4	0,02	0,006	0,3

Tableau IV-3 : variation de volume pendant le séchage.

Le rapport  $V_f/V_i$  apparaît constant et environ égal à 0,3.

Premièrement, la contraction semble bien être dirigée par un phénomène bien défini qui ne varie pas d'une expérience à une autre. En considérant que le volume final  $V_f$  est constitué d'un assemblage compact de NBs dont la densité est la même dans tous les cas, nous pouvons évaluer que dans l'état initial la pointe est composée à plus de 70 % de solvant en volume et que cette quantité est identique d'une expérience à l'autre.

Afin d'aller plus loin dans la description, nous pouvons constater que la contraction sous l'effet des forces capillaires lors de l'étape 3 a lieu uniquement latéralement car la hauteur de la pointe ne varie pas.

La figure IV-49 montre le profil initial et final de l'étape 3 pour l'expérience 1. Un simple coup d'œil permet de voir que la hauteur de la pointe est la même pour ces deux instants. Nous constatons la même chose sur les autres expériences. L'étape 3 ne semble donc pas contracter la pointe verticalement, mais seulement horizontalement.

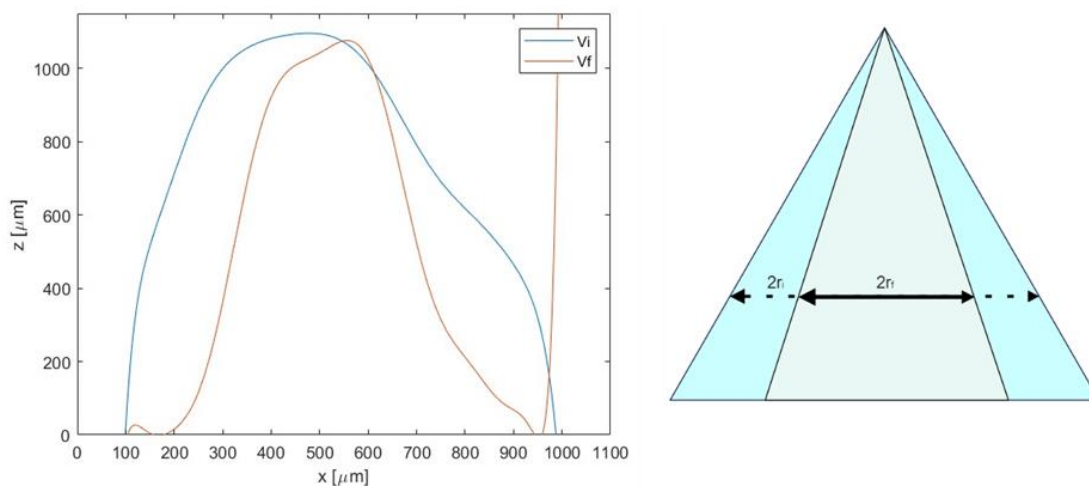


Figure IV-49 : Représentation d'une image d'un aimant au début (courbe bleue) et à la fin (courbe orange) du séchage récupérée par le traitement d'image.

Afin de suivre l'évolution de la forme de la pointe, nous mesurons l'évolution du rapport  $\frac{r_f}{r_i}$  avec la position  $z$  sur la pointe (figure IV-50). Nous observons que ce rapport est de l'ordre de  $\frac{r_f}{r_i} \approx 0.6$  sur toute la hauteur de la pointe et ce pour toutes les structures observées. Il en résulte qu'à l'issue de la phase 2, la concentration en NBs dans la pointe humide est homogène sur toute la hauteur et de l'ordre de 30% en volume.

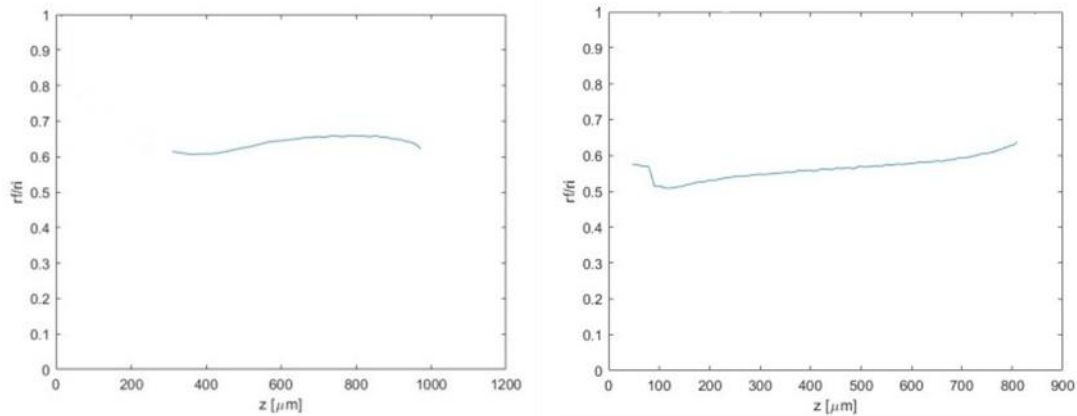


Figure IV-50 : représentation du rapport de contraction entre les formes initiales et finales en fonction de la hauteur, pour deux expériences différentes.

L'évolution temporelle de la forme de la pointe est donc due à la cinétique d'évaporation du solvant à la surface de la pointe. Afin de quantifier cet effet, nous proposons un modèle permettant d'évaluer la variation de volume associée à l'évaporation du liquide, supposée se faire sur l'ensemble de la surface de la pointe. Il s'agit d'une approximation car des aiguilles occupent probablement une fraction de l'interface pointe-air.

L'évaporation d'un liquide dans l'air est gouvernée par la diffusion des molécules de liquide dans l'air. La fraction molaire en molécules dans l'air juste au-dessus de la surface du liquide est reliée à la pression de vapeur saturante par  $x_l = \frac{P_{sat}}{P_0}$  où  $P_{sat}$  est la pression de vapeur saturante du liquide et  $P_0$  la pression atmosphérique. Pour l'éthanol à une température de 20°C  $P_{sat} = 5.8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  et on obtient donc  $x_{sat} = 0.057$  qui correspond à une concentration  $c_{sat} = 2,36 \text{ mol.m}^{-3}$ . Comme la fraction molaire des molécules à l'infini est égale à 0, on obtient en appliquant la relation de Fick un profil en exponentielle décroissante. Nous supposons ici, en première approximation, que le profil de concentration en liquide dans l'air est une fonction décroissante linéaire s'annulant à une distance  $d$  de l'interface liquide.

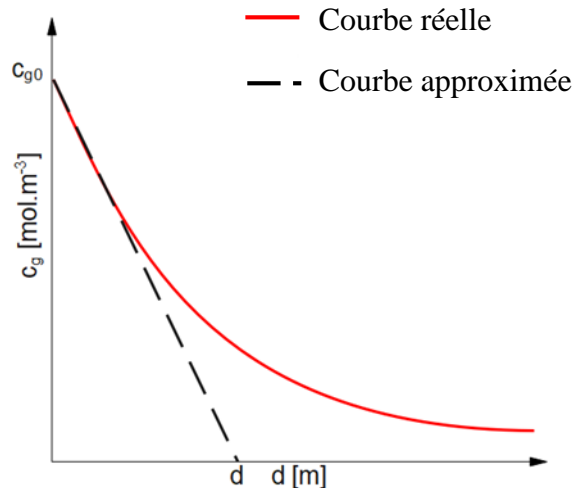


Figure IV-51 : Profil de concentration en liquide dans l'air est une fonction décroissante linéaire s'annulant à une distance  $d$  en  $m$ .

L'application de la loi de Fick à l'interface ne donne donc que le flux molaire

$$j = D \cdot \nabla c \text{ (Eq. 22)}$$

Où  $j$  est le flux molaire à travers la surface,  $D = 1,2 \cdot 10^{-7} m^2/s$ , le coefficient de diffusion du solvant dans l'air et  $\nabla c = -\frac{c_{sat}}{d}$  le gradient de concentration à la surface. On en déduit donc que la hauteur de liquide suit l'équation

$$\frac{dz}{dt} = \frac{-D}{c_l} \frac{c_{sat}}{d} \text{ (Eq. 23)}$$

Où  $c_l = 17.1 \cdot 10^3 \text{ mol}/m^3$  est la concentration volumique de l'éthanol liquide.

La hauteur du liquide en fonction du temps a été mesurée expérimentalement dans le cas de l'éthanol. On obtient une vitesse d'évaporation  $\frac{dz}{dt} = 1,2 \pm 0,5 \text{ mm}/s$ . En prenant  $D = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/s$ ,  $c_{sat} = 2,36 \text{ mol}/m^3$  et  $c_l = 17080 \text{ mol}/m^3$ , on obtient  $d = 1,7 \pm 0,5 \text{ mm}$  qui est de l'ordre de l'épaisseur du liquide dans la cellule.

Afin d'estimer la vitesse d'évaporation de la pointe liquide, nous décomposons celle-ci en tranches horizontales de volume  $dV = \pi r \cdot dz$  et d'aire latérale  $dS = 2\pi r \cdot dz$ .

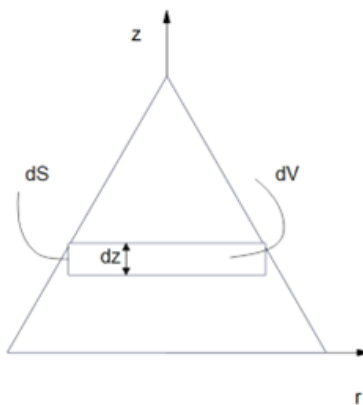


Figure IV-52 : Schémas du modèle du séchage de la pointe.

On obtient alors

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \cdot dS \quad (\text{Eq. 24})$$

Soit

$$r = r_0 - \frac{D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \cdot t \quad (\text{Eq. 25})$$

où  $r_0(z)$  est le rayon initial de la tranche étudiée à l'altitude  $z$ . En faisant l'approximation importante que la valeur de  $d$  est la valeur déterminée pour l'expérience considérée à la fin de l'évaporation du liquide dans la cuve, on obtient :

$$V(t) = \pi \left( \frac{-D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \right)^2 t^2 \cdot h + 2\pi \left( \frac{-D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \right) t \int_0^h r_0 \cdot dz + \pi \int_0^h r_0^2 \cdot dz \quad (\text{Eq. 26})$$

En repérant certains termes correspondant au volume initial  $V_0$  ou à la surface initiale  $S_0$  de la pointe :

$$2\pi \int_0^h r_0 \cdot dz = S_0 \quad (\text{Eq. 27})$$

$$\pi \int_0^h r_0^2 \cdot dz = V_0 \quad (\text{Eq. 28})$$

La relation du volume au cours du temps s'écrit simplement :

$$V(t) = \pi \left( \frac{-D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \right)^2 ht^2 + S_0 \left( \frac{-D \cdot c_{sat}}{d \cdot c_l} \right) t + V_0 \quad (\text{Eq. 29})$$

Le volume décroît en suivant une loi polynomiale du second degré avec  $S_0$  dont les coefficients dépendent du volume  $V_0$ , de la surface  $S_0$  et de la hauteur  $h$  de l'aimant à  $t = 0$ . Nous pouvons maintenant comparer cette relation avec les observations expérimentales.

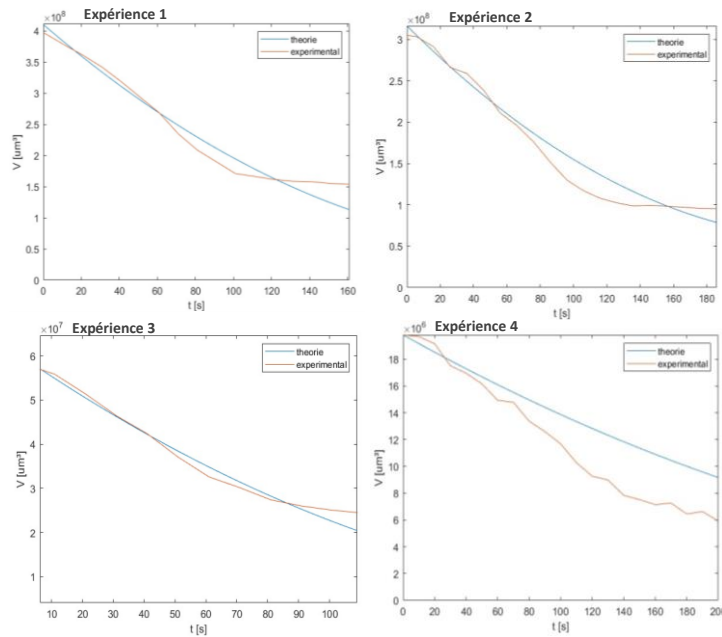


Figure IV-53 : Comparaison entre le volume réel au cours du temps et celui calculé par le modèle.

Les résultats théoriques et expérimentaux corrént relativement bien, sans paramètre ajustable. En revanche, le modèle prédit un volume tendant vers zéro alors qu'expérimentalement il sature à une valeur non nulle liée à la présence des NBs. Malgré les nombreuses approximations, le modèle prédit relativement bien la phase d'évaporation du liquide à partir d'une pointe principalement constituée de liquide à l'instant initial jusqu'à l'obtention de l'aimant sec.

#### IV.6.4 - Etape 2 : formation de la pointe humide

Si la phase 3 est bien décrite par l'évaporation du solvant à partir de la pointe humide, il est nécessaire de comprendre ce qui définit la forme initiale de cette pointe et notamment sa hauteur. Sur l'image de la figure IV-54, on voit clairement un ménisque liquide qui remonte le long de la pointe indiquant que celui-ci mouille la structure.

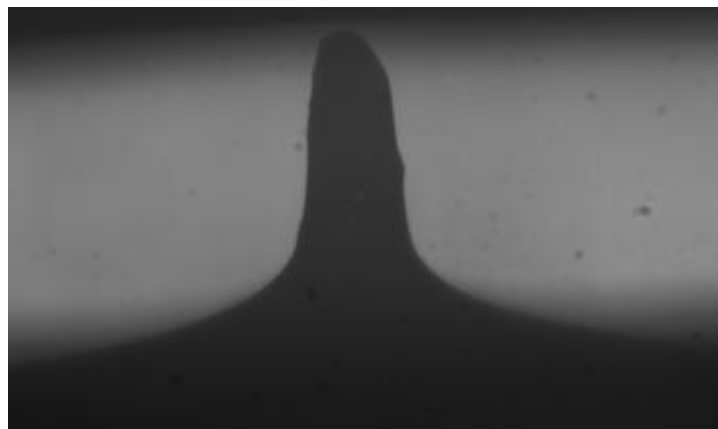


Figure IV-54 : Image d'un ménisque formé sur l'assemblage de nano-bâtonnets lors du séchage du liquide.

La forme de la pointe humide résulte de l'équilibre entre les forces magnétiques qui tendent à aligner les NBs et aiguilles verticalement et les forces capillaires tendant à minimiser la surface entre le liquide et l'air environnant et donc à aplanir celle-ci. Il est à noter que si le séchage est effectué sans champ magnétique appliqué, il n'apparaît plus de pointe, la force capillaire écrasant les bâtonnets sur la surface.

Afin de tester cette hypothèse nous pouvons comparer la pression capillaire dite de Laplace due à la courbure de l'interface liquide et la pression magnétique dans le fluide supposé homogène. La pression de Laplace vaut  $P_{cap} = 2\gamma K$  où  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide et  $K$  la courbure de l'interface. En analysant les formes de pointes liquides on obtient des pressions capillaires de l'ordre de  $P_{cap} \approx 300 - 800$  Pa suivant les tailles de plots. La pression magnétique s'écrit  $P_{mag} = MB$  où  $M$  est l'aimantation du fluide et  $B$  l'induction magnétique[20]. Comme le volume sec de l'aimant correspond à 30 % de la structure humide et que la concentration en NBs dans les aiguilles ou assemblées sèches est comprise entre 10% et 30%, on peut estimer la densité de cobalt dans la pointe humide à 3 à 9%. Il en résulte une pression magnétique de l'ordre de  $P_{cap} \approx 3000 - 9000$  Pa largement supérieure à la pression capillaire. L'hypothèse forte que le liquide se comporte comme un ferrofluide homogène n'est donc probablement pas vérifiée et l'interprétation de la forme de la pointe humide plutôt à chercher dans l'équilibre entre la capillarité et les forces magnétiques maintenant les NBs sous forme d'aiguilles verticales pour lesquelles nous avons peu d'information. Cette étape du séchage reste donc encore très mal comprise dans nos expériences et nécessiterait des études plus approfondies.

#### IV.6.5 - Imagerie des pointes par MEB

Les structures obtenues ont été imagées par MEB. Deux exemples sont reportés figure IV-55. On observe la forme de pointe ainsi que le fait que celle-ci ne couvre pas l'ensemble de la surface du plot. Cet effet, observé aussi optiquement, est probablement dû au fait que la force capillaire est supérieure à la force d'ancrage des NBs sur le plot.

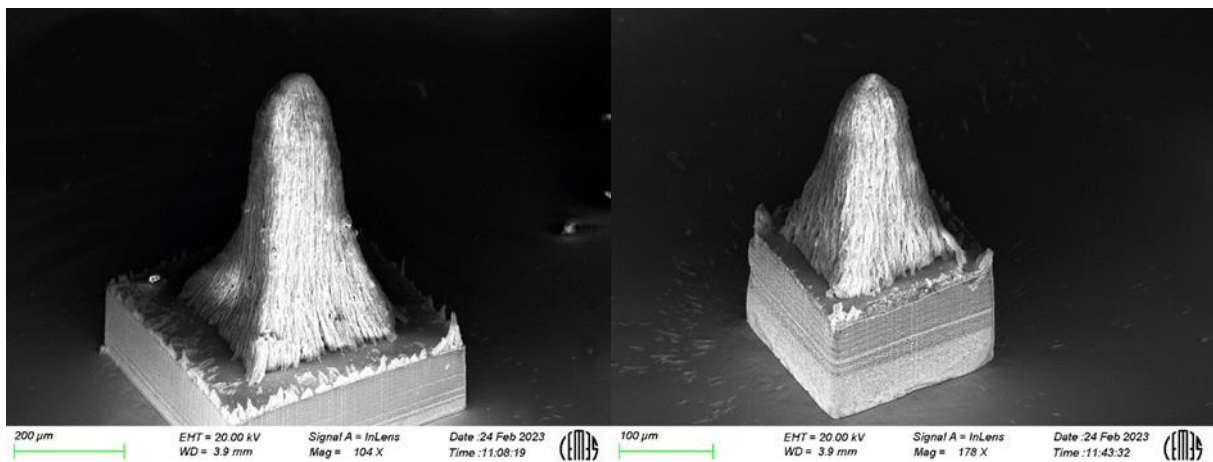


Figure IV-55 : Image MEB d'un micro-aimant vertical.

Dans le cas d'un dépôt plus faible de NBs sur les plots, on trouve toujours une forme de pointe au centre du plot, mais celle-ci est limitée, l'essentiel des NBs étant couchés sur la surface sous l'effet des forces capillaires (figure IV-56).

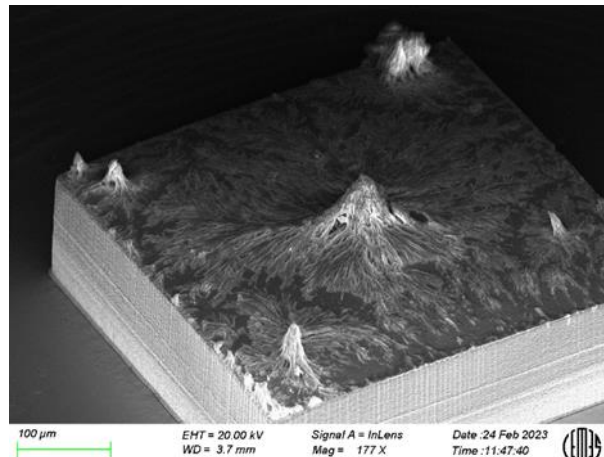


Figure IV-56 : Image MEB d'un micro-aimant vertical à faible concentration.

Afin d'obtenir des informations sur la structure interne de ces pointes, nous avons, à l'aide d'une pince, détaché des pointes du plot sur lequel elles ont été formées et les avons couchées sur la surface afin de pouvoir observer la densité de NBs à leur base (figure IV-57). Il apparaît que l'assemblage est loin d'être dense ce qui pourrait expliquer la différence entre pressions capillaire et magnétique discutée plus haut.

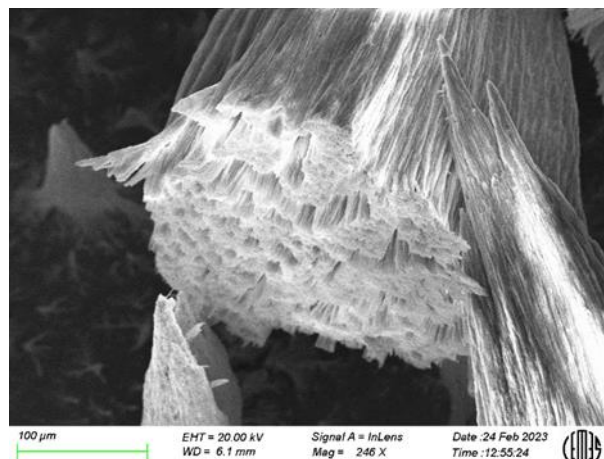


Figure IV-57 : Image MEB d'un micro-aimant vertical détaché du plot.

Un autre effet apparaît lorsque l'assemblée de NBs n'est pas suffisamment dense ou sur des plots de plus grande dimension. Alors qu'une seule pointe liquide était observée optiquement, le résultat après séchage donne pour quelques-unes un grand nombre de pointes. Sur l'exemple de la figure IV-58 ci-dessous, les 2 plots à l'avant qui ont une dimension de  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  ne donnent lieu qu'à une pointe alors que les plots en deuxième ligne de dimensions  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  et  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ , donnent entre 3 et 12 pointes. La distance entre les extrémités de ces pointes est de l'ordre de  $300\ \mu\text{m}$  à  $500\ \mu\text{m}$ . Cet effet ressemble à l'instabilité observée lors du séchage de structures verticales souples qui donne lieu à une instabilité élastocapillaire [19]. Contrairement à ces études, dans notre cas, nous ne connaissons ni la densité exacte des fibres, ni leur diamètre et leur structure complexe et le champ magnétique appliqué rendent impossible l'estimation d'un module de torsion pour une comparaison même grossière avec le modèle.

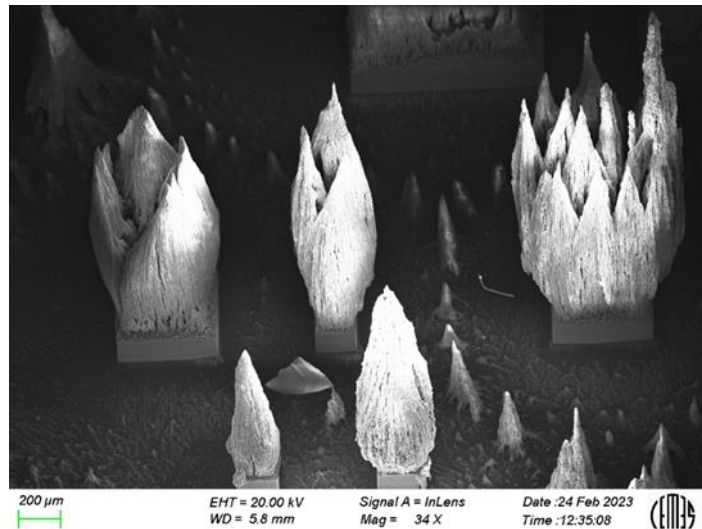


Figure IV-58 : Image MEB d'un micro-aimant vertical des tailles de plots différentes.

#### IV.6.6 - Voie d'amélioration de la forme des aimants

Les résultats précédents montrent qu'il est difficile de s'affranchir de la forme de pointe des aimants formés, due au compactage de l'assemblage de NBs peu dense formé après l'étape de magnétophorèse. Ce faible compactage peut résulter du fait que le gradient de champ magnétique s'étend sur une faible distance au-dessus des plots, typiquement de l'ordre de grandeur de la taille de ces plots.

Afin d'obtenir un fort gradient sur une distance plus grande au-dessus de plots nous avons utilisé des aimants permanents placés sous l'échantillon plutôt que de placer celui-ci dans l'électro-aimant.

Des travaux réalisés sur une goutte de ferrofluides, montrent que la hauteur de la goutte est influencée à la fois par le champ magnétique et par son gradient (figure IV-59)[21]. En effet, nous avons vu que les particules magnétiques s'alignent avec le champ, ce qui crée une pointe. Cependant, une force magnétique dépendante du gradient de champ tend à écraser la goutte.

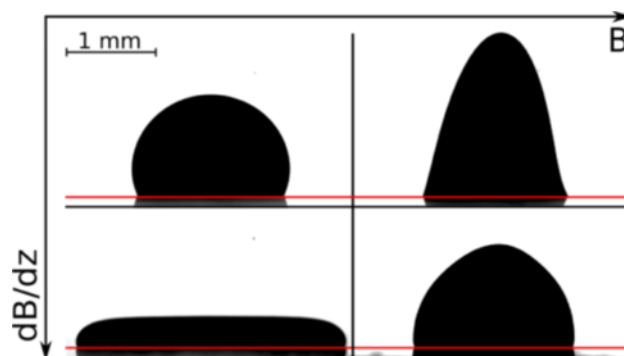


Figure IV-59 : Représentation de la forme d'une goutte de ferrofluide en fonction du champ magnétique  $B$  et du gradient de champ  $dB/dz$  [11].

Nous avons testé cet effet sur nos solutions qui contrairement aux ferrofluides ne sont pas stables. Nous avons pour cela placé un certain volume de bâtonnets dans un flacon rempli d'éthanol.



Le flacon est ensuite placé à différentes distances (Figure IV-60) d'un aimant permanent, dont nous avons mesurés l'évolution de son champ magnétique  $\vec{B}$  en fonction de la distance  $d$  à sa surface (Figure IV-61).

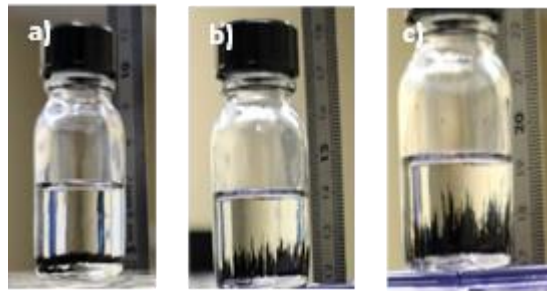


Figure IV-60 : Image de bâtonnets dans un flacon d'éthanol positionné à 3 (a), 7 (b) et 12 (c) cm de la surface de l'aimant.

On observe que plus on s'éloigne de l'aimant, donc plus le gradient est faible, plus la hauteur des aiguilles formées par les bâtonnets est importante. La figure IV-61 représente cette évolution. La quantité de NBs restant identique la densité de ceux-ci dans le cas d'un fort gradient est plus importante, les NBs étant plaqués contre le fond du flacon.

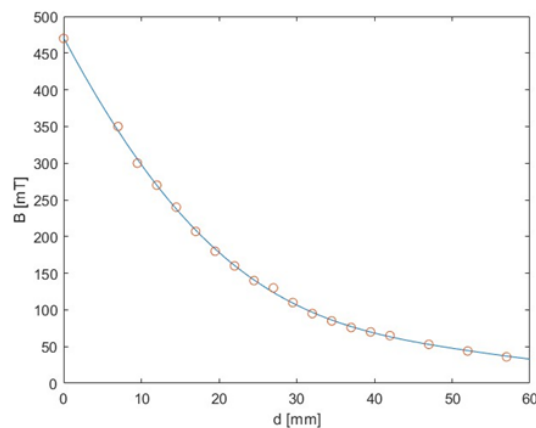


Figure IV-61 : Évolution du champ magnétique en fonction de la distance  $d$  à sa surface.

À la suite de ces observations, nous réalisons un nouvel assemblage d'aimant dirigé par magnétophorèse, en plaçant la cellule contenant le plot de nickel directement sur l'aimant permanent, qui va générer un champ hétérogène, et non un champ homogène comme le faisait l'entrefer. Le résultat après séchage est présenté sur la figure IV-62.

L'aimant formé présente un rayon constant sur sa partie inférieure puis une pointe très élançée sur le dessus. Bien que nous n'ayons pas un cylindre parfait, cet aimant est bien plus régulier que ceux fabriqués sous un champ homogène, la fabrication sous un gradient permet donc bien une amélioration de la forme finale de l'aimant. L'avantage de l'aimant permanent par rapport aux plots de nickel dans un champ uniforme, qui génèrent eux aussi un gradient important ( $3000 \text{ T} \cdot \text{m}^{-1}$  à leur voisinage), est que ces derniers n'étendent leur gradient que sur quelques dizaines de micromètres. L'aimant permanent, va le lui étendre sur plusieurs centimètres.

Des structures formées dans cette configuration ont été imagées par MEB. On observe que la zone proche du plot, sur une distance de l'ordre du millimètre a un aspect beaucoup plus cylindrique que dans les cas précédents où la pointe démarrait dès le pied.

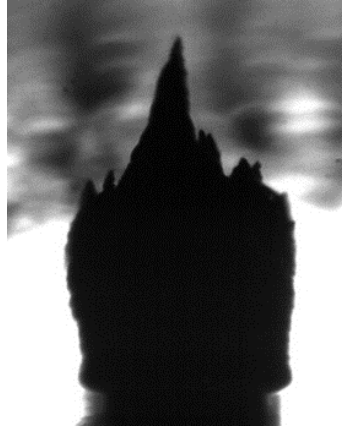


Figure IV-62 : Image d'un aimant formé sous un gradient de champ. La photo a été prise avec un angle d'environ 40° par rapport à l'horizontale.

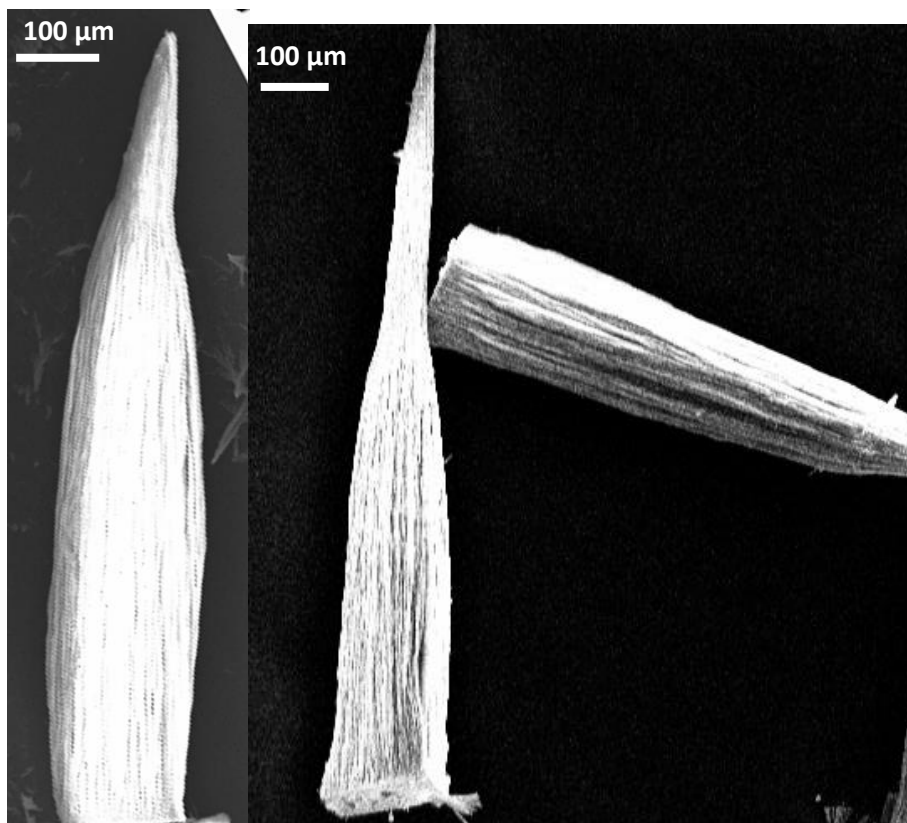


Figure IV-63 : Image MEB d'une aiguille de NBs de Co.

Des observations sur des aiguilles couchées montrent également une structure beaucoup plus dense et un très bon alignement des NBs dans la structure.

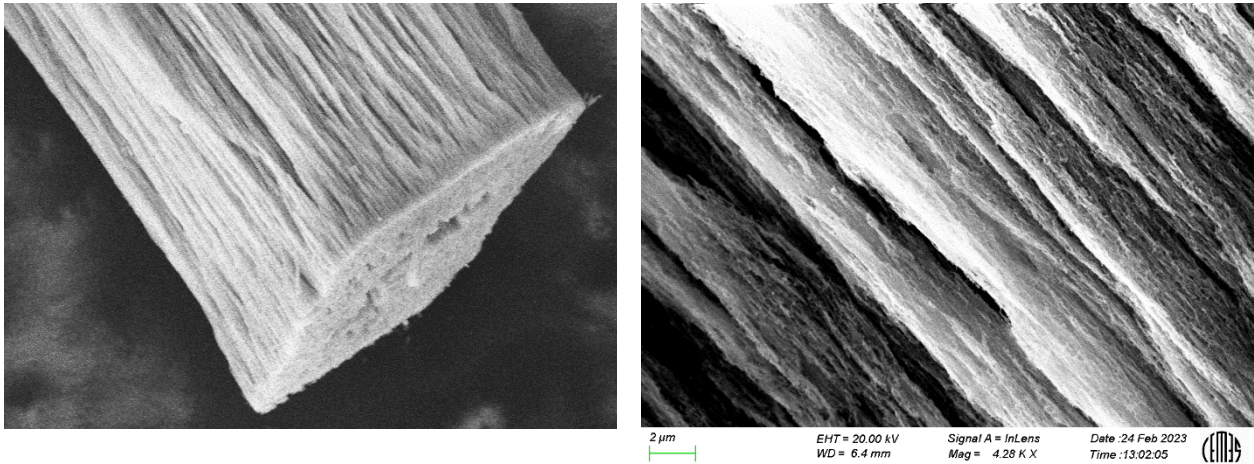


Figure IV-64 : Image MEB d'une aiguille de NBs de Co.

Il semble donc que l'assemblage sur aimant permanent est à privilégier pour l'obtention d'aimants parallélépipédiques denses mais à l'heure actuelle un contrôle précis de leurs dimensions est rendu difficile par l'hétérogénéité et la faible stabilité des dispersions de NBs à partir desquelles ces structures sont formées. D'autre part, ces résultats préliminaires montrent qu'une pointe est toujours présente à l'extrémité des aimants ce qui peut être problématique pour les applications.

---

# Bibliographie

---

- [1] P. Moritz *et al.*, « Magnetophoresis-Assisted Capillary Assembly: A Versatile Approach for Fabricating Tailored 3D Magnetic Supercrystals », *ACS Nano*, vol. 15, n° 3, p. 5096-5108, mars 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c10215.
- [2] J. Faraudo, J. S. Andreu, et J. Camacho, « Understanding diluted dispersions of superparamagnetic particles under strong magnetic fields: a review of concepts, theory and simulations », *Soft Matter*, vol. 9, n° 29, p. 6654-6664, juill. 2013, doi: 10.1039/C3SM00132F.
- [3] J. Faraudo, J. S. Andreu, C. Calero, et J. Camacho, « Predicting the Self-Assembly of Superparamagnetic Colloids under Magnetic Fields », *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n° 22, p. 3837-3858, 2016, doi: 10.1002/adfm.201504839.
- [4] F. Dumestre *et al.*, « Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, n° 42, p. 5213-5216, 2003, doi: 10.1002/anie.200352090.
- [5] J. Lim, D. X. Tan, F. Lanni, R. D. Tilton, et S. A. Majetich, « Optical imaging and magnetophoresis of nanorods », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, n° 10, p. 1557-1562, mai 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2009.02.085.
- [6] J. Teng, B. Rallabandi, H. A. Stone, et J. T. Ault, « Coupling of translation and rotation in the motion of finite-length rods near solid boundaries », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 938, p. A30, mai 2022, doi: 10.1017/jfm.2022.177.
- [7] V. Lazarus et L. Pauchard, « From craquelures to spiral crack patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation », *Soft Matter*, vol. 7, n° 6, p. 2552-2559, mars 2011, doi: 10.1039/C0SM00900H.
- [8] F. Giorgiutti-Dauphiné et L. Pauchard, « Dynamic delamination of drying colloidal films: Warping and creep behavior », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 466, p. 203-209, févr. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.11.061.
- [9] I. F. Sbalzarini et P. Koumoutsakos, « Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology », *Journal of Structural Biology*, vol. 151, n° 2, p. 182-195, août 2005, doi: 10.1016/j.jsb.2005.06.002.
- [10] E. Climent, M. R. Maxey, et G. E. Karniadakis, « Dynamics of Self-Assembled Chaining in Magnetorheological Fluids », *Langmuir*, vol. 20, n° 2, p. 507-513, janv. 2004, doi: 10.1021/la035540z.
- [11] S. Vinod, P. J. Camp, et J. Philip, « Observation of soft glassy behavior in a magnetic colloid exposed to an external magnetic field », *Soft Matter*, vol. 16, n° 30, p. 7126-7136, août 2020, doi: 10.1039/D0SM00830C.
- [12] W. Zhang *et al.*, « Quasi-One-Dimensional Assembly of Magnetic Nanoparticles Induced by a 50 Hz Alternating Magnetic Field », *ChemPhysChem*, vol. 11, n° 9, p. 1867-1870, 2010, doi: 10.1002/cphc.201000056.
- [13] A. Spatafora-Salazar, D. M. Lobmeyer, L. H. P. Cunha, K. Joshi, et S. L. Biswal, « Hierarchical assemblies of superparamagnetic colloids in time-varying magnetic fields », *Soft Matter*, vol. 17, n° 5, p. 1120-1155, févr. 2021, doi: 10.1039/D0SM01878C.
- [14] B. Jeyadevan et I. Nakatani, « Characterization of field-induced needle-like structures in ionic and water-based magnetic fluids », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 201, n° 1, p. 62-65, juill. 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(99)00013-X.

- [15] B. Bharti et O. D. Velev, « Assembly of Reconfigurable Colloidal Structures by Multidirectional Field-Induced Interactions », *Langmuir*, vol. 31, n° 29, p. 7897-7908, juill. 2015, doi: 10.1021/la504793y.
- [16] S. Doi et S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Oxford: Clarendon press, 1986.
- [17] D. J. JEFFREY et Y. ONISHI, « The slow motion of a cylinder next to a plane wall », *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, vol. 34, n° 2, p. 129-137, mai 1981, doi: 10.1093/qjmam/34.2.129.
- [18] P. Moritz, « Réalisation de micro-aimants par assemblage capillaire de nanobâtonnets de cobalt assisté par magnétophorèse - Applications aux MEMS à transduction électromagnétique », 2019.
- [19] J. Bico, B. Roman, L. Moulin, et A. Boudaoud, « Elastocapillary coalescence in wet hair », *Nature*, vol. 432, n° 7018, Art. n° 7018, déc. 2004, doi: 10.1038/432690a.
- [20] M. Latikka, M. Backholm, J. V. I. Timonen, et R. H. A. Ras, « Wetting of ferrofluids: Phenomena and control », *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 36, p. 118-129, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cocis.2018.04.003.
- [21] C. Rigoni *et al.*, « Static Magnetowetting of Ferrofluid Drops », *Langmuir*, vol. 32, n° 30, p. 7639-7646, août 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01934.

# Conclusions et perspectives

Cette thèse, qui s'inscrivait dans des développements applicatifs récents du LPCNO visant à développer des aimants permanents intégrés à partir de NBs de Co, et soutenus notamment par la SATT Toulouse Tech Transfer, la région Occitanie et l'ANR, a montré l'intérêt d'une étude fondamentale couplant synthèse chimique, procédé physico-chimique et mécanique des fluides. En effet, de nombreux paramètres revêtent une importance clé pour l'obtention d'assemblages parallèles, denses et conformes de NBs de Co aussi bien dans le plan que hors plan.

Le premier paramètre clé à contrôler est bien entendu les NBs eux-mêmes, une déviation par rapport à la morphologie cible (forme ellipsoïdale/cylindrique ; diamètre d'environ 15 nm et rapport d'aspect supérieur à 5) conduisant à des propriétés magnétiques altérées. Or, même si de nombreuses études ont été préalablement menées, des paramètres cachés semblaient échapper à notre maîtrise, conduisant à une certaine variabilité des résultats. Pour essayer de lever ces questions, des nouvelles techniques de suivi de la réaction ont été mises en place en couplant des études *in situ* (suivi du débit d' $H_2$ ) et par prélèvements d'aliquotes (suivi du pH et de la concentration en sodium). Même si l'implémentation d'une synthèse solvothermale n'a pas conduit aux résultats escomptés, il serait intéressant d'utiliser le protocole d'homogénéisation des réactifs pour la synthèse « classique ». La solubilisation de la phase solide par ultrasons permet d'envisager de recourir à une synthèse en flux, ce qui permettrait de s'affranchir des problèmes de transferts thermiques et de mélanges qui sont sources de non reproductibilité dans les synthèses en ballon. Suite à ce travail de thèse, un projet de prématuration visant à la mise en place d'une synthèse en flux a été déposé.

Les NBs une fois synthétisés, doivent encore être purifiés avant de pouvoir conduire à des aimants performants, c'est-à-dire présentant des fractions magnétiques élevées, après assemblage. L'étape de purification, qui vise à éliminer les résidus de synthèse ainsi que l'excès de ligands joue donc un rôle important dans le procédé d'élaboration. Or, seule une étude empirique avait à ce jour conduit à l'établissement du protocole de lavages. Une étude couplant analyse chromatographique et spectrométrie de masse, analyse thermogravimétrique et magnétométrie a permis de montrer l'intérêt d'utiliser trois lavages au chloroforme pour la purification des NBs et obtenir ainsi des fractions volumiques élevées.

L'assemblage dirigé par magnétophorèse de ces NBs permet d'élaborer des aimants permanents d'intérêts pour la microélectronique. Grâce aux gradients de champs magnétiques générés par des blocs de Ni électrodéposés au LAAS, les NBs peuvent être assemblés localement pour conduire à des aimants hybrides Ni-Co-Ni denses, comme l'ont prouvé les premières études par tomographie X menées au cours de cette thèse. Des études magnétiques ont confirmé l'intérêt de veiller à diminuer tant que possible la dimension de ces plots magnétiquement doux afin de ne pas trop altérer les propriétés d'aimant permanent recherché.

Un compromis doit cependant être trouvé afin de permettre de générer des gradients suffisants pour conduire à un assemblage des NBs. Suite à cette thèse, des études sur l'utilisation de plots amovibles élaborés par une approche de lithographie douce (de type timbre magnétique ou impression 3D) vont être menées afin de pouvoir, une fois l'assemblage effectué, enlever les plots ayant permis la génération des gradients de champ magnétique.

Outre les gradients de champ magnétique, la stabilité de la suspension de NBs de Co est un autre paramètre clé pour conduire à des assemblées denses. Des premières études ont été menées pour caractériser la sédimentation et la formation d'agrégats en solution, la nature du solvant ou la concentration en NBs jouant beaucoup sur ces propriétés.

En parallèle de ces études, nous avons cherché à comprendre en détail les mécanismes mis en jeu dans la formation des aimants dans les deux géométries considérées. Nous avons pour cela réalisé un montage permettant une observation fine, à petite échelle et haute vitesse, du processus d'assemblage. Cette étude, réalisée à champ magnétique modéré, nous a permis de faire une analyse semi-quantitative des différentes étapes de l'assemblage et des forces mises en jeu. Nous avons dans un premier temps étudié la formation d'aiguilles due au champ magnétique. Nous avons pu établir qu'elle a lieu durant les 50 premières millisecondes après l'établissement du champ. Les aiguilles sont majoritairement formées par élongation des agrégats présents dans la solution qui sont très polydisperses et peu contrôlés. Ceci a rendu difficile les analyses suivantes. La phase de magnétophorèse est bien décrite par un modèle couplant le gradient de champ magnétique responsable du mouvement et la force de traînée des aiguilles dans le solvant. La confrontation des résultats expérimentaux à des simulations par le logiciel COMSOL a montré un accord satisfaisant. Il a pour cela été nécessaire de prendre en compte le fait que les aiguilles sédimentent au fond de la cellule modifiant ainsi le coefficient de traînée par interaction hydrodynamique avec la paroi. L'ajustement des valeurs de vitesse expérimentales et simulées a été possible en considérant une distance aiguille-paroi de l'ordre de 100 nm. Ces études ont également permis de définir la zone de capture, c'est-à-dire la zone de l'échantillon dont les NBs sont attirés dans la zone d'intérêt du dispositif. Dans cette zone inter-plots le mouvement des aiguilles est sensiblement différent de celui simulé. Ceci peut être dû à une accumulation préférentielle sur les arêtes des plots, à l'entrée de l'espace inter-plots qui forme une espèce de barrière empêchant les NBs d'atteindre le centre. Il serait intéressant de revoir la forme des plots pour minimiser cet effet, et de réduire ainsi le nombre d'imprégnations nécessaire pour obtenir un aimant dense. La phase de séchage est également très importante dans le résultat final.

En géométrie planaire, elle conduit à l'apparition de fissures et à un éventuel décollement de l'aimant du substrat. Mais c'est dans la géométrie perpendiculaire que l'effet est le plus drastique avec la formation d'une pointe par élastocapillarité. Les expériences ont en effet clairement montré que la forme de pointe est attribuée aux forces capillaires et non à un remplissage non homogène par magnétophorèse. La phase de séchage comprend 2 étapes. Dans un premier temps le retrait du liquide laisse une pointe remplie à 70% de liquide relativement arrondie par les forces de capillarité. Il sera nécessaire de définir précisément les forces responsables de cette forme.

Une fois que le liquide n'est plus en contact avec la pointe, on assiste à une contraction latérale de la pointe, sa hauteur restant constante. La cinétique de cette étape est décrite de manière satisfaisante par l'évaporation du solvant présent dans la pointe humide. Finalement, nous avons montré que l'utilisation d'un gradient de champ extérieur (plutôt que le champ constant de l'électro-aimant) est bénéfique pour l'obtention d'aimants hors plan se rapprochant d'un parallélépipède, avec une densité plus importante et un meilleur alignement des NBs. On peut alors s'attendre à un gain dans les propriétés magnétiques de l'aimant par rapport aux pointes.

Au final, l'ensemble des expériences réalisées donne une description relativement complète des mécanismes mis en jeu dans l'assemblage de NBs qui permet d'envisager des pistes d'amélioration. Ilona Lecerf, doctorante sur le projet ANR POMADE essaie désormais de les implémenter pour pouvoir réaliser un premier démonstrateur de récupérateur d'énergie à partir de la mise en vibration d'un réseau d'aimants présentant une aimantation hors-plan au-dessus d'une bobine optimisée.



# Liste des abréviations

ACS : American Chemical Society  
ANR : Agence Nationale de la Recherche  
AR : Rapport d'aspect  
ATG : Analyse thermogravimétrique  
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique  
DEG : Diéthylène glycol  
DFT : Dégénérescence Fronto-Temporale  
DRX : Diffraction par rayons X  
EG : Diéthylène glycol  
FFT : Transformation de Fourier rapide  
Fv : fraction volumique en cobalt métallique  
GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse  
HDA : Hexadécylamine  
HGMS : Technique de séparation magnétique à forts gradients  
IMFT : Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse  
INRS : Institut national de recherche et de sécurité  
IoT : Internet of Things  
LAAS : Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes  
LPCNO : Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets  
MEB : Microscopie électronique à balayage  
MEMS : Microsystèmes électromécaniques  
MET : Microscopie électronique en transmission  
Mr : Aimantation rémanente  
Ms : Aimantation de saturation  
NBs : Nanobâtonnets  
NBs de Co : Nanobâtonnets de cobalt  
NRs : Nanorod  
NP : Nanoparticule  
PEG : Polyéthylène glycol  
PIV : Vélocimétrie par image de particules  
PTV : Trajectoire des particules  
SATT : Sociétés d'Accélération du Transfert de Technologies  
SQ : Rapport de rectangularité  
TEG : Triéthylène glycol  
THF : Tétrahydrofurane  
TTEG : Tétréthylène glycol  
VSM : Magnétomètres à échantillon vibrant

---

# Table des annexes

---

Annexe 1 : Fiche cristallographique du cobalt hexagonal.....	xiii
Annexe 2 : Analyse thermogravimétrique des nanobâtonnets de cobalt.....	xiv
Annexe 3 : Chromatogramme et spectre de masse.....	xv
Annexe 4 : Champs magnétique généré par l'électroaimant.....	xviii
Annexe 5 : Cellules et montage expérimental.....	xviii
Annexe 6 : Gradient de champs en fonction du temps.....	xxi

## Annexe 1 : Fiche cristallographique du cobalt hexagonal

Date : 04/10/2022 Time: 12:29:28

File: 00-005-0727

User: caye

### **Name and formula**

Reference code: 00-005-0727  
Compound name: Cobalt  
PDF index name: Cobalt  
Empirical formula: Co  
Chemical formula: Co

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
Space group: P63/mmc  
Space group number: 194  
a (Å): 2,5031  
b (Å): 2,5031  
c (Å): 4,0605  
Alpha (°): 90,0000  
Beta (°): 90,0000  
Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 8,84  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 22,03  
Z: 2,00

RIR: -

### **Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Forensic  
Inorganic  
Quality: Blank (B)

### **Comments**

Creation Date: 01/01/1970  
Modification Date: 01/01/1970  
Structures: Cobalt has a face-centered cubic (Cu type) structure (b form) above 450 C and a closed-packed hexagonal structure (a form) stable at room temperature. Mixtures normally coexist and pure cubic specimens can be retained at room temperature. The transition is martensitic with Ms=388 C Troiano, Tokich, *Trans. AIME*, **175** 728 (1948).  
Filter is MnO<sub>2</sub>  
Unit Cell: Reference reports: a=2.507, c=4.07.

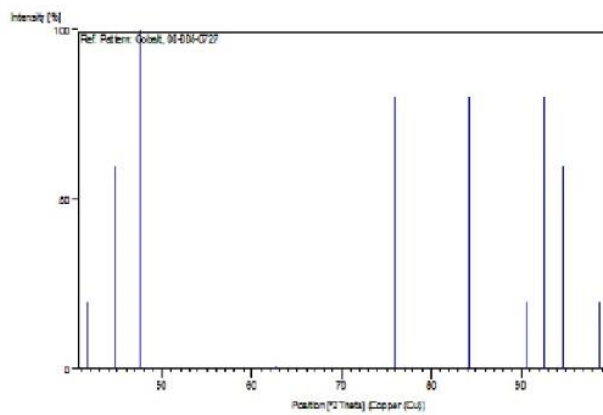
### **References**

Primary reference: Hofer, Peebles., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 897, (1947)

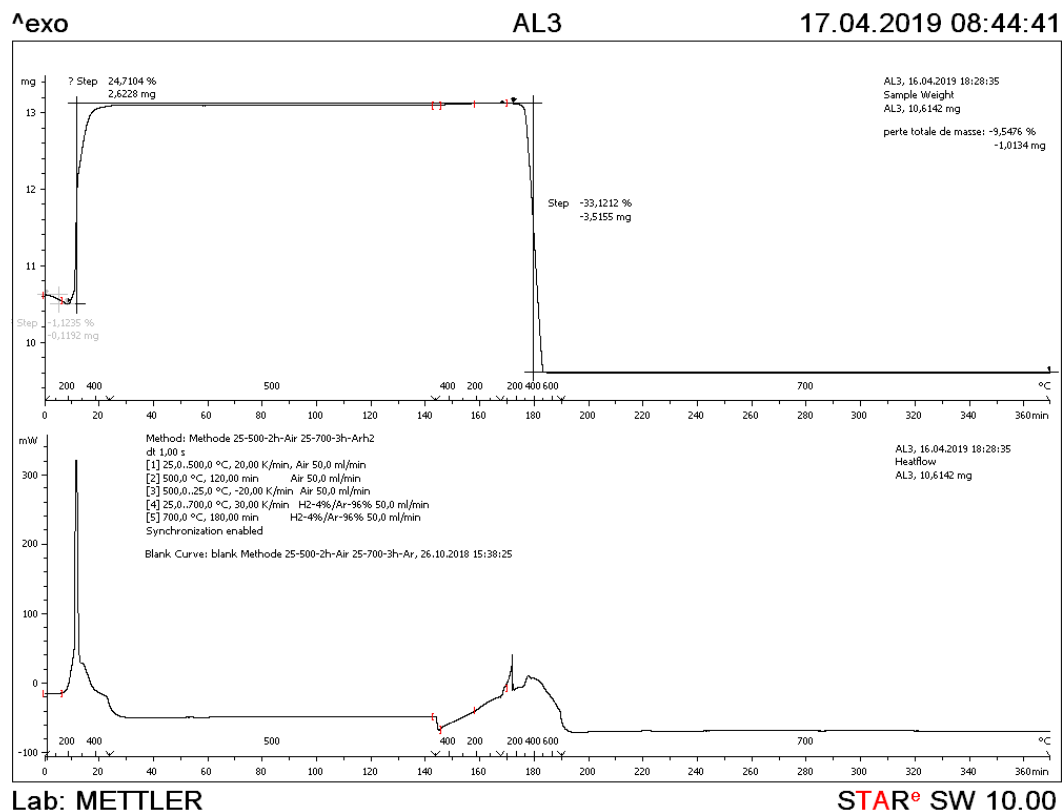
1 of 2

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	2,16500	41,685	20,0
2	0	0	2	2,02300	44,763	60,0
3	1	0	1	1,91000	47,569	100,0
4	1	0	2	1,48000	62,728	1,0
5	1	1	0	1,25200	75,941	80,0
6	1	0	3	1,14900	84,197	80,0
7	2	0	0	1,08350	90,622	20,0
8	1	1	2	1,06600	92,540	80,0
9	2	0	1	1,04700	94,736	60,0
10	0	0	4	1,01500	98,738	20,0

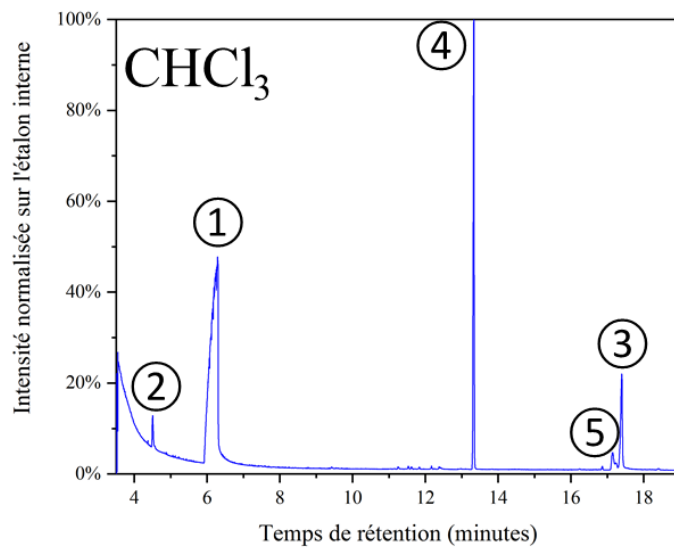
**Stick Pattern**

## Annexe 2 : Analyse thermogravimétrique des nanobâtonnets de cobalt

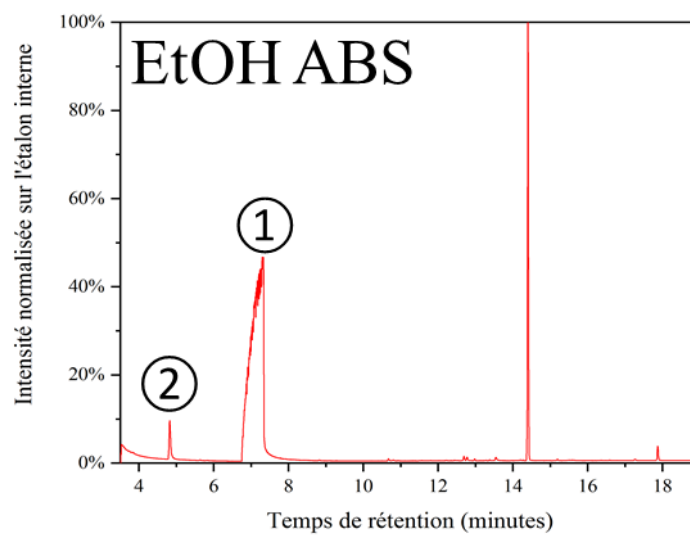


### Annexe 3 : Chromatogramme et spectre de masse

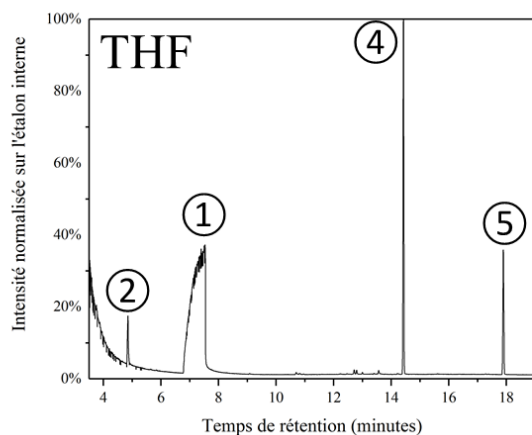
⇒ Solvant de lavage : chloroforme



⇒ Solvant de lavage : Ethanol Absolu

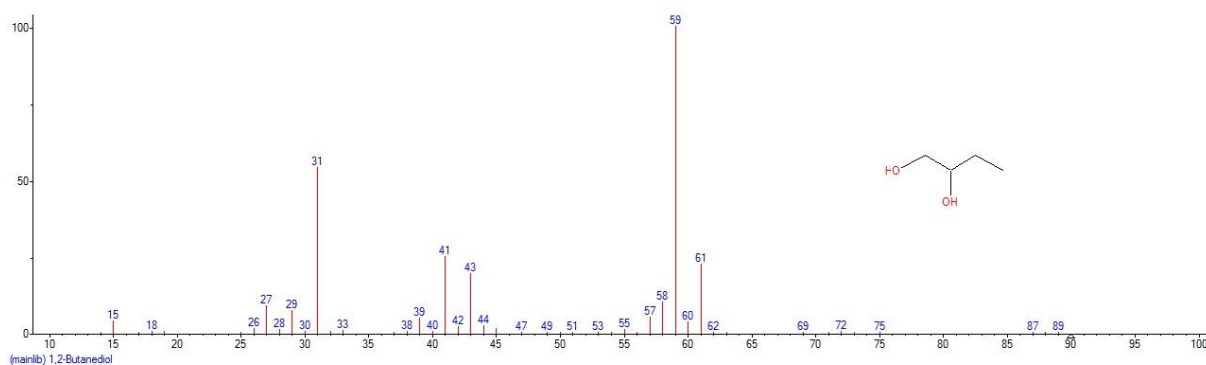


⇒ Solvant de lavage : tétrahydrofurane

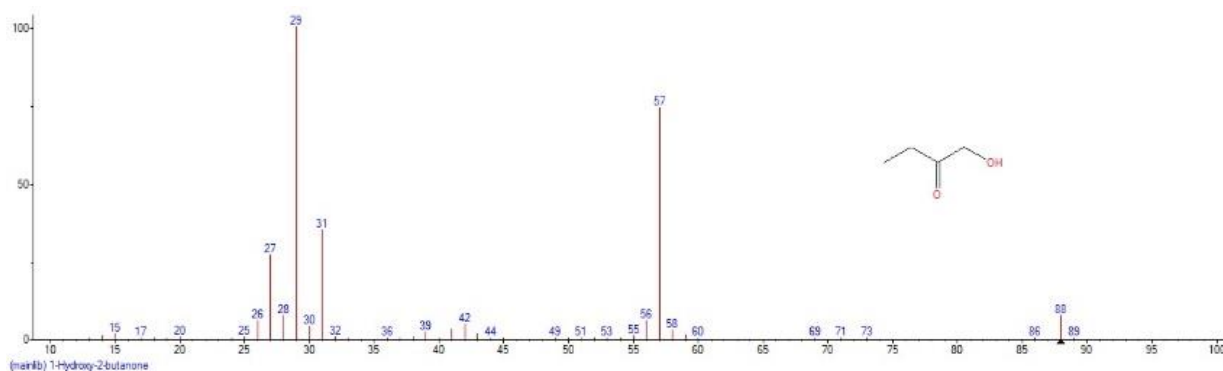


⇒ Liste des composés organique identifié par GC/MS avec leurs spectres de masse

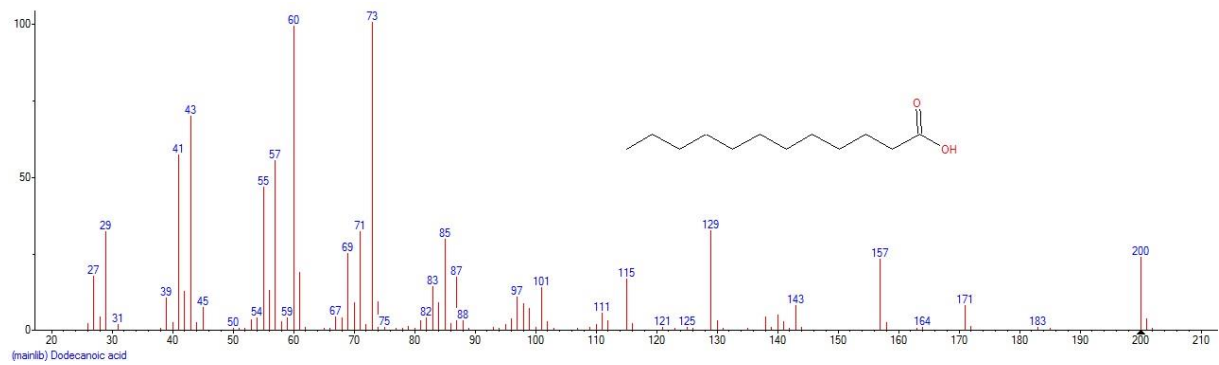
① 1,2 Butandiol



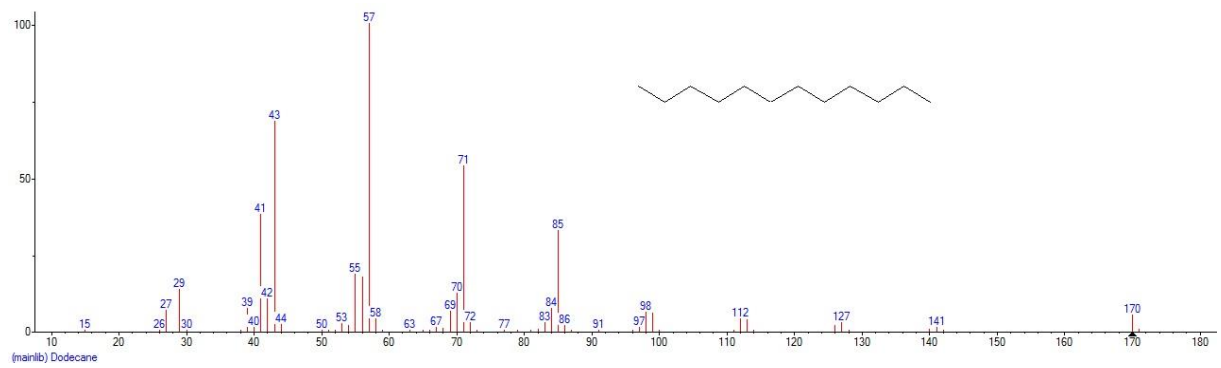
② 1-Hydroxy-2-butanone



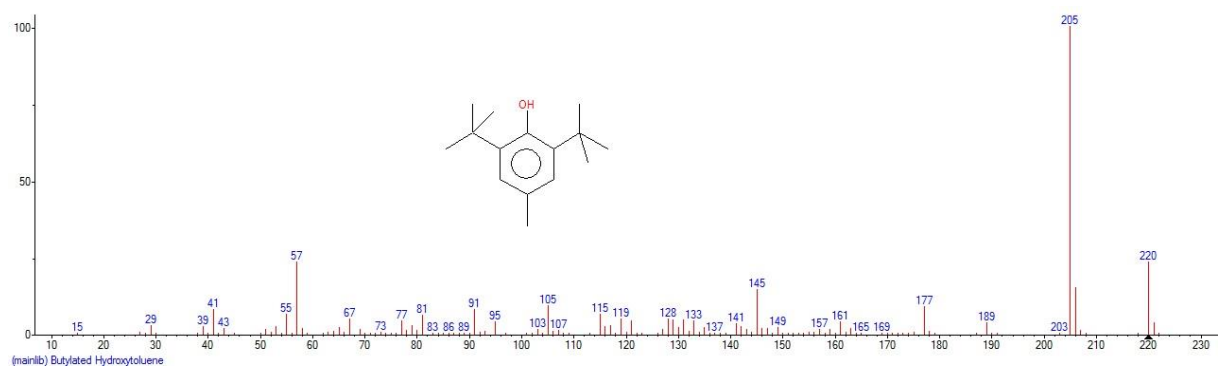
### ③ Acide laurique



### ④ Dodecane



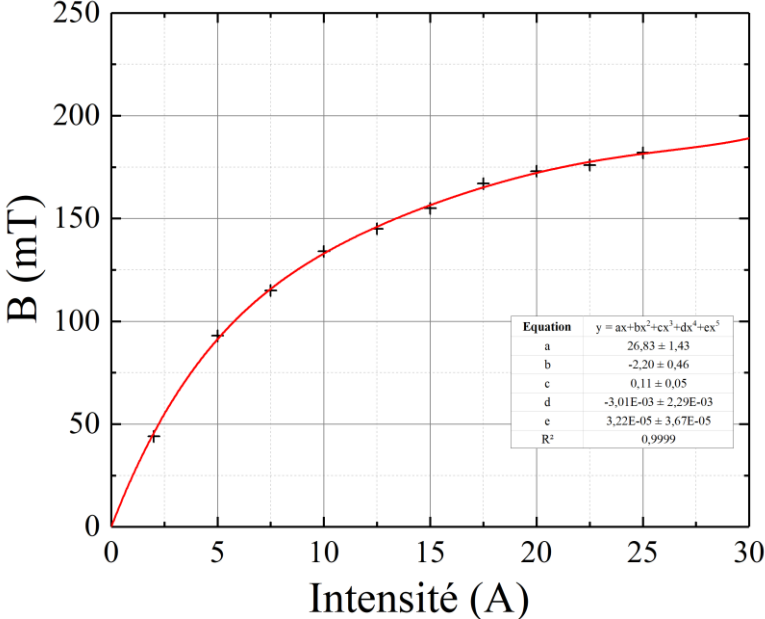
### ⑤ Hydroxytoluène butylé



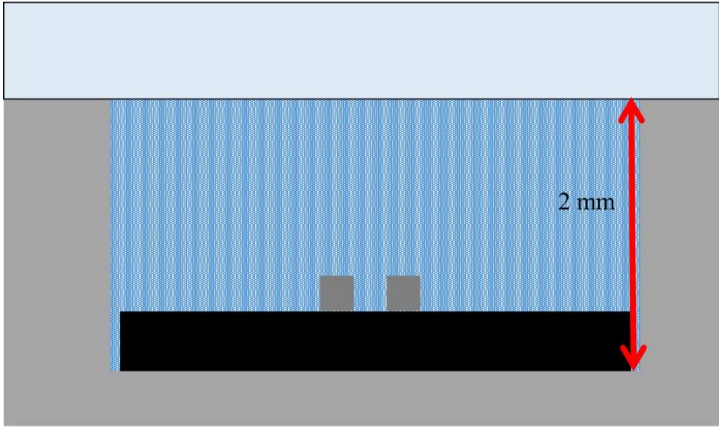


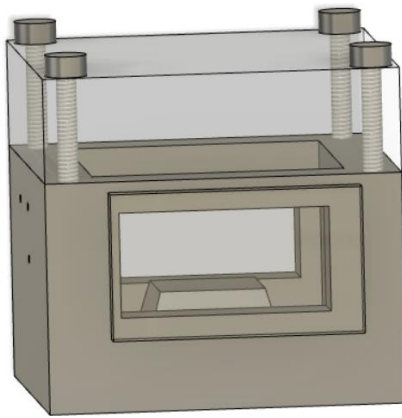
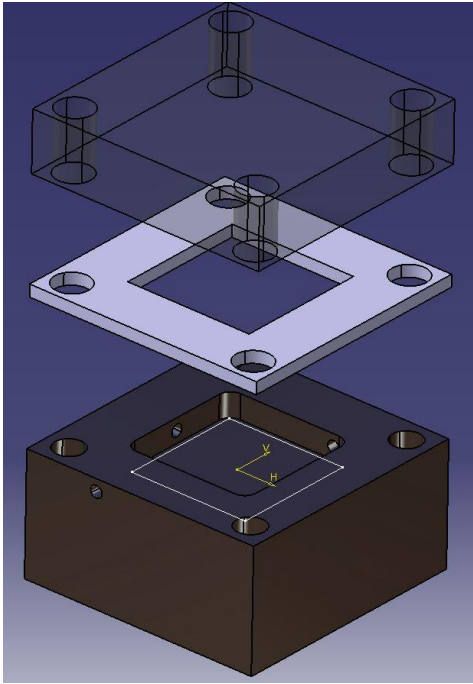
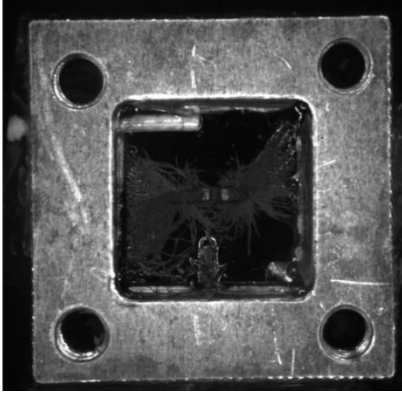
**Annexe 4 : Champs magnétique généré par l'électroaimant**

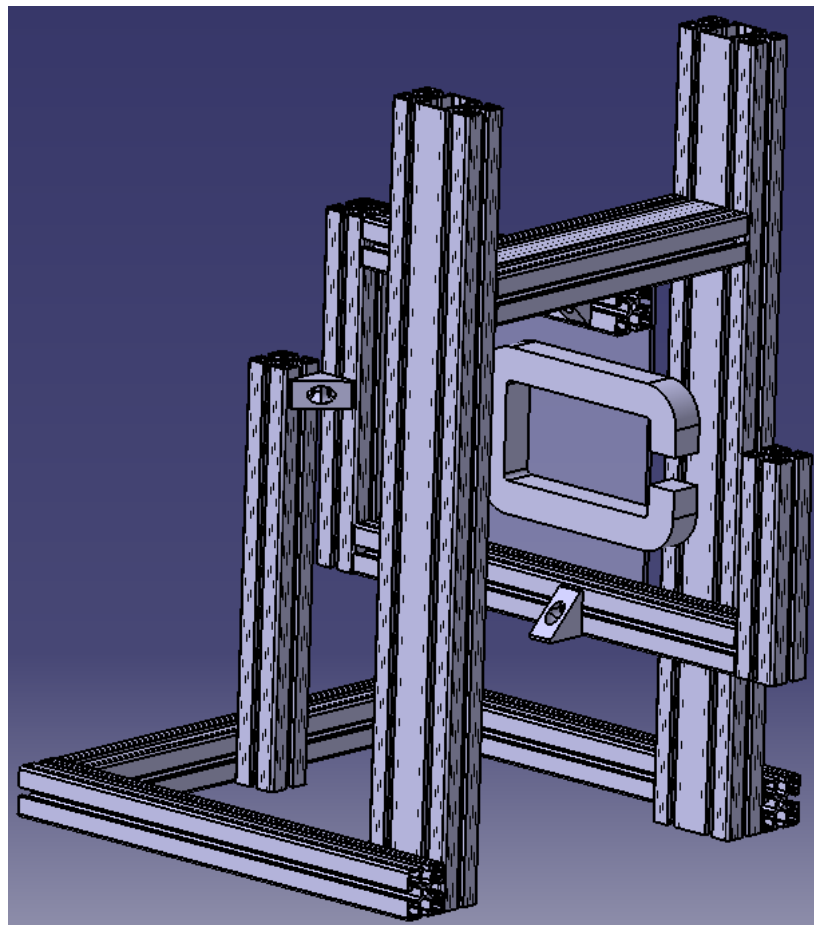
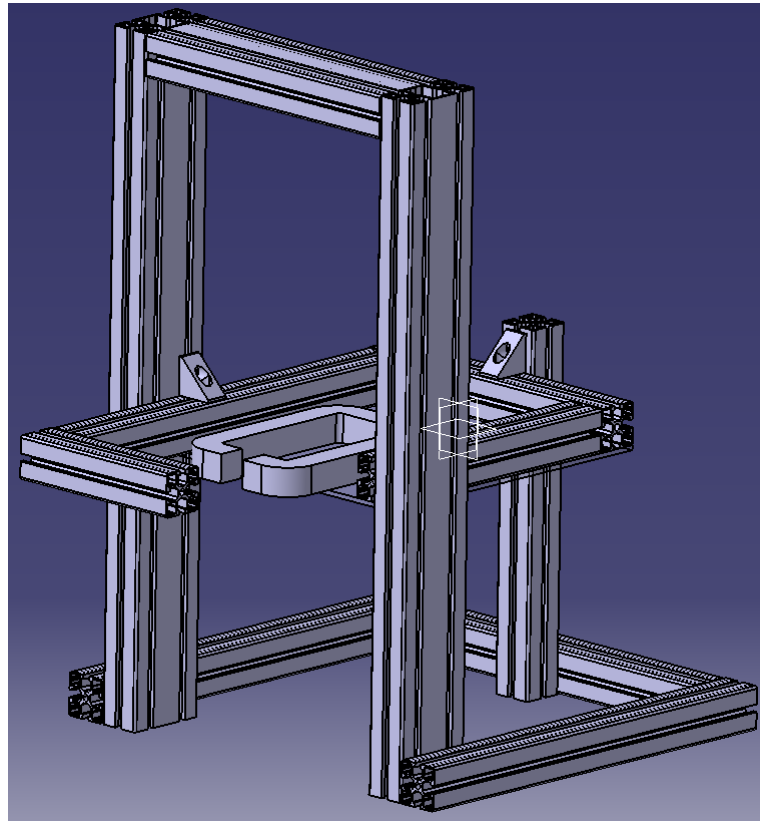
**Champs magnétique en fonction de l'intensité**



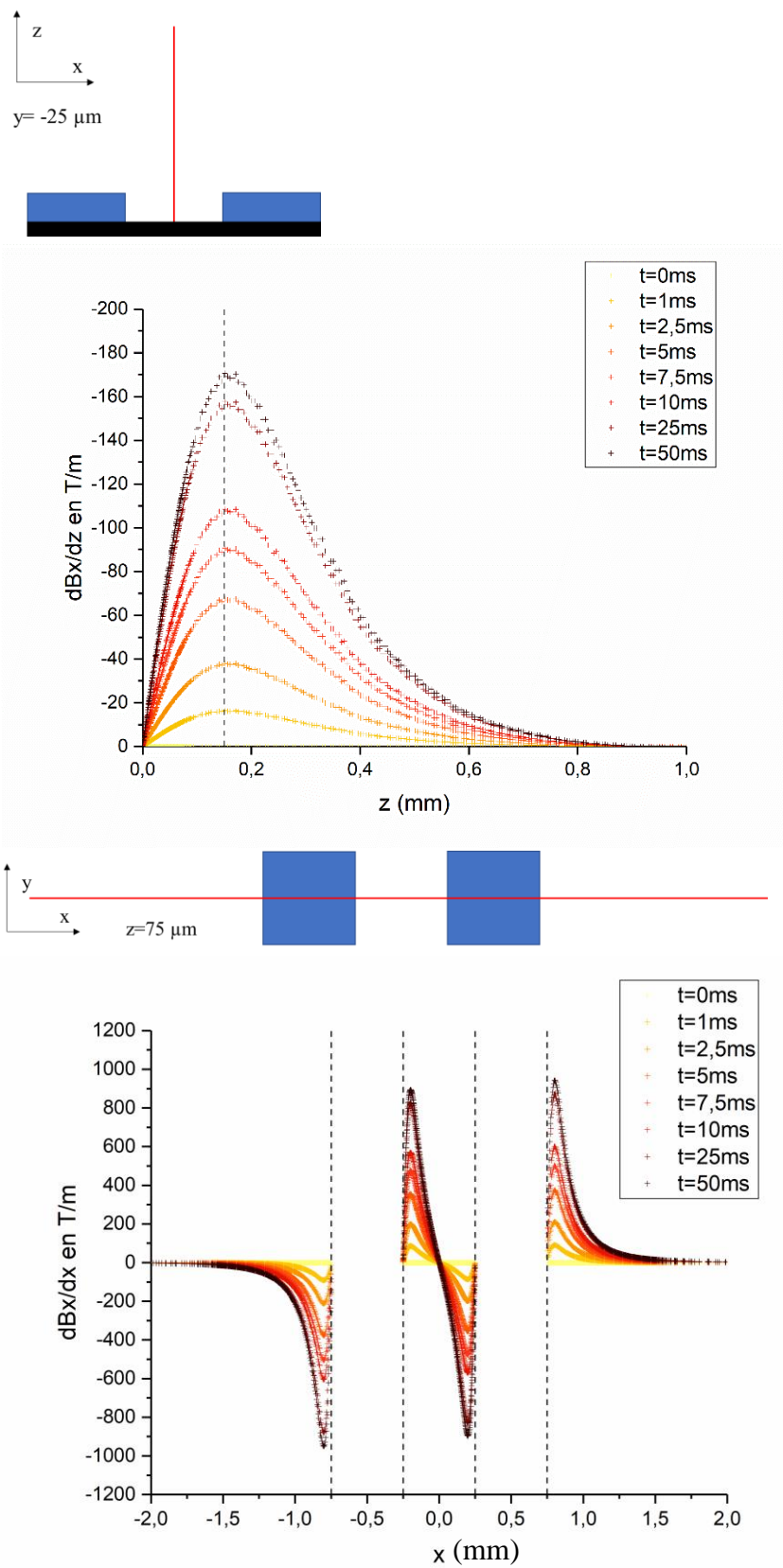
**Annexe 5 : Cellules et montage expérimental**



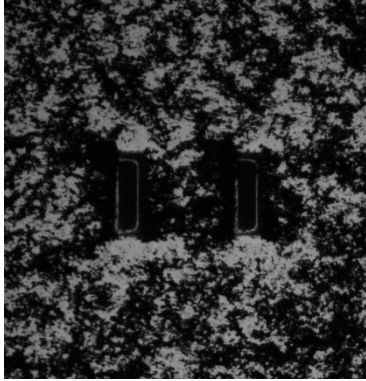




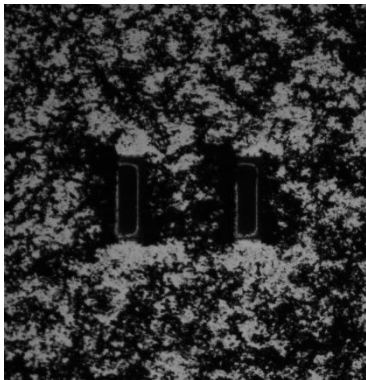
## Annexe 6 : Gradient de champs en fonction du temps



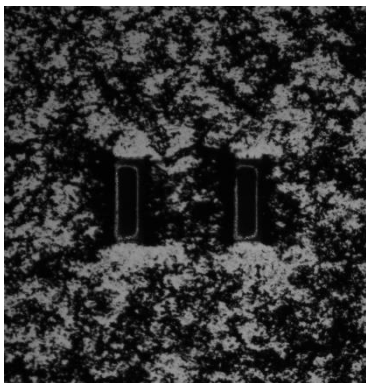
**Annexe 7 : Image lors de la magnétophorèse**



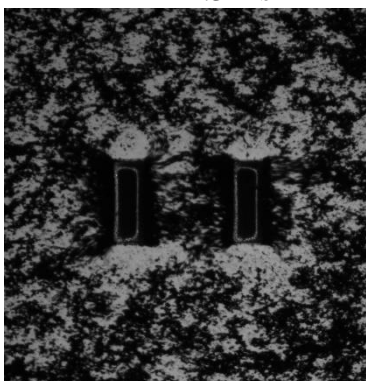
T = 0 ms



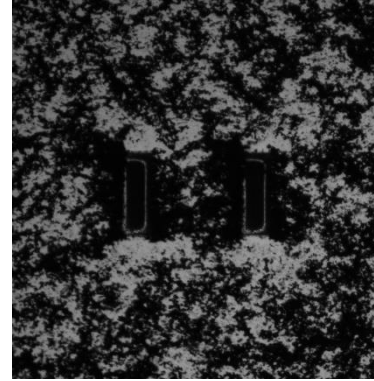
T = 10.7 ms



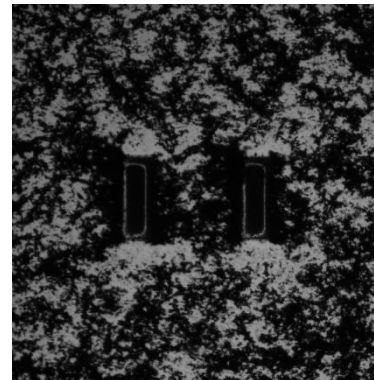
T = 21.3 ms



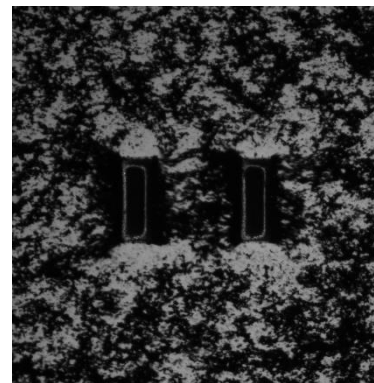
T = 32.0 ms



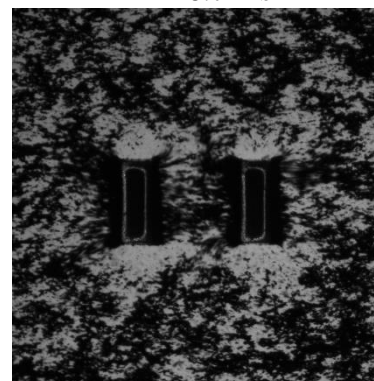
T = 5.3 ms



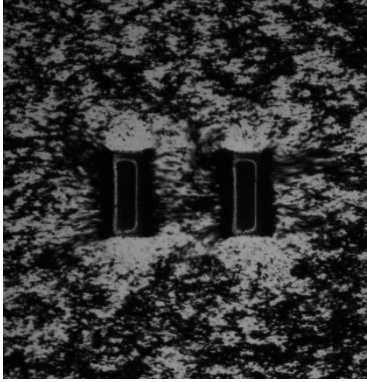
T = 16.0 ms



T = 26.7 ms



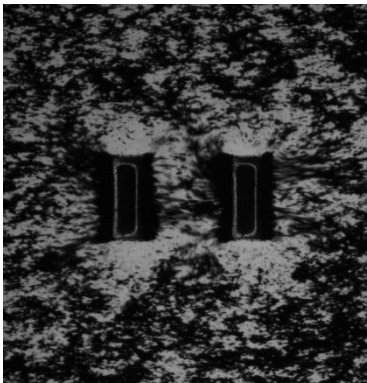
T = 37.3 ms



T = 42.7 ms



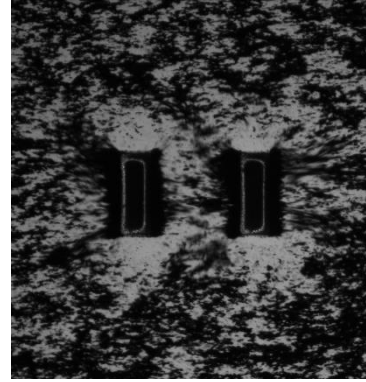
T = 53.3 ms



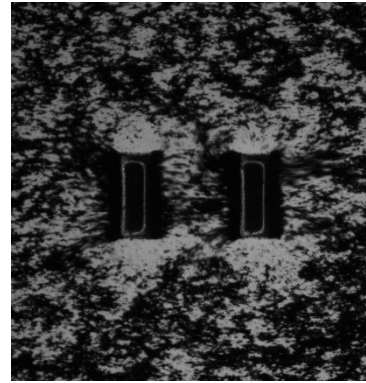
T = 64.0 ms



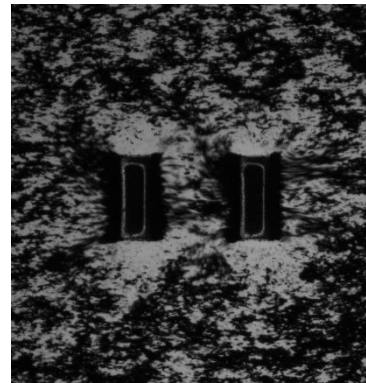
T = 74.7 ms



T = 48.0 ms



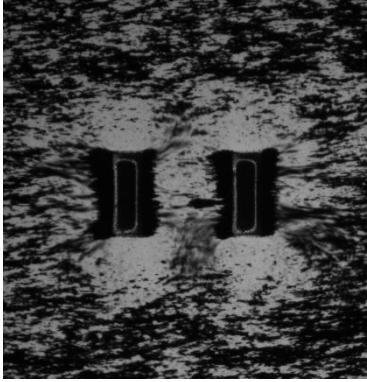
T = 58.7 ms



T = 69.3 ms



T = 80.0 ms



T = 85.3 ms



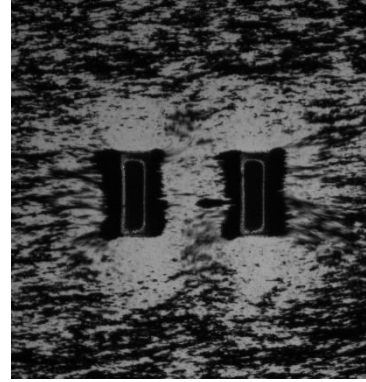
T = 96.0 ms



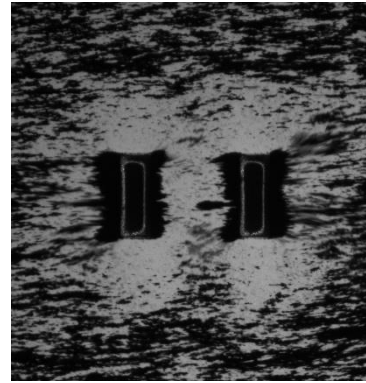
T = 106.7 ms



T = 117.3 ms



T = 90.7 ms



T = 101.3 ms



T = 112.0 ms



T = 122.7 ms