



# Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer

Romain Fleurier

## ► To cite this version:

Romain Fleurier. Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer. Matière Condensée [cond-mat]. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT: . tel-00195244

**HAL Id: tel-00195244**

**<https://theses.hal.science/tel-00195244>**

Submitted on 10 Dec 2007

**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.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS**  
**POUR OBTENIR LE GRADE DE**  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Physique

PAR

Romain FLEURIER

Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer

Soutenue le : 11 décembre 2006

**MEMBRES DU JURY**

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| - <b>François DUCASTELLE</b> , Directeur de recherche – ONERA Châtillon       | <i>Président du jury</i>   |
| - <b>Janis KLIAVA</b> , Professeur - Université de Bordeaux 1                 | <i>Rapporteur</i>          |
| - <b>Agnès TRAVERSE</b> , Directrice de recherche – CNRS Orsay                | <i>Rapporteur</i>          |
| - <b>László FORRÓ</b> , Professeur – École polytechnique fédérale de Lausanne | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Jacques ROZIÈRE</b> , Professeur - Université de Montpellier 2           | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Patrick SIMON</b> , Directeur de recherche – CNRS Orléans                | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Jean-Paul SALVETAT</b> , Chargé de recherche – CNRS Orléans              | <i>Directeur de thèse</i>  |
| - <b>Marie-Louise SABOUNGI</b> , Professeur - Université d'Orléans            | <i>Directrice de thèse</i> |





UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS**  
**POUR OBTENIR LE GRADE DE**  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Physique

PAR

Romain FLEURIER

Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer

Soutenue le : 11 décembre 2006

**MEMBRES DU JURY**

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| - <b>François DUCASTELLE</b> , Directeur de recherche – ONERA Châtillon       | <i>Président du jury</i>   |
| - <b>Janis KLIAVA</b> , Professeur - Université de Bordeaux 1                 | <i>Rapporteur</i>          |
| - <b>Agnès TRAVERSE</b> , Directrice de recherche – CNRS Orsay                | <i>Rapporteur</i>          |
| - <b>László FORRÓ</b> , Professeur – École polytechnique fédérale de Lausanne | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Jacques ROZIÈRE</b> , Professeur - Université de Montpellier 2           | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Patrick SIMON</b> , Directeur de recherche – CNRS Orléans                | <i>Examineur</i>           |
| - <b>Jean-Paul SALVETAT</b> , Chargé de recherche – CNRS Orléans              | <i>Directeur de thèse</i>  |
| - <b>Marie-Louise SABOUNGI</b> , Professeur - Université d'Orléans            | <i>Directrice de thèse</i> |





*À Elen,*  
*À mes Parents*



# Remerciements

Ainsi commence ce manuscrit, par mes remerciements, les plus sincères et les plus chaleureux, à toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu, encouragé, découragé, conseillé, dissuadé, fait confiance, cru en moi, donné du temps, fait rire, fait douter et par-dessus tout accompagné dans ma découverte du monde de la recherche scientifique.

Je commencerai mes remerciements par les membres de mon jury, à commencer par Agnès Traverse et Janis Kliava, les deux rapporteurs de ce travail, qui ont eu la gentillesse et la patience de l'évaluer en profondeur. Je voudrais aussi remercier François Ducastelle, qui a eu la tâche de présider ce jury, Patrick Simon, pour son aide scientifique précieuse, et Jacques Rozière pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mais plus que tout autre, j'aimerais du fond du cœur remercier Jean-Paul Salvetat, qui est celui qui a cru en moi, à tort ou à raison puisqu'il a eu par la même occasion à me supporter en face de lui jour après jour durant ces quelques années. Je le remercie pour m'avoir fait confiance, et pour avoir vu qu'à travers une bonne couche de doute et une once d'idées reçues se trouvait un futur docteur en physique des matériaux.

La seconde personne que je tiens par-dessus tout à remercier n'est autre que Marie-Louise Saboungi, qui m'a accueilli dans son laboratoire, le Centre de Recherche sur la Matière Divisée, et m'a fait l'immense honneur d'être ma directrice de thèse. Sa gentillesse, son attention et son implication ainsi que sa vision éclairée du métier d'enseignant-chercheur et du monde de la recherche internationale m'ont donné du baume au cœur, et le courage nécessaire à ces trois années de travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement Sanjib Batthacharyya, sans qui je n'aurais jamais connu les joies insoupçonnées de la chimie pour un physicien. Ses idées innovantes et toujours originales me manquent déjà.

J'ai grandement apprécié de travailler avec Thomas Cacciaguerra et Fabienne Warmont, qui ont réalisé les images de microscopie de cette thèse, et je les remercie de leur sang-froid face à mes demandes impossibles.

J'ai eu la chance de partir durant trois mois aux États-Unis, à Argonne, à côté de Chicago pour réaliser mes mesures d'absorption de rayons X à l'APS. Ceci n'aurait pu se faire sans l'aimable collaboration de Klaus Attenkofer, pour qui j'éprouve une grande affection. C'est avec nostalgie que je le remercie, lui ainsi que sa femme Eva, mais aussi les autres membres de BESSRC, Marc Beno, Guy Jennings, ... Sans oublier mon collègue de nuits blanches, Marco Wiedenhoef.

Je voudrais remercier également Anne-Lise Thoman et Pascal Brault du GREMI, qui ont pris le temps de m'aider, et de me conseiller sur les dépôts par plasma.

La résonance ferromagnétique, technique parfaitement obscure pour le commun des étudiants mortels, n'aurait pu se faire sans l'aimable assistance et les conseils éclairés de Patrick Simon et Nicole Rimboux du CRMHT. Je voudrais aussi remercier Laszlo Forro et Titus Feher pour les mesures réalisées à Lausanne.

Il me reste encore à remercier les autres personnes avec qui j'ai eu le plaisir de parcourir joyeusement ces trois années de thèse. Ainsi, par ordre de préférence dans le désordre, je voulais remercier Gérald de Bordeaux, dit super thésard, Julien, le seul qui arrive à frimer en fiesta 84, Kévin, qui produit les manips, le papier et la conf qui va avec en une semaine, Vincent, celui qui m'a fait découvrir les joies des « suburbs » américains, Nathalie, dont le rire résonne encore dans les couloirs du CRMD, Hinda, du sud et à l'ouest en même temps, mais aussi les anciens, Yannick, Philippe, Ahmed, Jérôme, Sébastien, et la relève, Matthieu, Mathieu, Marçin, Haytam, Yasin, Irena, José, Tri, et encore Xavier, Fabienne Méducin, Samuel-Emmanuel-Stéphane Guillot-Gillot, Jean-Michel Monfroy, Nani, Conchi, Roland, bref, tout le CRMD, sans compter tous les autres qui ont fait de moi ce que je suis, c'est-à-dire quelqu'un qui a écrit une thèse, ce qui n'est déjà pas mal.

Je finirai juste en adressant un grand merci à ceux qui m'ont connu de l'autre côté de la thèse, qui m'ont soutenu et encouragé, et surtout supporté au quotidien. Les mots n'existent pas pour dire à quel point je remercie toute ma famille et ma belle famille, et tout particulièrement Benjamin, Fabien, Michèle, Claude et Elen, mon épouse

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre I Le magnétisme des nanoparticules</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Introduction</b>	<b>15</b>
1.1.1 Problématique	15
1.1.2 L'origine du magnétisme	15
1.1.3 Diamagnétisme : propriété intrinsèque des atomes	17
1.1.4 Paramagnétisme : moments atomiques sans interactions	18
1.1.5 L'ordre magnétique spontané : Le ferromagnétisme et sa famille	20
<b>1.2 Origine du ferromagnétisme</b>	<b>21</b>
1.2.1 Introduction	21
1.2.2 Le couplage d'échange	21
1.2.2.1 Généralités	21
1.2.2.2 Les différentes interactions d'échange	22
1.2.2.3 Le critère de Stoner	23
1.2.3 L'anisotropie magnétocristalline : du champ cristallin au couplage spin-orbite	24
1.2.4 L'interaction dipolaire : anisotropie de forme	25
1.2.5 Les magnons ou ondes de spin : excitation d'un réseau de spins	26
1.2.6 L'influence de la température sur les grandeurs mises en jeu dans le ferromagnétisme.	27
1.2.6.1 L'évolution de l'aimantation en fonction de la température	28
1.2.6.2 La température de Curie	31
1.2.6.3 Le cas de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de la température	32
<b>1.3 Le magnétisme des nanoparticules</b>	<b>33</b>
1.3.1 Le superparamagnétisme	34
1.3.2 Le magnétisme de surface : l'influence d'une structure hétérogène	34
1.3.3 L'influence de la température sur les propriétés magnétiques des nanoparticules	35
<b>1.4 Le cas des alliages à base de fer de type <math>\text{Fe}_x\text{Pt}_{(1-x)}</math> ou <math>\text{Fe}_x\text{Pd}_{(1-x)}</math></b>	<b>36</b>
1.4.1 Introduction	36
1.4.2 Les alliages FePt et FePd	37
<b>Chapitre 2 Synthèses</b>	<b>41</b>
<b>2.1 Introduction</b>	<b>43</b>
2.1.1 Problématique	43
2.1.2 Généralités	44
2.1.2.1 Germination homogène.	44
2.1.2.2 Germination hétérogène	44
<b>2.2 Synthèse physique</b>	<b>45</b>
2.2.1 Evaporation sous ultravide :	46
2.2.1.1 L'évaporateur par faisceau d'électrons	46
2.2.1.2 Protocole expérimental et calibrage	47
2.2.2 Pulvérisation par plasma	50
2.2.2.1 Principe de fonctionnement	50
2.2.2.2 Protocole expérimental	51
2.2.2.3 Echantillons obtenus et difficultés rencontrées.	51
<b>2.3 Synthèse chimique</b>	<b>56</b>
2.3.1 Synthèse colloïdale : principe réactionnel	57
2.3.2 Résultats de la synthèse.	59
2.3.2.1 Le cas des ferrites de cobalt	60
2.3.2.2 Nanoparticules de FePt	60
2.3.2.3 Nanoparticules de FePd	61
2.3.2.4 Nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x} + \text{Pd}$ , $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x} + \text{Pt}$	63
2.3.3 Recuits	63
2.3.3.1 $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm	65
2.3.3.2 $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm	66
<b>2.4 Conclusion</b>	<b>68</b>
<b>Chapitre 3 Caractérisations structurales</b>	<b>69</b>

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>71</b>
<b>3.2</b>	<b>Les caractérisations par diffraction.</b>	<b>71</b>
3.2.1	Généralités	71
3.2.2	Diffraction des rayons X	74
3.2.3	La diffraction électronique	77
3.2.4	Traitement des données	79
3.2.5	Mesures réalisées	79
3.2.5.1	Échantillons non recuits	79
3.2.5.2	Recuits.	84
3.2.5.3	Échantillons oxydés	89
3.2.6	Conclusion	91
<b>3.3</b>	<b>L'absorption des rayons X</b>	<b>91</b>
3.3.1	Introduction	91
3.3.2	Description de l'EXAFS	92
3.3.2.1	Introduction à la théorie de l'EXAFS	92
3.3.2.2	L'EXAFS appliqué aux nanoparticules	94
3.3.3	Dispositif expérimental	95
3.3.3.1	Généralités	95
3.3.3.2	Dispositif de recuit <i>in situ</i>	97
3.3.4	Traitement des données	98
3.3.5	Résultats	102
3.3.5.1	Seuil du fer	102
3.3.5.2	Seuil du platine	107
<b>3.4</b>	<b>Conclusions sur l'étude structurale</b>	<b>111</b>
	<b><i>Chapitre 4 Résonance ferromagnétique</i></b>	<b><i>113</i></b>
<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>115</b>
<b>4.2</b>	<b>Principe de la résonance Ferromagnétique</b>	<b>116</b>
4.2.1	Théorie de la résonance magnétique	116
4.2.2	Description du dispositif expérimental.	118
4.2.3	Résonance ferromagnétique	120
4.2.4	Relaxation et résonance ferromagnétique	121
4.2.5	Le cas d'un ensemble de nanoparticules ferromagnétiques	124
4.2.5.1	Influence de la distribution sur la raie de résonance :	124
4.2.5.2	Influence de la température sur les raies de résonance	125
<b>4.3</b>	<b>Calcul numérique</b>	<b>127</b>
4.3.1	Principe du calcul	127
4.3.2	Résultats du calcul numérique sur l'évolution des raies de résonances	129
<b>4.4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>132</b>
4.4.1	Échantillons	132
4.4.2	Résonance ferromagnétique <i>in situ</i> de nanoparticules de FePd	132
4.4.2.1	Évolution de l'intensité en fonction de la température	135
4.4.2.2	Évolution de la largeur de raie en fonction de la température.	137
4.4.2.3	Détermination de la température de Curie.	141
4.4.2.4	Conclusion	144
4.4.2.5	Comparaison entre le FePd et le FePt	144
4.4.3	Mesure d'une structure Cœur coquille : Pd + oxyde de fer	146
4.4.3.1	Présentation des résultats	146
4.4.3.2	Calcul numérique	148
4.4.3.3	Effet du changement de fréquence sur les caractéristiques de la raie de résonance	149
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>151</b>
	<b><i>Conclusion générale</i></b>	<b><i>153</i></b>
	<b><i>Bibliographie</i></b>	<b><i>157</i></b>

# **Introduction générale**





La plupart des propriétés macroscopiques de la matière, comme le magnétisme, la couleur ou encore la conductivité, sont la conséquence d'interactions entre une infinité d'atomes ( $\approx 10^{23}/\text{cm}^3$ ). Lorsque l'on diminue la taille d'un objet, on modifie généralement ses propriétés. Étudier les nanoparticules, c'est se placer entre deux mondes, l'un macroscopique, l'autre microscopique, dans l'espoir de découvrir de nouvelles propriétés.

De nombreux chercheurs à travers le monde étudient l'évolution des propriétés physiques quand la taille des objets diminue jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres. Dans le cas des particules magnétiques, une telle étude présente, en plus d'un intérêt fondamental, un intérêt technologique important pour le développement du stockage de données<sup>1</sup>, et de l'électronique de spin<sup>2</sup>, pour ne citer que ces deux applications. Chaque particule, porteuse d'un moment magnétique  $\mathbf{M}$ , est utilisée pour stocker un bit d'information (par exemple « 0 » pour  $\mathbf{M}$  orienté vers le haut, « 1 » pour  $\mathbf{M}$  orienté vers le bas). Des nanoparticules d'alliages bimétalliques, entre du fer ou du cobalt et un élément de la colonne du platine dans le tableau de Mendeleïev, sont actuellement très étudiées comme support de données pour les disques durs. La caractéristique principale de ces alliages (par exemple FePt) est de présenter une constante d'anisotropie magnéto-cristalline,  $K_1$ , très élevée lorsque les atomes sont ordonnés dans une phase tétragonale. Ainsi la température de blocage de l'aimantation de nanoparticules de tels alliages,  $T_B$ , étant proportionnelle à  $K_1$ , devrait être également élevée.  $T_B$  est une grandeur déterminante pour le stockage magnétique car pour des températures supérieures à  $T_B$ , l'aimantation fluctue rapidement dans le temps et il n'est donc plus possible de stocker de l'information. Or  $T_B$  est également proportionnelle au volume magnétique de la particule, ce qui signifie que plus la taille de la particule est faible, plus  $K_1$  doit être élevé pour maintenir la stabilité des moments à la température de fonctionnement des disques durs. Pour maximiser la densité de stockage, il faut donc diminuer la taille des domaines et augmenter l'anisotropie magnétique.

Le raisonnement précédent repose en fait sur des concepts macroscopiques. Pour des nanoparticules, il faut tenir compte de la contribution de surface dans l'anisotropie magnétique, et de la stabilité intrinsèque du moment magnétique et de son anisotropie. Les deux diminuent lorsque la température augmente, pour s'annuler au voisinage de la température de Curie,  $T_c$ . La transition ferromagnétique-paramagnétique à  $T = T_c$  dépend-elle des caractéristiques des nanoparticules ? Les données de la littérature sur ces points restent encore rares, notamment sur la variation de  $T_c$  en fonction de la taille et des caractéristiques structurales des nanoparticules. Il est vrai que l'étude des propriétés magnétiques d'objets nanométriques est délicate à plus d'un titre. Il est pratiquement impossible de mesurer les propriétés d'une nanoparticule unique, aussi la majorité des travaux expérimentaux se font sur des assemblées macroscopiques dont on mesure les caractéristiques moyennes. Il est donc

important de maîtriser la synthèse des nanoparticules pour travailler sur des ensembles homogènes. Un aperçu de la littérature montre qu'il existe autant de types de nanoparticules de FePt qu'il y a de chercheurs pour les synthétiser.

Un certain nombre de problèmes ont été mis à jour par les nombreux travaux sur le sujet. On a constaté par exemple que les nanoparticules à base de fer s'oxydent en surface : quelle est l'influence de cette couche d'oxyde sur les propriétés magnétiques ? La phase tétragonale fortement anisotrope est obtenue par recuit des nanoparticules au-delà d'une température de mise en ordre. Comment cette température varie-t-elle avec la taille et la composition des nanoparticules ?

L'objectif de cette thèse était de mesurer les propriétés magnétiques de nanoparticules d'alliages bimétalliques à base de fer sur une large gamme de température, de façon à déterminer la température de blocage et la température de Curie, ceci pour différents alliages et diamètres de nanoparticules, et de mettre en évidence les effets dus aux changements de phase sur l'anisotropie magnétique. Une première partie du travail a été consacrée à la synthèse d'un ensemble homogène de nanoparticules d'alliage bimétallique à base de fer, comme FePt et FePd. Nous avons testé plusieurs méthodes de synthèse, par voie physique et chimique. Une méthode chimique par micelles inverses s'est avérée la mieux adaptée pour notre étude. La structure des nanoparticules a été caractérisée par microscopie électronique en transmission, et diffraction des rayons X. Des mesures d'absorption des rayons X sur synchrotron ont fourni des informations sur l'ordre local<sup>3</sup>. Pour mesurer les propriétés magnétiques, nous avons utilisé principalement la technique de résonance ferromagnétique<sup>4,5</sup>, dans une gamme de température allant de 10 à plus de 1000 K. Nous avons en outre effectué des simulations numériques des spectres de résonance pour interpréter nos résultats expérimentaux.

# **Chapitre I**

## **Le magnétisme des nanoparticules**



## **1.1 Introduction**

### **1.1.1 Problématique**

C'est un fait, la matière peut produire un champ magnétique et répondre à la présence d'un champ magnétique. Longtemps un tel phénomène fut inexplicable car derrière le magnétisme se cache toute une kyrielle d'interactions de nature et d'origine différente. Ce fut uniquement avec le développement d'un modèle microscopique de la matière et l'introduction de la mécanique quantique que l'on a pu décrire correctement les propriétés magnétiques des matériaux. Cependant, il n'est pas encore possible aujourd'hui d'expliquer complètement les propriétés magnétiques de la matière. Il existe en effet plusieurs phénomènes qui restent mal compris, comme l'évolution de l'aimantation en fonction de la température, le processus d'apparition d'une température critique, ou encore la relaxation due à une excitation ferromagnétique, pour ne citer qu'eux. Ces problèmes viennent essentiellement du fait que les processus mis en jeu sont issus d'effets collectifs, et ne peuvent donc se résoudre qu'en prenant en compte la totalité du matériau, le fameux problème à N corps, qui reste hors de portée des calculateurs les plus performants. Or, si le nombre d'atomes venait à diminuer dans un objet donné, l'effet collectif en serait nécessairement modifié. Une surface, un nanofil, ou une nanoparticules sont autant de moyen de limiter la quantité d'atomes, selon une, deux ou trois dimensions. Ainsi on s'attend à avoir de fortes modifications des propriétés magnétiques pour de tels objets.

On peut alors se poser cette question : Comment la taille influence-t-elle les propriétés magnétiques ?

Pour y répondre, nous allons dans un premier temps introduire succinctement les bases du magnétisme de la matière, dans un souci de clarté de notation pour la suite, et pour mettre clairement en relief l'influence de la taille sur les propriétés magnétiques, qui constituera la deuxième partie de ce chapitre. Du fait de la nature de notre étude, nous nous attarderons sur l'influence de la température sur les propriétés magnétiques, et notamment la température critique de Curie.

### **1.1.2 L'origine du magnétisme**

Une charge électrique en mouvement engendre un champ électromagnétique, c'est-à-dire une grandeur physique capable d'exercer une force sur d'autres charges électriques. Si la trajectoire de la charge peut être considérée comme une boucle fermée, on peut alors lui

associer un moment magnétique qui est proportionnel au moment cinétique de la charge à un facteur gyromagnétique  $\gamma_0$  près :

$$\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{L} \text{ et } \gamma_0 = \frac{q}{2m} \quad (1-1) \text{ et } (1-2)$$

Où  $\vec{\mu}$  est le moment magnétique (en A.m<sup>2</sup>),  $q$  est la valeur de la charge en mouvement (en C),  $m$  sa masse (en kg) et  $\vec{L}$  est le moment cinétique de la charge électrique (en J.s<sup>-1</sup>). Cette relation de proportionnalité reste vraie en mécanique quantique, même si le rapport gyromagnétique varie d'un système quantique à un autre. D'ailleurs, les constituants élémentaires de la matière possèdent tous une propriété intrinsèque qui est d'avoir un moment cinétique de spin  $\vec{S}$ . Ce moment cinétique de spin est lui aussi à l'origine d'un moment magnétique, le moment magnétique de spin. Ces deux moments se couplent pour former un moment angulaire total  $\vec{J}$ .

Dans la matière, le noyau ainsi que les électrons sont des charges électriques, et possèdent un spin. Mais comme le proton est environ 2000 fois plus lourd que l'électron, il en résulte que le moment magnétique nucléaire est inférieur au moment magnétique porté par les électrons d'environ trois ordres de grandeur. À un facteur gyromagnétique  $\gamma$  près, les moments magnétiques présents dans un matériau sont donc essentiellement dus aux électrons et le moment magnétique nucléaire peut être considéré comme une faible perturbation du système, qui apparaît dans le traitement de la résolution de la structure hyperfine des niveaux d'énergie. Dans le cas d'électrons localisés, on parlera de moment magnétique porté par un atome ou une molécule. Lorsque les électrons sont délocalisés dans des bandes d'énergie, on parlera de moment magnétique par électron, ou par trou dans le cas d'un semi-conducteur.

On appelle aimantation  $\vec{M}$  (en A.m<sup>-1</sup>) la résultante de tous les moments magnétiques  $\vec{\mu}_i$  présents par unité de volume  $V$  (en m<sup>3</sup>) dans le matériau.

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1-3)$$

Au bout du compte, si l'on veut connaître les propriétés magnétiques d'un matériau, il suffit de savoir comment sont ordonnés les électrons à l'intérieur de celui-ci afin de connaître le moment magnétique que chacun porte, puis de regarder les interactions des moments entre eux afin de savoir comment ceux-ci s'agencent. Cela revient en théorie à prendre en compte l'Hamiltonien du système et d'en déduire les niveaux d'énergie ainsi que leur densité électronique. Dans le cas d'ions magnétiques isolés, cette évaluation est assez simple car il suffit de connaître l'état d'un ion. Cependant elle peut devenir très difficile dans des solides plus complexes tels que les métaux.

L'influence d'un champ magnétique  $\vec{B}$  (en Tesla) extérieur sur un matériau peut être mesurée grâce au tenseur de susceptibilité magnétique  $\chi$  :

$$\vec{M} = \frac{1}{\mu_0} \chi \vec{B} \quad (1-4)$$

Associé au champ magnétique  $\vec{B}$ , on peut définir le vecteur  $\vec{H}$  :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1-5)$$

$\mu$  est le tenseur de perméabilité magnétique,  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide, égale à  $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N.A}^{-2}$ .

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents comportements magnétiques qu'il est possible de rencontrer.

### **1.1.3 Diamagnétisme : propriété intrinsèque des atomes**

Le diamagnétisme caractérise l'apparition d'une aimantation dont la direction s'oppose au champ magnétique appliqué. Il est une conséquence de la loi de Lenz, c'est-à-dire que si l'on considère une boucle de courant plongée dans un champ magnétique, un changement du champ magnétique la traversant induit un courant générant un champ magnétique s'opposant au champ appliqué. De la même manière, les électrons possédant un moment cinétique vont voir leur état se modifier pour s'opposer au changement de champ magnétique appliqué. C'est une propriété qui ne dépend pas de la température en première approximation (*Figure 1-1*).

Puisque la matière est composée d'atomes, eux-mêmes composés d'électrons possédant un moment cinétique, cette propriété est intrinsèque à la matière. On montre

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1-6)$$

où  $m$  est la masse de l'électron (en kg),  $e$  sa charge (en C),  $Z$  le nombre d'électrons,  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume (en  $\text{m}^{-3}$ ),  $r$  la distance des électrons au noyau (en m) et  $\mu_0$  la perméabilité du vide.

L'ordre de grandeur de la susceptibilité diamagnétique est de  $10^{-6}$ , ce qui est très faible si l'on sait que dans certains matériaux, cette susceptibilité peut monter à  $10^6$ .



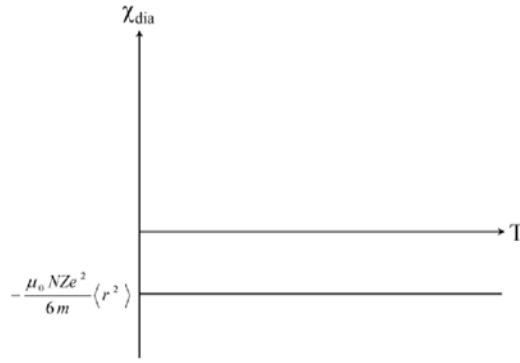


Figure 1-1. Susceptibilité diamagnétique en fonction de la température

#### 1.1.4 Paramagnétisme : moments atomiques sans interactions

Le paramagnétisme est la propriété que possède un matériau de générer en présence d'un champ magnétique  $\vec{B}$ , une aimantation  $\vec{M}$  de même direction et sens que  $\vec{B}$ , et de norme proportionnelle à l'intensité du champ. La susceptibilité paramagnétique est donc positive. Cette propriété est observée dans le cas d'un ensemble d'atomes ou de molécules, possédant des moments magnétiques qui sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Un champ magnétique appliqué tend à orienter les moments magnétiques atomiques dans le sens du champ.

Soit  $\vec{J}$  le moment cinétique total de l'atome considéré, résultante des moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons.  $\vec{J}$  est obtenu par les règles de Hund par exemple<sup>6</sup>. On sait qu'on peut lui associer un moment magnétique  $\vec{\mu} = -g_J \mu_B \vec{J}$  où  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  est le magnéton de Bohr, et  $g_J$  est le facteur de Landé déterminé à l'aide du théorème de Wigner-Eckart<sup>7</sup>.

Lors de l'application d'un champ magnétique, l'effet Zeeman lève la dégénérescence sur le nombre quantique magnétique, et les niveaux d'énergie électroniques dégénérés se voient séparés :

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = m_J g_J \mu_B B \quad (1-7)$$

$\Delta E$  est la différence d'énergie entre les niveaux de spin opposés,  $m_j$  la projection du moment angulaire total sur l'axe z et  $B_0$  le module du champ magnétique appliqué. Les niveaux d'énergie ainsi différenciés forment deux bandes d'énergie qui sont peuplées par les électrons en suivant la statistique de Fermi-Dirac. Du fait de la différence du nombre d'électrons présents entre ces deux bandes, il y a apparition d'une aimantation. Le calcul donne pour un ensemble d'atomes de moment angulaire total  $\vec{J}$  une aimantation qui suit les fonctions de Brillouin :

$$M = \frac{N}{V} gJ\mu_B B_J \left( \frac{g\mu_B JB}{k_B T} \right) \text{ et } B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (1-8) \text{ et } (1-9)$$

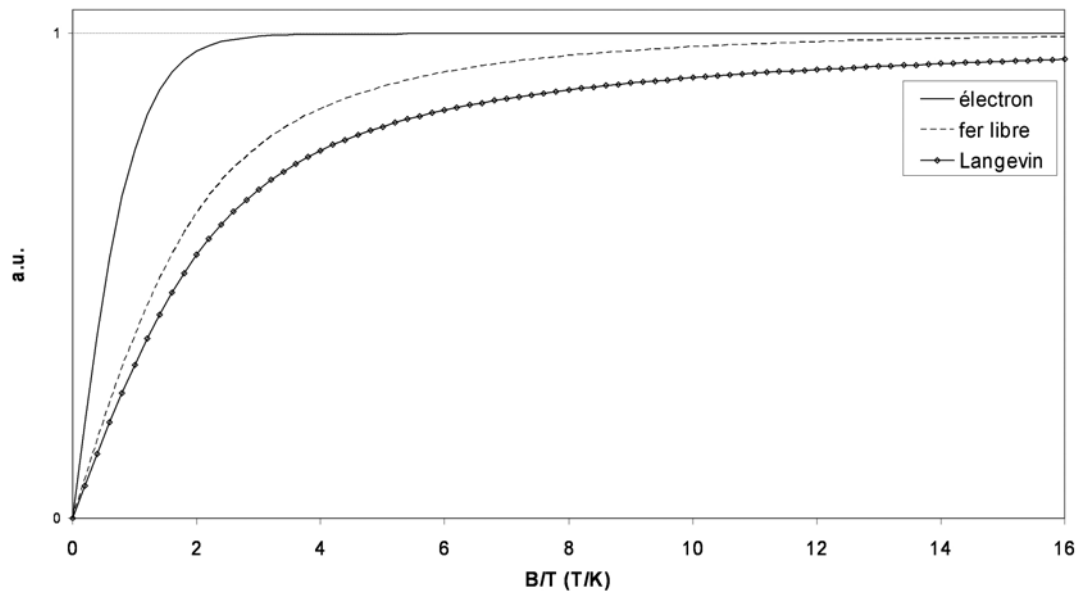


Figure 1-2. Calcul par la fonction de Brillouin du moment magnétique (normalisé) en fonction de  $B/T$  pour un électron libre, un atome de fer isolé et un moment cinétique infini (Langevin)

Si l'on fait tendre le moment cinétique total vers l'infini, ce qui revient à considérer que l'on traite un système classique. En effet, le moment magnétique  $\vec{\mu}$  peut avoir une infinité de valeurs, il n'est plus quantifié. On trouve alors que la fonction  $B_\infty(x)$  tend vers la fonction de Langevin, donnée dans le cadre classique par l'application de la statistique de Boltzmann sur un ensemble de moments magnétiques.

$$M(x) = \mu \left( \coth(x) - \frac{1}{x} \right) \text{ et } x = \frac{\mu B}{k_B T} \quad (1-10) \text{ et } (1-11)$$

Pour rappel, la fonction de Langevin est obtenue par l'évaluation de la valeur moyenne du cosinus de l'angle que forme l'aimantation avec le champ magnétique appliqué :

$$\langle \cos \theta \rangle = L(x) \quad (1-12)$$

On utilise notamment cette fonction pour calculer l'aimantation moyenne d'un ensemble de nanoparticules porteuses d'un moment  $\mu = MV$  (cf paragraphe 1.3.1)

Le régime paramagnétique est important dans le sens où il apparaît clairement que l'augmentation de la température diminue l'aimantation, c'est-à-dire que l'agitation thermique des atomes et des molécules contrarie l'orientation des moments magnétiques subissant un champ magnétique.

Pour des hautes températures, la fonction de Brillouin peut se simplifier en un polynôme d'ordre 1 :

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x + O(x^3) \text{ si } |x| \ll 1 \quad (1-13)$$

En utilisant la relation de la susceptibilité magnétique, on trouve pour celle-ci :

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \quad (1-14)$$

À haute température, ou pour un champ appliqué suffisamment intense, l'évolution de la susceptibilité se fait en fonction de l'inverse de la température. C'est la loi de Curie.

### 1.1.5 L'ordre magnétique spontané : Le ferromagnétisme et sa famille

Par ordre magnétique spontané, on entend que les moments magnétiques microscopiques ont tendance à s'orienter dans un certain sens sans l'intervention d'un champ magnétique extérieur. On distingue plusieurs types d'ordre :

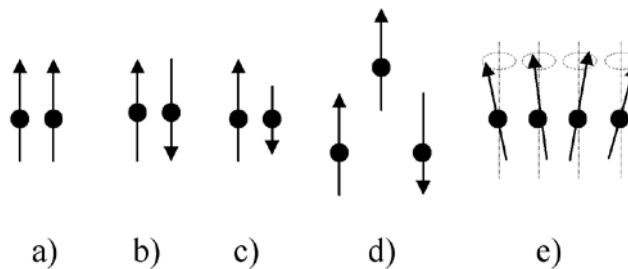


Figure 1-3. Différents agencements des moments magnétiques dans la matière

- a) Le ferromagnétisme, où les moments magnétiques sont orientés dans le même sens
- b) L'antiferromagnétisme, où les moments magnétiques voisins sont orientés en sens opposés
- c) Le ferrimagnétisme qui est un cas particulier de l'antiferromagnétisme, où les moments magnétiques opposés n'ont pas la même norme.
- d) Les systèmes frustrés, ou verres de spin, où il n'est pas possible pour tous les moments magnétique d'être dans une orientation d'énergie minimale.

- e) L'hélimagnétisme, où les moments magnétiques sont désorientés d'un certain angle de proche en proche

## 1.2 Origine du ferromagnétisme

### 1.2.1 Introduction

Lorsqu'on parle d'ordre magnétique, on pourrait penser qu'il s'agit tout simplement d'une orientation de petits aimants les uns par rapport aux autres grâce à l'influence de leurs champs magnétiques respectifs. Cependant, l'énergie dipolaire mise en jeu entre deux moments magnétiques atomiques distant de 2 angströms, de l'ordre de  $10^{-4}$  eV, est trop faible pour être compatible avec un ordre ferromagnétique à température ambiante, (l'énergie thermique à température ambiante atteint  $\sim 2,6 \cdot 10^{-2}$  eV). En fait, il faut introduire une autre interaction afin d'expliquer le fait que les moments magnétiques puissent s'orienter les uns par rapport aux autres.

### 1.2.2 Le couplage d'échange

#### 1.2.2.1 Généralités

Dans une structure ferromagnétique, tous les moments microscopiques s'orientent dans la même direction et dans le même sens. Afin de rendre compte d'un tel phénomène, et expliquer que son intensité est forte à l'échelle microscopique mais nulle à l'échelle macroscopique, Weiss a le premier introduit une interaction à courte portée mais intense, qu'il a nommé champ moléculaire<sup>8</sup>. Heisenberg a formalisé cette interaction en introduisant un couplage entre deux spins de deux atomes voisins :

$$\varepsilon = -J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1-15)$$

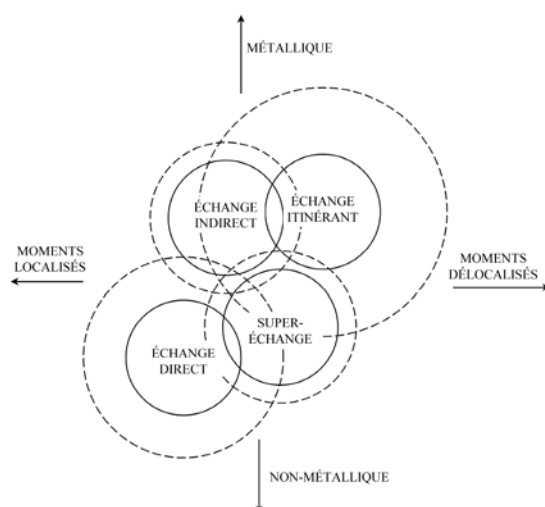
$\varepsilon$  est l'énergie d'échange,  $J_{ij}$  est la constante d'échange entre deux atomes  $i$  et  $j$ , et dépend de l'orientation de  $i$  par rapport à  $j$  et de la distance entre  $i$  et  $j$ , et  $\vec{S}_i$  est le moment cinétique de spin de l'atome  $i$ . Selon que  $J_{ij}$  soit positif ou négatif, le minimum d'énergie est atteint si les deux moments magnétiques sont orientés parallèlement ou antiparallèlement, donnant ainsi naissance à une phase ferromagnétique ou antiferromagnétique, voire ferrimagnétique.

Cette interaction découle du fait que les électrons sont des fermions, ce qui implique que deux électrons de même état quantique ne peuvent être au même endroit au même instant. De ce fait, deux électrons possédant le même spin et même moment orbital, c'est-à-dire la même énergie, ne peuvent pas être au même endroit. Leur interaction électrostatique est donc nécessairement moins importante que celle de deux électrons appartenant au même niveau

d'énergie mais ayant un spin différent, et pouvant de ce fait être beaucoup plus proches. Afin de limiter le gain en énergie qu'engendre le principe d'exclusion de Pauli, les électrons auront tendance à renverser leur spin. Cette interaction est à prendre en compte dans l'établissement du moment cinétique total. L'interaction d'échange se produit s'il y a un chevauchement des orbitales électroniques voisines, c'est-à-dire si deux électrons appartenant à des atomes différents peuvent se trouver au même endroit en même temps. Si tel n'est pas le cas, alors les électrons ne peuvent pas se coupler.

#### 1.2.2.2 Les différentes interactions d'échange

Selon Herring<sup>9</sup>, il est possible de distinguer 4 types d'échange (*Figure 1-3*) : L'interaction d'échange des électrons itinérants, l'échange indirect, l'échange direct et le super échange.



*Figure 1-3. Les différents types d'échange en fonction de la nature des interactions électroniques interatomiques et du caractère plus ou moins délocalisé des électrons*

L'**échange** est **direct** si les atomes interagissent faiblement entre eux, si les électrons sont localisés autour des atomes. Il dépend beaucoup des distances interatomiques et des angles des liaisons atomiques. Le **superéchange** apparaît lorsque l'échange se fait par le biais d'un atome sur lequel se produit le couplage d'échange, et qui est généralement un atome d'oxygène. Chaque atome magnétique polarise les électrons de l'oxygène, où se réalise le couplage d'échange. Cette interaction dépend aussi fortement des distances interatomiques et des angles. L'**échange indirect** se produit lorsque les couches internes atomiques ne sont pas complètement remplies comme dans le cas des éléments de transition. Ces électrons des couches internes se retrouvent partiellement délocalisés dans la bande de conduction, et sont donc partiellement polarisés par les règles de sélection internes aux atomes, et se couplent dans le continuum électronique. L'**échange des électrons itinérants** se produit pour un gaz de Fermi, c'est-à-dire des électrons présents dans un cristal d'ions positifs. Tout ou partie des électrons de la bande de conduction se polarisent. Que ce soit pour l'échange indirect ou

itinérant, l'influence de la géométrie est minime, et même nulle dans le cas d'un gaz de Fermi d'électrons sans interaction avec le milieu.

### 1.2.2.3 Le critère de Stoner

L'hamiltonien d'Heisenberg ne prend en considération que le recouvrement d'électrons localisés, ce qui n'est pas le cas d'un échange indirect ou itinérant. Il est nécessaire de considérer que les électrons sont délocalisés dans l'Hamiltonien, ce qu'a fait Hubbard<sup>10</sup>. Sans rentrer dans les détails des calculs relatifs à la théorie du magnétisme itinérant, nous pouvons noter que le ferromagnétisme apparaît dans des métaux où il existe une différence de population entre les électrons de spins différents diminuant ainsi l'énergie du système. Cependant, le fait de faire basculer une partie de la population des spins dans la bande de spin opposé a un coût en énergie cinétique comme l'illustre la *Figure 1-4*.

Ces deux phénomènes opposés sont comparés grâce au critère de Stoner :

$$N(\varepsilon_F)I > 1 \quad (1-16)$$

où  $N(\varepsilon_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi, et  $I$  est une constante traduisant la différence d'énergie entre la répulsion de deux électrons de même spin et de deux spins différents. Ainsi, pour qu'un matériau soit ferromagnétique, il faut que la densité d'états au niveau de Fermi soit grande, afin que l'inégalité soit supérieure à 1. Dans le cas des éléments de la bande 3d, puisque l'interaction entre deux électrons de conduction se produit sur un site localisé sur un atome, la constante de Stoner peut être évaluée comme l'énergie  $U$  gagnée par le passage d'une paire de spins antiparallèles à une paire de spins parallèles sur ce site.  $U$  est d'environ 5 eV. On a alors :

$$N(\varepsilon_F)U > 1 \quad (1-17)$$

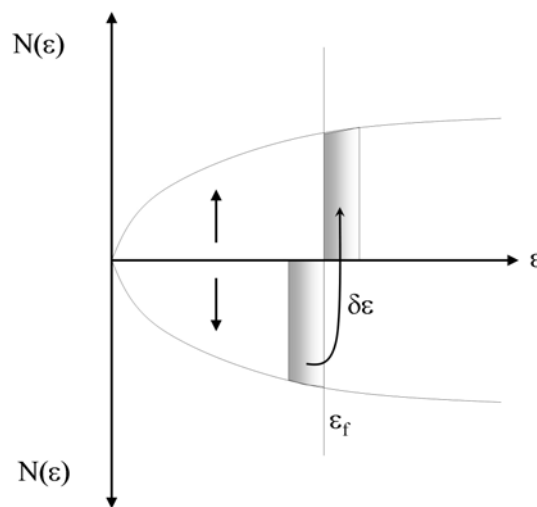


Figure 1-4. Déplacement d'une quantité d'électrons de conduction depuis la bande de spin bas vers la bande de spin haut, en vue de minimiser l'énergie d'échange au prix de l'énergie cinétique

### **1.2.3 L'anisotropie magnétocristalline : du champ cristallin au couplage spin-orbite**

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que le fait qu'un matériau ferromagnétique présente une aimantation spontanée. Or il se trouve que cette aimantation n'est jamais orientée aléatoirement dans le matériau, mais selon un ou plusieurs axes cristallins qui sont appelés les axes de facile aimantation. Un tel phénomène est appelé anisotropie magnétocristalline. Ici encore l'origine est microscopique, et elle vient du couplage entre le réseau cristallin et les moments magnétiques.

Contrairement à un atome libre, un atome lié à d'autres atomes dans un matériau voit l'énergie de ses orbitales électroniques modifiée par la présence des atomes voisins. En effet, du fait des liaisons chimiques présentes, la charge électrostatique des atomes n'est pas nulle, ce qui produit un champ électrostatique que l'on appelle le champ cristallin. Par ailleurs, le moment magnétique orbital est couplé au moment magnétique de spin. Ainsi l'orientation des moments magnétiques de spin dépend de l'orientation du moment cinétique orbital. Du fait de l'orientation des orbitales par le champ cristallin et de leur peuplement partiel, l'énergie nécessaire à l'orientation du moment magnétique de l'atome ne sera pas équivalente dans toutes les directions de l'espace, mais subira l'anisotropie due au champ cristallin. Cette anisotropie se ressent aussi sur le module du moment magnétique, pour les mêmes raisons. L'aimantation au sein d'un cristal aura donc tendance à s'orienter préférentiellement selon certains axes qui sont les axes de facile aimantation.

Selon que les matériaux magnétiques sont constitués d'éléments de transition 3d ou de terres rares 4f, l'énergie du champ cristallin est respectivement bien plus importante ou bien plus faible que le couplage spin-orbite. Ainsi on traitera d'abord l'une puis l'autre des perturbations pour évaluer les niveaux d'énergie perturbés. Pour les éléments de transition 3d, l'anisotropie magnétocristalline force l'orientation des moments cinétiques  $\vec{L}$ . Les moments cinétiques de spin  $\vec{S}$  sont faiblement couplés aux moments  $\vec{L}$ , ce qui fait que l'anisotropie magnétocristalline n'est pas très importante. Par ailleurs, dans le cas d'éléments 3d à symétrie cubique, le calcul montre souvent que le moment magnétique orbital doit être proche de 0. Le moment magnétique total est alors composé presque essentiellement du moment magnétique de spin. Ce phénomène s'appelle l'extinction du moment orbital, et explique notamment que le fer pur en phase alpha a une très faible anisotropie magnétocristalline. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est donnée par un développement en série selon des coordonnées angulaires relatives à chaque symétrie :

$$E_{Cubique} = K_1 (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (1-18) \text{ et } (1-19)$$

$$E_{Axial} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos \theta + \dots$$

Les  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs, cosinus des angles formés entre les axes cubiques et la direction du moment magnétique,  $\theta$  est l'angle entre l'axe de symétrie principal et l'aimantation, les constantes d'anisotropie magnétocristalline  $K_i$  sont en  $\text{J.m}^{-3}$ .

En général, l'énergie magnétocristalline n'est que de quelques  $\mu\text{eV/atome}$ . Il est donc très difficile de mener des calculs *ab initio* afin de retrouver des valeurs d'anisotropie magnétocristalline<sup>6,11,12,13,14</sup>.

## 1.2.4 L'interaction dipolaire : anisotropie de forme

Cette interaction est due à l'interaction magnétostatique à proprement parler. Elle traduit en fait l'influence de tous les autres moments magnétiques sur le moment magnétique auquel on s'intéresse. Contrairement à l'interaction d'échange, elle fait interagir des moments magnétiques à longue distance. La forme de l'échantillon va donc jouer un rôle primordial dans son établissement.

On montre<sup>15</sup> qu'il n'est possible de décrire analytiquement une telle énergie que dans le cas d'objets uniformes et de forme ellipsoïdale. On introduit alors le tenseur démagnétisant  $\vec{\vec{N}}$ , dont les paramètres dépendent des excentricités des ellipsoïdes, de sorte que l'énergie prenne la forme :

$$\varepsilon_{forme} = \frac{1}{2} \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{\vec{N}} \cdot \vec{M} \quad (1-20)$$

Dans le cas d'ellipsoïdes de révolution (*Figure 1-5*), les éléments de matrice du tenseur sont donnés par les formules suivantes :

*Ellipsoïde allongé*

$$N_a = N_b = \frac{m}{2(m^2 - 1)} \left[ m - \frac{1}{2\sqrt{m^2 - 1}} \ln \left( \frac{m + \sqrt{m^2 - 1}}{m - \sqrt{m^2 - 1}} \right) \right] \quad (1-21)$$

$$N_c = \frac{1}{m^2 - 1} \left[ \frac{m}{2\sqrt{m^2 - 1}} \ln \left( \frac{m + \sqrt{m^2 - 1}}{m - \sqrt{m^2 - 1}} \right) - 1 \right] \quad (1-22)$$

*Ellipsoïde aplati*

$$N_a = N_b = \frac{1}{2(m^2 - 1)} \left[ \frac{m^2}{\sqrt{m^2 - 1}} \sin^{-1} \left( \frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} \right) - 1 \right] \quad (1-23)$$



$$N_c = \frac{m^2}{(m^2 - 1)} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{m^2 - 1}} \sin^{-1} \left( \frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} \right) \right] \quad (1-24)$$

$$\text{avec } m = \frac{c}{a} = \frac{c}{b} \quad (1-25)$$

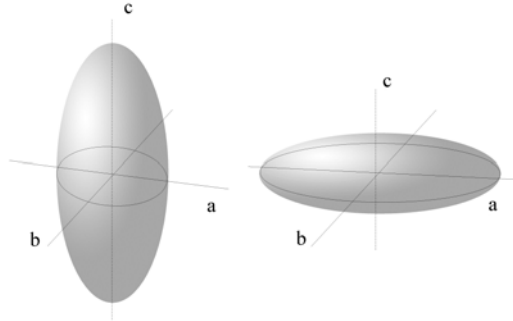


Figure 1-5. Configuration des deux formes possibles pour un ellipsoïde de révolution : forme allongée (à droite) et aplatie (à gauche)  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les demi-axes de l'ellipsoïde.

Par la suite, nous modéliserons la forme des nanoparticules par des ellipsoïdes de révolution.

### 1.2.5 Les magnons ou ondes de spin : excitation d'un réseau de spins

Si l'on change l'orientation d'un spin couplé à ses voisins par l'interaction d'échange, on observe la formation d'ondes, à la manière des ondes qui se forment lorsque qu'une goutte de pluie tombe dans une flaque. De telles ondes sont appelées ondes de spin ou magnons<sup>16</sup>, et leur présence peut perturber l'aimantation globale du système magnétique.

L'énergie d'échange est le terme prépondérant dans l'hamiltonien. Il gouverne les orientations des spins les uns par rapport aux autres, et lui seul suffit à introduire les ondes de spin. On néglige les autres interactions. On appelle l'hamiltonien qui régit l'orientation des spins l'hamiltonien d'Heisenberg.

$$H^{spin} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1-26)$$

Dans le cas d'un réseau périodique, chaque maille va porter un moment magnétique. Si nous appelons  $\vec{R}$  un site du réseau cristallin, il est possible d'écrire l'hamiltonien d'Heisenberg sous cette forme :

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \vec{S}(\vec{R}) \cdot \vec{S}(\vec{R}') J(\vec{R} - \vec{R}') \quad (1-27)$$

On sait que l'état fondamental est l'état pour lequel tous les spins sont alignés. Tous les sites sont dans le même état de spin. Supposons maintenant qu'un site ait un spin renversé. L'état

propre de l'hamiltonien sera une combinaison linéaire des états où seul un site  $\vec{R}$  voit son spin retourné, du fait des règles de commutation. Cet état propre peut s'écrire sous la forme :

$$|\vec{k}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}\rangle \quad \text{avec} \quad \varepsilon(\vec{k}) = 2S \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) \sin^2 \left( \frac{1}{2} \vec{k} \cdot \vec{R} \right) \propto k^2 \quad (1-28) \text{ et } (1-29)$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur d'onde et  $N$  le nombre de sites  $\vec{R}$ . Tout se passe comme si ce site renversé était délocalisé dans tous les sites  $\vec{R}$ , amenant une légère oscillation des spins. Les états propres  $|\vec{k}\rangle$  sont appelés les ondes de spins ou magnons. Chaque onde de spin traduit un renversement délocalisé d'un spin, et diminue donc le moment magnétique total de la valeur d'un moment magnétique de spin.

Les ondes de spins peuvent être considérées en première approximation comme des bosons. Cependant, le principe de superposition des états élémentaires n'est pas rigoureusement respecté, et les magnons ne se comportent plus comme des bosons à haute température.

Bien que le modèle d'Heisenberg ne soit valable que pour des spins localisés, il est possible de montrer que les ondes de spins existent aussi dans les ferromagnétiques itinérants<sup>10</sup>.

## **1.2.6 L'influence de la température sur les grandeurs mises en jeu dans le ferromagnétisme.**

Forts de tous les concepts que nous avons pris soin d'introduire jusqu'à présent, nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés magnétiques avec la température. Cette évolution est encore à l'heure actuelle sujette à des recherches, aussi bien dans des solides macroscopiques que nanométriques. Les processus d'excitation et leur importance respective ne sont pas encore complètement élucidés. L'une des grandes difficultés est qu'il existe une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique qui apparaît à une température critique appelée température de Curie. Cette transition est une transition de phase de second ordre, ce qui signifie qu'il y a une singularité pour toutes les grandeurs physiques à la température critique. Les grandeurs physiques associées au matériau se comportent selon des lois d'échelle<sup>6</sup> :

$$\begin{cases} M(T) \propto (T_c - T)^\beta \Leftrightarrow M(T) \approx \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta = |t|^\beta & \text{si } T < T_c \\ M(T) = 0 & \text{si } T > T_c \end{cases} \quad (1-30) \text{ et } (1-31)$$

Où  $M(T)$  est l'aimantation spontanée du matériau,  $T_c$  est la température de Curie et  $\beta$  est l'exposant critique caractéristique de l'évolution de l'aimantation.

$$C_V(T) \approx |t|^{-\alpha} \quad (1-32)$$

$C_v(T)$  est la chaleur spécifique et  $\alpha$  est l'exposant critique de la chaleur spécifique.

$$\chi(T) \approx |t|^{-\gamma} \quad (1-33)$$

$\chi(T)$  est la susceptibilité magnétique, et  $\gamma$  est son exposant critique.

$$\xi(T) \approx |t|^{-\nu} \quad (1-34)$$

$\xi(T)$  est la longueur de corrélation, c'est-à-dire la distance caractéristique maximale séparant deux moments magnétiques qui ne sont pas indépendants, et  $\nu$  son exposant critique.

On introduit aussi  $g(r)$ , la fonction de corrélation de paire qui donne l'évolution de la corrélation entre deux sites séparés de  $r$  dans le matériau.

$$g(r) \approx \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r^{d-2+\eta}} \text{ pour } r \neq 0 \quad (1-35)$$

$d$  mesure la dimensionnalité du matériau étudié, et  $\eta$  est l'exposant critique associé à la fonction de corrélation.

Tous ces exposants ne sont pas indépendants, les lois d'échelles permettent de formuler des inégalités sur ces coefficients. Cependant, elles ne donnent en aucun cas les valeurs exactes. Il est indispensable de développer un modèle pour évaluer le comportement près de la température critique. En règle générale, les valeurs mesurées expérimentalement se situent dans une fourchette de valeurs :

$$0,33 < \beta < 0,37 \quad \text{et} \quad 1,3 < \gamma < 1,4$$

#### 1.2.6.1 L'évolution de l'aimantation en fonction de la température

Au début de ce chapitre, nous nous sommes attardés sur la difficulté à calculer l'aimantation d'un matériau au zéro absolu étant donné qu'il est nécessaire pour cela de connaître les niveaux d'énergie électronique, ce qui est souvent impossible. Le calcul de l'aimantation ne peut se faire qu'au prix de sévères approximations, diminuant fortement la zone de validité de son évaluation<sup>16</sup>.

Il existe plusieurs modèles permettant de calculer l'évolution du magnétisme d'un ferromagnétique en fonction de la température. Nous discuterons du modèle du champ moyen, le plus simple, qui permet d'embrasser toute la gamme de température. Nous discuterons ensuite du modèle d'Heisenberg qui a le mérite de donner de bons résultats à très basse température, et enfin du modèle d'Ising, très utilisé dans les calculs numériques pour sa facilité de codage.

### 1.2.6.1.1 Modèle du champ moyen

Le modèle du champ moyen introduit par Weiss fut le premier modèle permettant de décrire un comportement ferromagnétique. Il part du principe que l'influence des interactions d'échange entre un atome et ses voisins peut être considérée comme l'effet champ magnétique extérieur.

Reprenons l'expression du hamiltonien de Heisenberg dans un réseau cristallin en considérant cette fois-ci l'interaction Zeeman due à un champ magnétique que subit le système. En s'intéressant à un site particulier  $\vec{R}$  du réseau, il est possible de mettre en évidence l'influence des autres sites :

$$\Delta H = -\vec{S}(\vec{R}) \left( \sum_{\vec{R}' \neq \vec{R}} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}(\vec{R}') + g\mu_B \vec{B} \right) \quad (1-36)$$

Cette formule a la même forme que celle de l'énergie d'un spin plongé dans un champ  $\vec{B}$  effectif :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \frac{1}{g\mu_B} \sum_{\vec{R}'} J(\vec{R} - \vec{R}') \vec{S}(\vec{R}') \quad (1-37)$$

L'approximation du champ moyen à proprement parler réside dans le fait de ne considérer que la valeur moyenne de cet opérateur. Tous les sites ont le même spin étant donné que nous sommes dans un réseau périodique, aussi l'évaluation de la valeur moyenne du spin est aisée :

$$\langle \hat{S}(\vec{R}) \rangle = \frac{V}{N} \frac{\vec{M}}{g\mu_B} \quad (1-38)$$

$V$  est le volume de matière et  $N$  est le nombre de mailles.

Et l'on peut écrire la valeur moyenne de l'opérateur  $\vec{B}_{eff}$  :

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B} + \mu_0 \lambda \vec{M} \quad \text{où} \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2} \quad \text{et} \quad J_0 = \sum_{\vec{R}} J(\vec{R}) \quad (1-39)$$

On se retrouve donc dans le cas paramagnétique, hormis le fait qu'au lieu d'un champ  $\vec{B}$ , on utilise un champ  $\vec{B}_{eff}$ .

$$M = \frac{N}{V} gJ\mu_B B_J \left( \frac{g\mu_B J \|\vec{B}_{eff}\|}{k_B T} \right) = \frac{N}{V} gJ\mu_B B_J \left( \frac{g\mu_B J \|\vec{B} + \mu_0 \lambda \vec{M}\|}{k_B T} \right) = M_0 \left( \frac{\|\vec{B} + \mu_0 \lambda \vec{M}\|}{T} \right) \quad (1-40)$$

Si le champ magnétique appliqué est nul, on a alors la relation auto-cohérente :

$$M = M_0 \left( \frac{\lambda M}{T} \right) \quad \text{ou bien} \quad \begin{cases} M(T) = M_0(x) \\ M(T) = \frac{T}{\lambda} x \end{cases} \quad (1-41, (1-42) \text{ et } (1-43))$$

Les solutions de cette équation peuvent être obtenues graphiquement en faisant se croiser les deux fonctions  $M(T)$ .

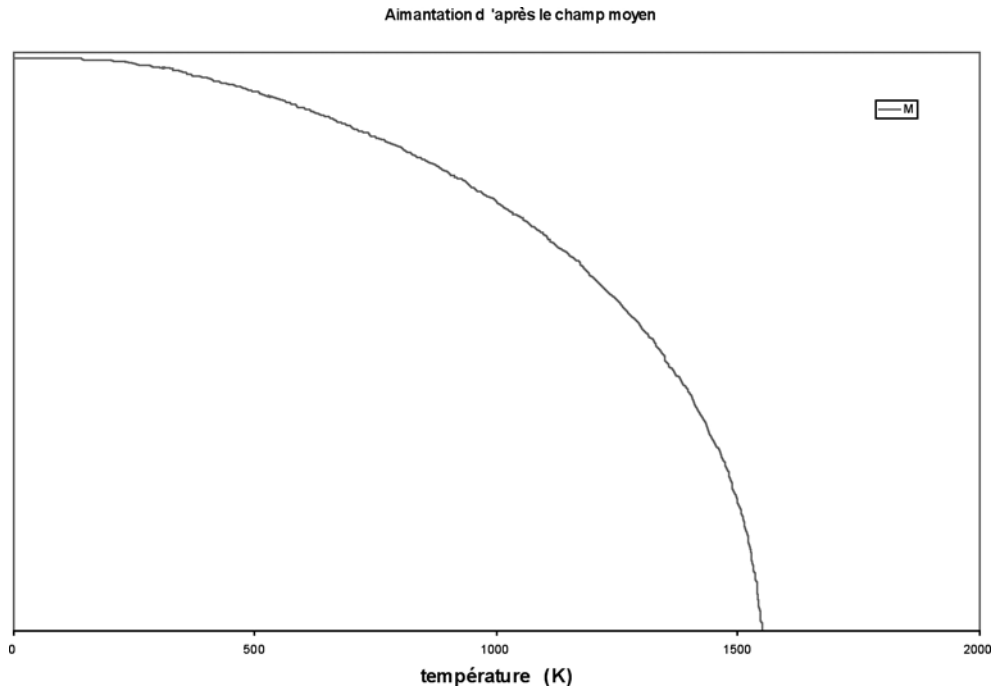


Figure 1-6: Evolution de l'aimantation selon le modèle du champ moyen.

Lorsque  $x$  tend vers 0, c'est-à-dire lorsque l'aimantation tend vers 0, l'égalité (1-43) devient la tangente de l'aimantation. Au voisinage de la température de Curie, on peut donc écrire la susceptibilité magnétique pour un champ appliqué nul sous cette forme :

$$\chi_0 = \left( \frac{\partial M_0}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{M'_0(0)}{T} \quad (1-44)$$

Par comparaison avec la loi de Curie (1-14), on peut donner une valeur théorique de la température de Curie :

$$T_c = \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0 \quad (1-45)$$

On montre que l'évolution de l'aimantation au voisinage de la température de Curie est pilotée par une constante  $\beta = 0,5$ , ce qui est éloigné des valeurs expérimentales. Par ailleurs,  $T_c$  est toujours surévaluée avec un tel modèle, avec une erreur d'environ 50% pour le fer. Tels sont les deux défauts du modèle du champ moyen. L'hypothèse selon laquelle il est possible d'expliquer le comportement de l'aimantation en fonction de la température uniquement grâce à la valeur moyenne de l'interaction d'échange est donc fausse.

#### 1.2.6.1.2 Modèle d'Heisenberg<sup>16</sup>

En reprenant le modèle des ondes de spins, il est possible de remonter à l'évolution de l'aimantation. Pour cela, rappelons que chaque magnon diminue l'aimantation d'un magnéton

de Bohr. Ainsi, connaissant la population des magnons, il devient possible de calculer la diminution de l'aimantation par rapport à l'aimantation à saturation dans l'état fondamental. A basse température, la population des magnons peut être décrite par la statistique de Bose-Einstein.

En considérant les faibles  $\vec{k}$ , à des températures relativement basses, et dans une géométrie à trois dimensions, on montre que:

$$M(T) = M(0) \left( T_C - BT^{\frac{3}{2}} \right) \quad (1-46)$$

C'est la loi de Bloch pour un ferromagnétique d'Heisenberg, c'est-à-dire un ferromagnétique où seule l'énergie d'échange est présente, valable à basse température.

De nombreux calculs numériques<sup>17</sup> grâce à la méthode Monte-Carlo permettent de déterminer la température de Curie, ainsi que l'évolution de l'aimantation à haute température. Le modèle donne notamment pour les coefficients  $\beta$  et  $\gamma$  0,313 et 1,36-1,39, ce qui est assez proche de la réalité.

#### **1.2.6.1.3 Modèle d'Ising<sup>16</sup>**

Le modèle d'Ising est une simplification du modèle d'Heisenberg où toutes les composantes non diagonales du hamiltonien d'Heisenberg sont négligées. Cela revient à ne considérer que deux orientations possibles pour les spins, reliées entre elles par l'interaction d'échange. Cela implique notamment qu'il n'est plus possible de faire intervenir les ondes de spins dans le modèle. Cependant, le fait d'avoir un solide ferromagnétique ne présentant qu'un nombre d'orientation fini de chaque moment magnétique permet de faciliter le calcul. Le modèle d'Ising 3D donne pour  $\beta$  5/16 et pour  $\gamma$  5/4.

#### **1.2.6.1.4 Du modèle au solide réel.**

Les modèles exposés ici présentent tous une faille majeure : il faut déterminer les constantes d'échange entre les différents sites. Or un tel calcul est fastidieux car il nécessite l'évaluation de la densité électronique. De ces modèles, on peut cependant retenir que l'évolution de l'aimantation à basse température est bien comprise par le modèle d'Heisenberg, et que les modèles d'Heisenberg et d'Ising permettent dans une certaine mesure de calculer l'évolution de l'aimantation au voisinage de la température de Curie.

#### **1.2.6.2 La température de Curie**

La température de Curie est la température à laquelle l'énergie de couplage magnétique n'est plus suffisante pour vaincre l'agitation thermique. Les moments magnétiques se désorientent et l'aimantation spontanée devient nulle. Le solide devient paramagnétique et perd son aimantation spontanée. On peut remarquer que l'application d'un champ magnétique très

faible suffit à restaurer un ordre magnétique lorsque le solide est à la température de Curie. Ainsi, la susceptibilité magnétique tend vers l'infini à cette température. Il en va de même pour la chaleur spécifique.

Nous avons vu que le modèle du champ moyen permet d'évaluer la température de Curie, qui est cependant toujours surévaluée. Il est d'autre part compliqué de calculer correctement la température de Curie à partir du modèle d'Heisenberg ou de Ising. Mohn et Wohlfarth<sup>18</sup> ont mis au point une méthode de calcul de la température de Curie, et l'ont appliquée avec succès aux éléments de la couche 3d tels que le fer, le cobalt ou le nickel. Leur modèle s'appuie sur le fait que dans les matériaux métalliques de type 3d, il existe deux types d'excitations élémentaires qui interviennent dans la disparition de l'ordre ferromagnétique avec la température : les excitations de Stoner<sup>19</sup> et les fluctuations des spins<sup>18</sup>. Les excitations de Stoner sont les excitations des électrons dues aux fluctuations thermiques, provoquant la transition d'un état de spin bas à un état de spin haut. Les fluctuations de spins sont quant à elles des mouvements collectifs des spins, comme les ondes de spin. Mohn et Wohlfarth ont montré qu'il était possible d'évaluer la température de Curie à partir de la connaissance de ces deux phénomènes d'excitation grâce à la relation :

$$\left( \frac{T_C}{T_C^S} \right)^2 + \frac{T_C}{T_{SF}} - 1 = 0$$

Avec  $T_C^S$  la température de Curie hypothétique due uniquement aux excitations de Stoner et  $T_{SF}$  la température de Curie hypothétique due uniquement aux fluctuations de spins. Les auteurs expliquent aussi comment obtenir ces températures à partir de la densité d'états électronique et de la constante de Stoner. Quoiqu'il en soit, l'évaluation de ces deux températures nécessite la connaissance de la structure des bandes électroniques du matériau, chose qui reste encore aujourd'hui complexe dans le cas des métaux. On peut citer à titre d'exemple une évaluation de la température de Curie dans un semi-conducteur magnétique, où le calcul des bandes est bien plus simple<sup>20</sup>.

Cependant, un tel modèle n'est pas toujours aussi précis que le laissaient entendre Mohn et Wohlfarth puisqu'il engendre dans le calcul de la température de Curie du CoPt une erreur de température de 1200 K !<sup>21</sup>

### 1.2.6.3 Le cas de l'anisotropie magnétocristalline en fonction de la température

L'anisotropie magnétocristalline tire son origine du couplage spin-orbite. Sa valeur dépend dans une certaine mesure de la valeur de l'aimantation. De même que l'aimantation, la constante d'anisotropie magnétocristalline tend à s'atténuer jusqu'à la température de Curie. Plusieurs travaux<sup>22,23,24</sup> ont montré que la diminution de la constante d'anisotropie était en fait

la conséquence de la désorientation partielle des moments microscopiques par rapport à leur axe de facile aimantation. Plus précisément, la variation de la constante d'anisotropie effective est fonction de la variation en température de l'aimantation à saturation.

$$\frac{K_1(T)}{K_1(0)} = \left[ \frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right]^{\frac{n(n+1)}{2}} \quad (1-47)$$

$K_1(T)$  et  $M_s(T)$  sont la constante d'anisotropie magnétocristalline et l'aimantation à saturation à la température  $T$  (en  $J.m^{-3}$  et en  $A.m^{-1}$ ),  $n$  est une constante dépendante de la géométrie cristalline<sup>22</sup>.

Si l'on considère la valeur moyenne des moments microscopiques dans la formule (1-47), il est possible de décrire l'évolution des constantes d'anisotropie par une combinaison de fonctions de Langevin<sup>25</sup> :

$$\langle K \rangle = K \langle P_n(\cos \theta) \rangle \quad (1-48)$$

$$K_{axial} = K_0 \left[ 1 - \frac{3}{x} L(x) \right] \text{ avec } x = \frac{E_{mag}}{kT} \quad (1-49)$$

$$K_{cubique} = K_0 \left[ 1 - \frac{10}{x} L(x) + \frac{35}{x^2} - \frac{105}{x^3} L(x) \right] \quad (1-50)$$

$L(x)$  est la fonction de Langevin,  $P_n(\cos \theta)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $n$ ,  $\theta$  est l'angle que forme l'aimantation avec la direction d'énergie magnétique minimale, qui est la direction de facile aimantation en l'absence de champ appliqué par exemple.  $E_{mag}$  est l'énergie magnétique du système physique étudié. Pour une symétrie axiale, le polynôme de Legendre est d'ordre 2, et il est d'ordre 4 pour une symétrie cubique. La fonction de Langevin est obtenue pour un polynôme de Legendre d'ordre 1.

### 1.3 Le magnétisme des nanoparticules

Les objets que nous appelons nanoparticules sont plus ou moins sphériques avec un diamètre variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Si de tels objets sont ferromagnétiques, plusieurs effets dus à la taille apparaissent dans leur réponse sous champ. La différence d'énergie libre magnétique entre deux orientations de l'aimantation, qui dépend du volume de la nanoparticule, finit par être comparable, au fur et à mesure que l'on diminue la taille des nanoparticules, à l'énergie thermique au voisinage d'une température dite de blocage ( $T_b$ ). En d'autres termes, les fluctuations thermiques sont suffisamment importantes pour que le système puisse passer spontanément d'une orientation de facile aimantation à une autre. Ce phénomène est appelé le superparamagnétisme<sup>26</sup>. Par ailleurs, on assiste à une augmentation du rapport surface sur volume lorsque la taille diminue. En surface, le nombre



de voisins d'un atome diminue, ce qui modifie sensiblement la structure électronique de la surface. La densité électronique de surface étant différente de celle du volume, le moment magnétique et l'anisotropie magnétocristalline de surface sont différents du volume<sup>27,28</sup>. Le volume de telles particules étant restreint, toutes les grandeurs magnétiques associées aux phénomènes collectifs, telle que la température de Curie, en sont affectées.

### **1.3.1 Le superparamagnétisme**

Le phénomène du superparamagnétisme découle de la dynamique de polarisation des moments magnétiques à l'intérieur d'une nanoparticule. La relaxation thermique de l'aimantation d'une particule est la plupart du temps traitée grâce à la loi d'Arrhenius :

$$t_{rel} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad (1-51)$$

où  $E_B$  (eV) est la barrière d'énergie magnétique à franchir pour passer d'un état à l'autre.  $t_{rel}$  (s) est le temps moyen de relaxation et  $\tau_0$  (s) est le temps de relaxation pour une barrière nulle.  $t_{rel}$  est le temps de demi-vie d'un état de polarisation de l'aimantation. Ce temps est à comparer avec le temps caractéristique de mesure de l'aimantation. Si le temps de relaxation est bien plus grand que le temps de mesure, on peut alors considérer le matériau comme ferromagnétique. Si ce temps est plus court que ce temps de mesure, alors l'aimantation paraîtra nulle, et tout se passera comme si l'on avait affaire à un matériau paramagnétique de spin géant ; c'est le superparamagnétisme. Le temps de relaxation est directement relié aux fluctuations thermiques du matériau. Plus la température est élevée, plus le temps de relaxation est court.

Le superparamagnétisme est un problème majeur dans le stockage de données magnétiques. En effet, afin d'augmenter la quantité de données stockées, la taille des bits magnétiques doit diminuer. Mais en dessous d'une taille critique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline n'est plus assez grande pour empêcher l'effet superparamagnétique d'apparaître à température ambiante. Le temps de relaxation devient comparable au temps caractéristique associé au stockage de données, qui est de l'ordre de 10 ans. Un moyen de lutter contre le superparamagnétisme est d'augmenter l'anisotropie magnétocristalline et par conséquent la température de blocage.

### **1.3.2 Le magnétisme de surface : l'influence d'une structure hétérogène**

L'anisotropie magnétocristalline ainsi que le moment magnétique atomique sont complètement dépendants de la configuration électronique. Or, vu qu'il manque des voisins en surface, l'apparition de l'anisotropie magnétocristalline peut être compromise. Un faible

rapport surface/volume peut par exemple forcer l'orientation des moments magnétiques perpendiculairement à la surface<sup>29,30</sup>. Dans le cas de nanoparticules, le rayon de courbure très petit intervient dans l'apparition de cette anisotropie de surface. Kodama a notamment montré qu'il pouvait apparaître un verre de spin en surface des nanoparticules, du fait d'une anisotropie de surface poussant à orienter les moments magnétiques dans un sens différent de ceux du cœur, diminuant d'autant la contribution à l'aimantation des nanoparticules<sup>28</sup>. Un comportement magnétique désordonné semble être une caractéristique générale de la surface des nanoparticules<sup>31</sup>. Au fur et à mesure que la taille diminue, l'importance de l'anisotropie de surface va augmenter. Cette anisotropie de surface est difficile à évaluer dans le cas de nanoparticules car il est difficile de mesurer les propriétés magnétiques d'une particule unique<sup>32,33</sup>.

### **1.3.3 L'influence de la température sur les propriétés magnétiques des nanoparticules**

La dimensionnalité est d'une importance capitale dans la détermination du comportement de l'aimantation en fonction de la température. En effet, les petites dimensions confinent les ondes de spins, et l'on observe un changement du coefficient de la loi de Bloch<sup>34</sup>. Selon l'étude de Lin<sup>35</sup> l'exposant critique semble toutefois rester de l'ordre de celui d'une structure 3D.

L'évolution de la température critique relative à une transition de phase a fait l'objet de plusieurs études qui reposent pour l'essentiel sur le formalisme introduit par Fisher<sup>36</sup> et Barber<sup>37</sup>. Si l'évolution de la température de Curie a été bien étudiée pour les couches minces<sup>38</sup>, les travaux sur les nanoparticules sont nettement moins nombreux<sup>39</sup>. L'essentiel de la littérature fait état d'une diminution de la température de Curie avec la taille des nanoparticules<sup>38,39,40</sup>. Il existe cependant quelques cas particuliers. Ainsi, on observe une augmentation sensible de la température de Curie dans des solides nanostructurés<sup>41,42</sup>. La température de Curie peut aussi augmenter dans le cas où la réduction de taille entraîne un changement de la phase cristalline<sup>43</sup>, ou encore quand l'existence d'un couplage entre la couche magnétique et le support magnétique se produit<sup>44</sup>.

Des travaux effectués par Fisher<sup>36</sup> sur l'effet d'une taille finie sur les lois d'échelle dont nous avons parlé précédemment aboutissent à une loi du type :

$$\frac{[T_C(d) - T_C(\infty)]}{T_C} = \left( \frac{d}{d_0} \right)^{-\lambda} \quad (1-52)$$

$\lambda$  est un coefficient qui varie entre 1 et 1,59<sup>39</sup>,  $d$  est la taille caractéristique des échantillons, et  $d_0$  est de dimension équivalente à une longueur microscopique caractéristique du matériau,

par exemple son paramètre cristallin. Selon Fisher et Barber, cela vient du fait que la longueur de corrélation spin à spin est limitée par la dimension caractéristique du système étudié<sup>45</sup>.

Si le système possède une taille plus grande que cette longueur de corrélation, alors l'évolution de la température de Curie en fonction de la taille du système suit la loi de puissance, sinon elle suit une loi linéaire.

## **1.4 Le cas des alliages à base de fer de type $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(1-x)}$ ou $\text{Fe}_x\text{Pd}_{(1-x)}$**

### **1.4.1 Introduction**

Les alliages de type  $\text{A}_x\text{B}_{(1-x)}$  avec  $\text{A}=\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ , ou  $\text{Mn}$  et  $\text{B}=\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$  sont des alliages connus pour leurs propriétés magnétiques singulières.  $\text{CoPt}$ ,  $\text{FePt}^1$  ainsi que  $\text{Co}_3\text{Pt}^{21}$ , dans la phase de symétrie quadratique, montrent une anisotropie magnétocristalline très importante, de l'ordre de  $10^6 \text{ J.m}^{-3}$ , faisant de ces matériaux des candidats sérieux pour le stockage de données magnétiques. Des composés tels que  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  ou  $\text{FeNi}$  possèdent un effet invar<sup>46</sup>, c'est-à-dire qu'ils ont un coefficient de dilatation thermique proche de zéro.  $\text{Fe}_3\text{Pd}$  possède des propriétés de mémoire de forme. Le fait que tous ces solides aient une structure similaire signifie que les variations de comportement magnétique ne sont dues qu'aux différences de structures électroniques. Il est donc légitime de penser que la mise en forme en nanoparticules de ces alliages est susceptible d'induire toute une série de modifications de leurs propriétés magnétiques. Le nombre de systèmes est très important, et nous avons décidé de nous concentrer spécifiquement sur deux systèmes donnés : les alliages de type  $\text{FePt}$ ,  $\text{FePd}$ .

La grande difficulté dans l'étude de tels alliages est que les phases présentant des propriétés magnétiques remarquables sont la plupart du temps difficile à obtenir. En effet, de tels alliages proposent différents états métastables qu'il est souvent délicat de contrôler<sup>47,48</sup> (voir *Figure 1-7* et *Figure 1-8*).

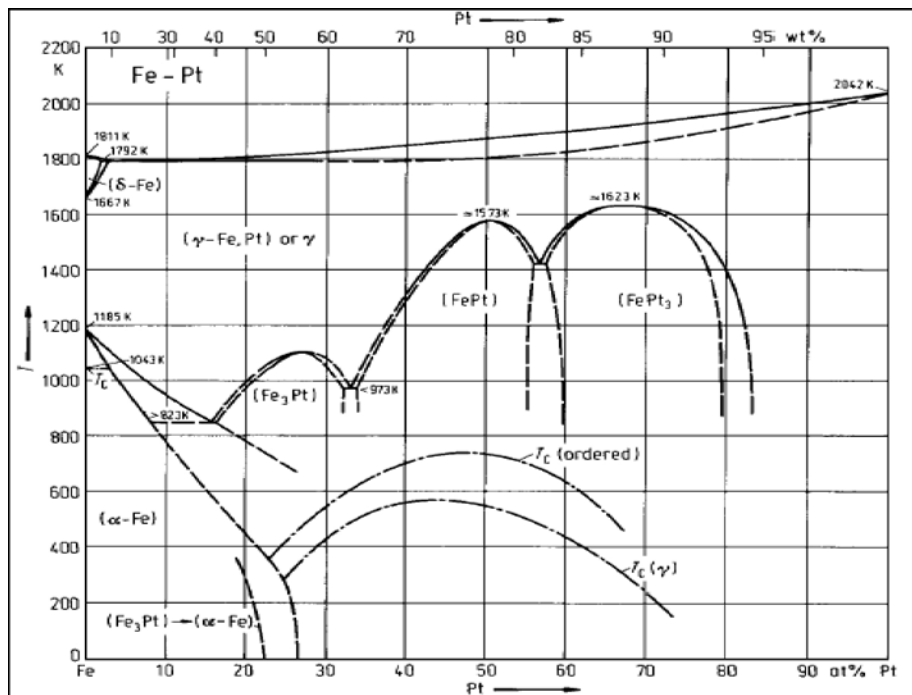


Figure 1-7. Diagramme de phase d'un composé bimétallique fer-platine

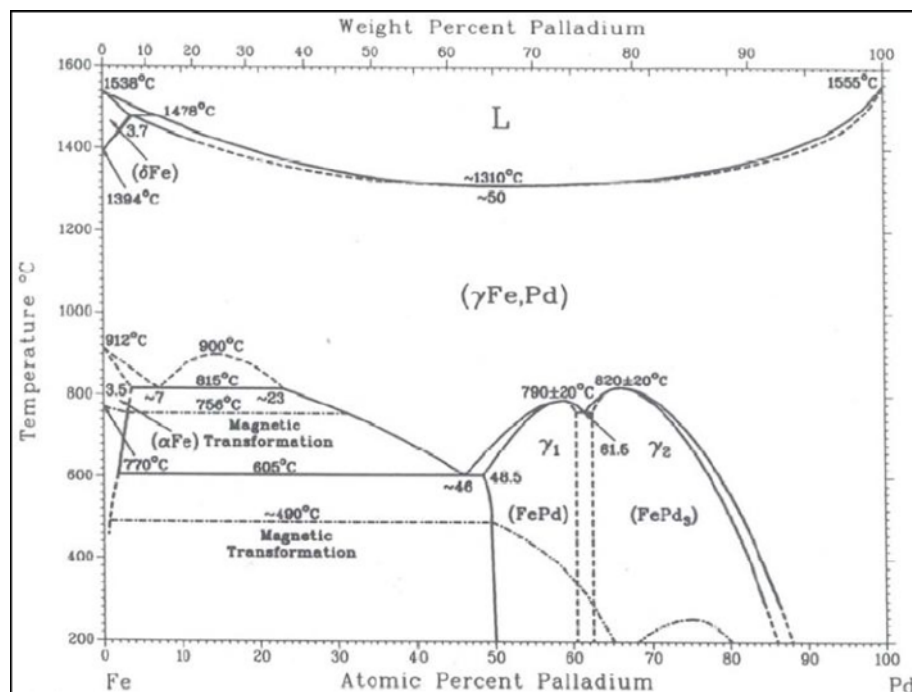


Figure 1-8. Diagramme de phase d'un composé bimétallique fer-palladium

## 1.4.2 Les alliages FePt et FePd

Deux types de phases peuvent exister à température ambiante :

- Une phase cristalline quadratique de type  $L1_0$  qui consiste en une phase quadratique face centrée où s'alternent une couche d'atomes d'un type et une couche d'atomes de l'autre type selon l'axe  $c$ .

- Une phase cristalline cubique de type A1, métastable pour les systèmes FePt et FePd, qui consiste en une maille cubique face centrée de type solution solide, c'est-à-dire que la nature des atomes composant la maille est aléatoire.

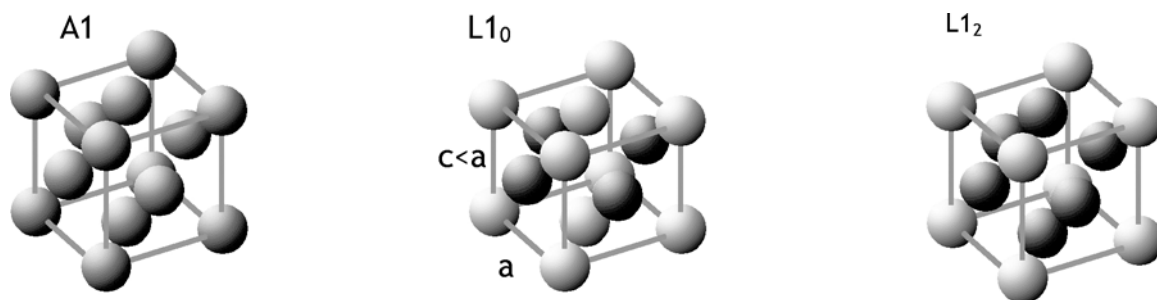


Figure 1-9. Schémas représentant les deux structures cristallines possibles pour des alliages de type AuCu ainsi que la phase  $L1_0$  pour un alliage du type  $AuCu_3$

L'obtention de la phase  $L1_0$  pour des couches minces ou des nanoparticules se fait souvent en deux temps. Une première étape consiste à synthétiser, généralement à basse température, un matériau possédant la composition requise pour former la phase souhaitée. Ce matériau cristallise alors dans la phase A1 qui est métastable. Afin d'obtenir la phase stable  $L1_0$ , on augmente l'énergie cinétique des atomes, le plus souvent par chauffage jusqu'à une température donnée, dépendant notamment de la méthode de synthèse, de la composition, et de la présence d'impuretés à l'intérieur du matériau<sup>49</sup>.

Sur les gammes de concentration en platine ou en palladium par rapport au fer, les paramètres cristallins suivent la loi de Vegard<sup>50,51,52</sup>.

Composition	diametre (nm)	structure	a (Å)	c(Å)	T recuit °C	Tc (K)	ref
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	massif	A1	3,807				53
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	massif	A1	3,849	3,714			53
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	massif	A1				756	54
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	massif	$L1_0$				723	54
Fe <sub>45</sub> Pd <sub>55</sub>	massif	A1				703	54
Fe <sub>45</sub> Pd <sub>55</sub>	massif	$L1_0$				673	54
Fe <sub>40</sub> Pd <sub>60</sub>	massif	A1				623	54
Fe <sub>40</sub> Pd <sub>60</sub>	massif	$L1_0$				593	54
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	massif	$L1_0$	3,852	3,723			55
Fe <sub>54</sub> Pd <sub>46</sub>	massif	$L1_0$	3,80				55
Fe <sub>58</sub> Pd <sub>42</sub>	massif	$L1_2$	3,79				55
Fe <sub>64</sub> Pd <sub>36</sub>	massif	$L1_2$	3,76				55
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	11	A1	3,86		amb		56
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	11?	A1	3,83		550		56
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	11?	A1	3,83		600		56
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	11?	A1	3,81		700		56
Fe <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	11?	A1	3,79		700		56
Fe <sub>21</sub> Pd <sub>79</sub>	massif	A1				721,5	48

Composition	diamètre (nm)	structure	a (Å)	c(Å)	$T_{\text{recuit}}$ (°C)	$T_c$ (K)	ref
Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	massif	L1 <sub>0</sub>	3,861	3,788			57
Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	massif	A1	3,82				58
Fe <sub>45</sub> Pt <sub>55</sub>	3 à 4	L1 <sub>0</sub>			580	728	59
Fe <sub>47</sub> Pt <sub>53</sub>	3 à 4	L1 <sub>0</sub>			580	785	59
Fe <sub>57</sub> Pt <sub>43</sub>	3 à 4	L1 <sub>0</sub>			580	870	59
Fe <sub>61</sub> Pt <sub>39</sub>	3 à 4				580		59
Fe <sub>76</sub> Pt <sub>24</sub>	3 à 4				580		59
Fe <sub>60</sub> Pt <sub>40</sub>	massif	L1 <sub>0</sub>				723	59
Fe <sub>43</sub> Pt <sub>57</sub>	7,5	L1 <sub>0</sub>	3,88	3,80			51
Fe <sub>46</sub> Pt <sub>54</sub>	7,8	L1 <sub>0</sub>	3,88	3,75			51
Fe <sub>47</sub> Pt <sub>53</sub>	7,9	L1 <sub>0</sub>	3,87	3,73			51
Fe <sub>48</sub> Pt <sub>52</sub>	9,6	L1 <sub>0</sub>	3,86	3,73			51
Fe <sub>62</sub> Pt <sub>38</sub>	10,8	L1 <sub>0</sub>	3,84	3,74			51
Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	4	A1	3,90		360		52
Fe <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	4	A1	3,83		450		52

Tableau 1-1. Différentes valeurs de la littérature pour les paramètres cristallins  $a$  et  $c$ , la température de recuit ( $T_{\text{recuit}}$ ) pour obtenir la phase anisotrope L1<sub>0</sub>, et la température de Curie ( $T_c$ ), pour des compositions et des tailles de nanoparticules similaires à celles de notre étude.

La phase L1<sub>0</sub> est une phase très largement étudiée<sup>1,60,61,62,63</sup> pour son anisotropie magnétocristalline très importante, qui est de l'ordre de  $7.10^6 \text{ J.m}^{-3}$  pour l'alliage FePt L1<sub>0</sub> et de  $2,5.10^6 \text{ J.m}^{-3}$  pour l'alliage FePd L1<sub>0</sub>. Que ce soit sous forme de nanoparticules ou de couches minces, ces matériaux sont pressentis comme ceux des nouvelles générations de disques durs.

L'aimantation totale de la phase L1<sub>0</sub> est avant tout dépendante de la teneur en fer par rapport à la quantité de platine, car c'est le fer qui « polarise » le platine. Que ce soit dans la phase A1 ou L1<sub>0</sub>, le nombre de voisins pour l'atome de platine reste le même, et de ce fait, l'aimantation du système varie peu. On estime l'aimantation à  $0,8.10^6 \text{ A.m}^{-1}$  pour le FePt<sup>64</sup> et à  $1,2.10^6 \text{ A.m}^{-1}$  pour le FePd<sup>63</sup>.

La température de Curie pour l'alliage de FePd est de 756 K pour la phase A1 et de 723 K pour la phase L1<sub>0</sub>. Cependant, cette grandeur dépend de la quantité relative de palladium. Ainsi pour une composition Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub> la température de Curie chute à 623 K pour la phase A1 et 593 K pour la phase L1<sub>0</sub><sup>65</sup>. Elle est de 726 K et 721 K pour l'alliage Fe<sub>21</sub>Pd<sub>79</sub><sup>48</sup>.

Pour l'alliage FePt, la température de Curie est de 723 K pour une composition Fe<sub>60</sub>Pt<sub>40</sub><sup>66</sup> en phase L1<sub>0</sub>, et dépend largement de la composition<sup>59</sup>.

Le Tableau 1-1 montre un résumé de quelques valeurs prises dans la littérature concernant les propriétés structurales ainsi que la température de Curie. On peut noter, que ce soit pour le système FePt ou FePd, que les valeurs sont pour le moins hétérogènes. Cette hétérogénéité tire son origine des différentes méthodes de synthèses. On peut aussi noter la forte augmentation de la température de Curie avec la concentration en fer.



## **Chapitre 2**

### **Synthèses**





## 2.1 Introduction

### 2.1.1 Problématique

Nous avons vu au chapitre précédant l'enjeu que représente la compréhension du magnétisme des nanoparticules. Nous allons maintenant nous intéresser aux moyens de fabriquer de telles particules. Les nanoparticules sont obtenues soit par division d'un matériau (par broyage par exemple<sup>67</sup>), soit par croissance à partir de composés précurseurs<sup>1,68</sup>. La difficulté majeure qui apparaît lorsque l'on tente de synthétiser des nanoparticules est qu'il est souvent très délicat de connaître leur composition ainsi que leur structure, et encore plus difficile de contrôler leur morphologie. La synthèse des nanoparticules est une opération complexe, qui nécessite un ajustement assez fin du dispositif expérimental.

Dans notre étude, l'objectif de synthèse est de disposer d'un ensemble de nanoparticules suffisamment important afin de mesurer leurs propriétés magnétiques à l'échelle macroscopique, suffisamment stables chimiquement pour qu'on puisse les mesurer, et suffisamment homogènes pour que l'on sache ce que l'on mesure.

Il existe un grand nombre de techniques possibles pour la synthèse de nanoparticules, que l'on peut grossièrement séparer en deux groupes : les méthodes par voie physique et les méthodes par voie chimique :

- La voie physique repose sur des procédés d'évaporation par chauffage, pulvérisation plasma, bombardement ionique, etc, et que l'on fait se condenser sous forme de nanoparticules, la plupart du temps sur une surface.
- La voie chimique met en jeu des réactions chimiques dans un solvant produisant une précipitation d'une phase solide se constituant sous forme de nanoparticules.

Nous avons eu l'opportunité d'expérimenter trois méthodes différentes de synthèse de nanoparticules. Parmi ces trois méthodes, deux sont issues de la voie physique, la dernière étant une synthèse chimique. Les synthèses par voie physique utilisent comme substrat du silicium, ou de carbone amorphe pour la mesure par microscopie électronique à transmission (MET).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux conditions générales nécessaires à la synthèse de nanoparticules. Nous nous concentrerons ensuite sur les méthodes que nous avons utilisées pour la synthèse physique ainsi que sur les résultats obtenus, puis nous présenterons les résultats obtenus par voie chimique, et la raison pour laquelle nous nous sommes concentrés sur cette synthèse.

## 2.1.2 Généralités

La synthèse de nanoparticules nécessite deux facteurs déterminants : il faut que les conditions thermodynamiques et cinétiques soient favorables à l'apparition d'une phase solide, et il faut que cette phase solide reste sous la forme d'une nanoparticule et ne devienne pas trop grosse.

Le processus d'apparition d'une phase solide se découpe en deux parties<sup>68</sup> :

- Une première partie appelée germination, durant laquelle on peut considérer par exemple que deux atomes dans une phase liquide se collent l'un à l'autre et ne se décollent plus, comme dans un solide, formant alors un germe.
- Une partie appelée croissance, durant laquelle d'autres atomes du milieu environnant viennent s'ajouter au germe formé durant la germination, pour constituer une phase solide. L'art de la synthèse de nanoparticules est donc de contrôler ces deux processus : favoriser une germination importante et une faible croissance afin d'avoir un solide fortement divisé sous forme de nanoparticules.

La germination peut être soit spontanée, soit induite par des sites atomiques préférentiels, comme des défauts atomiques présents sur une surface par exemple. Dans le premier cas nous parlons de germination homogène, dans l'autre de germination hétérogène. Suite à cette germination, il faut que la particule grossisse jusqu'à la taille voulue. Pour cela il existe différents moyens de contrôle.

### 2.1.2.1 Germination homogène.

Que ce soit par précipitation dans une solution ou par condensation d'un gaz, la germination homogène se produit dans un environnement où les atomes qui vont former le germe sont libres de se déplacer. Ce sont les fluctuations locales qui provoquent l'apparition des germes. Cependant, ces mêmes fluctuations peuvent provoquer leur disparition.

### 2.1.2.2 Germination hétérogène

Dans le cas d'une germination hétérogène, les nanoparticules apparaissent sur des sites qui sont une singularité sur la surface de dépôt. Le degré d'adhérence d'une phase solide sur le substrat est le facteur capital qui détermine si l'on va avoir une croissance couche par couche ou au contraire une croissance de type nanoparticules. Il existe trois types de croissance<sup>68</sup> : la croissance par îlots, dite de VOLMER-WEBER, la plus intéressante pour notre étude car elle permet la synthèse de nanoparticules isolées, la croissance d'une couche suivie d'une croissance par îlots, dite STRANSKI-KRASTANOV et enfin la croissance de type couche par couche dite de type FRANK-VAN DER MERWE.

Ces trois types de synthèse peuvent être vus de manière simpliste comme la conséquence du fait qu'il existe une différence d'énergie de liaison entre un atome adsorbé et le substrat et

celle entre deux atomes adsorbés : l'atome qui vient rencontrer la surface peut soit rester sur la surface, soit repartir. S'il est adsorbé, il va diffuser, puis se fixer sur un site de germination. Les sites de germination peuvent être soit des défauts de la surface, soit d'autres atomes adsorbés précédemment sur la surface. Si l'adhérence entre l'atome adsorbé et le substrat est importante, tout site de la surface est un piège potentiel de l'atome adsorbé. On assiste alors à une croissance de type FRANCK-VAN DER MERWE. Si l'adhérence entre les atomes adsorbés et la surface est plus faible que l'adhérence entre deux atomes adsorbés, alors va apparaître sur la surface des îlots constitués d'atomes adsorbés. C'est la croissance de type VOLMER-WEBER. Si l'adhérence entre les atomes adsorbés entre eux est plus faible que l'adhérence avec le substrat, alors une fois la première couche formée par croissance FRANCK-VAN DER MERWE, on assiste à une croissance par germination de type VOLMER-WEBER. C'est la croissance de type STRANSKI-KRASTANOV.

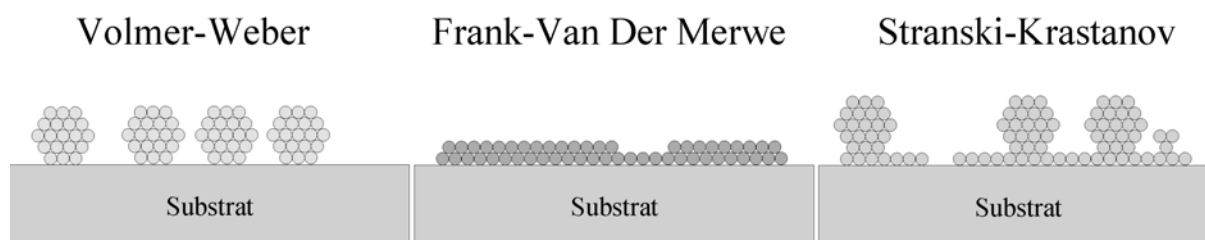


Figure 2-1. Schéma représentant les différents types de germinations hétérogènes

## 2.2 Synthèse physique

La synthèse par voie physique repose sur le principe de la croissance de nanoparticules grâce à l'apport sous forme atomique des éléments constitutifs. Son fonctionnement est basé sur l'évaporation d'un matériau et sa condensation sur le substrat choisi<sup>69,70</sup>, le déplacement ou la réduction d'atomes provoqués par irradiation au sein d'un matériau, l'inclusion d'atomes par bombardement ionique ou encore la condensation spontanée d'un gaz.

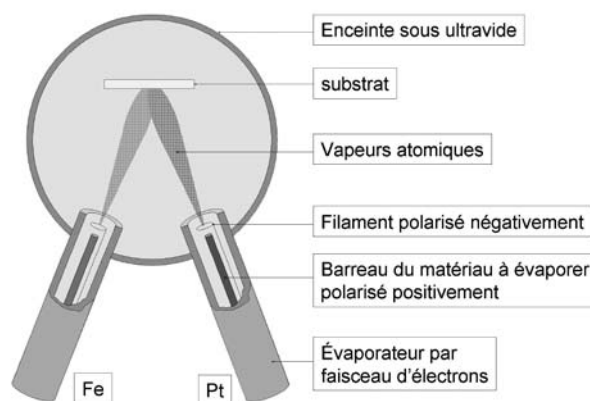
Nous avons eu l'opportunité d'utiliser deux dispositifs expérimentaux : un bâti de dépôt par évaporation sous ultravide, et un bâti permettant le dépôt de matériaux pulvérisés par plasma. Dans les deux cas, nous avons choisi comme substrat du silicium recouvert d'oxyde naturel. Cette couche d'oxyde faiblement rugueuse est amorphe, et possède donc beaucoup de défauts qui sont autant de sites de germination. Nous avons utilisé deux types de silicium : le Si(111) et le Si(100). Le substrat de silicium est nettoyé à l'acétone, puis à l'eau deux fois de suite, et pour finir à l'éthanol. L'autre type de substrat utilisé est le carbone amorphe recouvrant les grilles de microscopie électronique.

## 2.2.1 Evaporation sous ultravide :

Le dispositif expérimental développé au Centre de Recherche sur la Matière Divisée<sup>71</sup> est constitué d'une chambre de dépôt contenant un porte-échantillon, une balance à quartz, un manipulateur, ainsi que trois sources disponibles : une source de Knudsen (chauffage par résistance d'un creuset), et deux cellules chauffantes par bombardement d'électrons. La chambre dispose aussi d'un canon à ions argon. La chambre de dépôt est maintenue sous ultravide ( $10^{-9}$  mbar) grâce à une pompe ionique. Attachée à cette chambre se trouve une chambre de stockage pouvant accueillir plusieurs échantillons. Cette chambre de stockage est reliée à un dispositif de mesure XPS, et à un sas par lequel nous introduisons les échantillons. (voir *Figure 2-2*).

### 2.2.1.1 L'évaporateur par faisceau d'électrons

L'évaporateur par faisceau d'électrons est un dispositif où le matériau à évaporer doit être conducteur et solide. Il se présente sous la forme d'une tige, qui fait office de cathode. Une anode circulaire est centrée au bout de la cathode. Un courant d'électrons est généré par une haute tension à très faible ampérage. Les électrons bombardent alors la cathode qui se met à chauffer. Au-delà d'une certaine température, le processus de sublimation apparaît, et les atomes de la cathode sont éjectés dans le vide. C'est l'angle solide que forme le bec de l'évaporateur qui permet de focaliser le flux atomique sublimé. Une faible partie de la quantité sublimée est chargée. La mesure de ce courant, qui dépend du matériau considéré ainsi que de la tension et de l'ampérage du flux d'électrons, est caractéristique du flux de matière sortant du bec.



*Figure 2-2. Schéma du dispositif expérimental. Le vide est de  $10^{-9}$  mbar. Le substrat est soit du silicium, soit du carbone amorphe. Les sources sont orientables*

### 2.2.1.2 Protocole expérimental et calibrage

Les substrats vierges sont placés sur le porte-échantillon, puis introduits dans le sas. Ensuite, un vide d'environ  $10^{-6}$  mbar y est produit. Un substrat est ensuite introduit depuis le sas jusque dans l'enceinte de stockage qui, une fois isolée, présente un vide de  $10^{-9}$  mbar. Enfin, il est transféré dans la chambre de dépôt. Nous avons utilisé les deux sources d'évaporation par faisceau d'électrons. L'une est équipée d'un filament de platine enroulé sur une tige de tungstène, l'autre est équipée d'une tige de fer. Le platine, le tungstène et le fer sont tous trois purs à 99,99%. Le fait d'utiliser une tige de tungstène plutôt qu'une tige de platine vient du fait qu'aux pressions de travail, le point de fusion et le point de sublimation du platine sont très proches.

Le flux d'atomes évaporés étant faible (quelques  $10^{13}$  at.s<sup>-1</sup>), l'élaboration d'un échantillon dure entre 2 et 12 heures. Les échantillons sont ensuite sortis de la chambre de dépôt, et sont stockés à l'air.

L'une des difficultés techniques d'un tel dispositif est qu'il nécessite un calibrage, c'est-à-dire un réglage des vitesses de dépôt par une étude de la quantité de matière déposée sur les échantillons en fonction des conditions expérimentales. En effet, étant donné les faibles quantités déposées, il est nécessaire de mesurer le flux de matière déposée par une technique annexe. Nous avons utilisé pour cela la mesure par rétro-diffusion Rutherford (Rutherford Back Scattering ou RBS). La quantité d'atomes déposés au bout d'un temps  $t$  sur la surface du substrat est mesurée par RBS, et le flux ainsi déduit est comparé au flux ionique en sortie de bec. Le problème d'un tel calibrage est qu'il consomme beaucoup de matériau à évaporer, réduisant d'autant la quantité d'échantillons pouvant être réalisée par la suite avant de remplacer la source d'évaporation, et de recommencer un nouveau calibrage.

Du fait de la fréquente utilisation de l'enceinte de dépôt au sein du laboratoire et du temps important que nécessite le calibrage, seuls neuf échantillons de test ont pu être réalisés. Les deux premiers échantillons ont servi à calibrer le flux de fer. Les trois autres ont servi à calibrer le flux de platine (voir *Figure 2-3*).

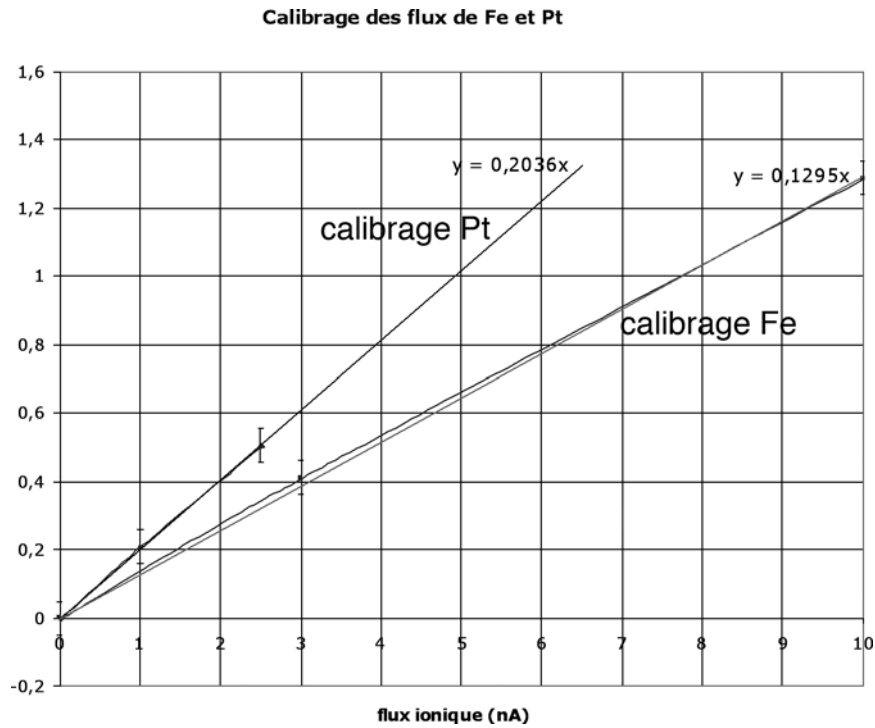


Figure 2-3. Variation de la vitesse moyenne de dépôt en fonction du flux d'ions à la sortie de la source

Les quatre échantillons restants sont constitués de deux grilles de microscopie supposées recouvertes de Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> durant deux temps d'exposition différents (2 et 4 heures) ainsi que leurs dépôts équivalents sur substrat de silicium.

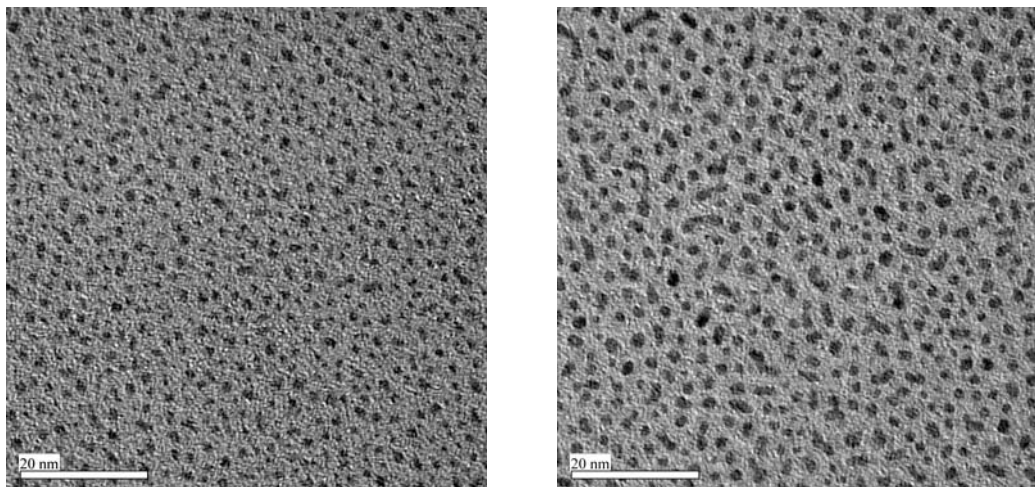


Figure 2-4. Images MET des nanoparticules obtenues. Échantillon Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>L<sub>2</sub> à gauche et Fe<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>L<sub>4</sub> à droite. Fe<sub>3</sub> signifie que le courant du fer est de 3 mA, Pt<sub>2</sub>, que le courant du platine est de 2 mA. Lx signifie x heures de dépôt

Les nanoparticules obtenues semblent être d'une bonne homogénéité en taille, mais présentent une coalescence pour un temps de dépôt de seulement 4 heures.

Afin de vérifier l'homogénéité du dépôt, nous avons décidé de modifier la prise de mesure par RBS en changeant la taille de la section du faisceau de particules  $\alpha$ . Le faisceau ayant initialement une section carrée d'environ 5 mm<sup>2</sup>, il a été collimaté en un faisceau de section rectangulaire de 2 mm<sup>2</sup>, ce qui permet de mesurer les éventuelles inhomogénéités du dépôt.

La répartition en fer et en platine pour l'échantillon déposé pendant dix heures est reportée dans le tableau 2-1.

Échantillon	t (h)	X	Z	$n_{\text{at}}$ ( $10^{15}$ )	%Fe	%Pt	nFe	nPt	Flux Fe	Flux Pt
Fe3Pt2L2	2			1,89	25,5	74,5	0,48	1,41	0,241	0,704
Fe3Pt2L4	4			4,67	66,4	33,6	3,10	1,57	0,775	0,392
Fe3Pt2L10	10	-3,4	-2	15,33	61,4	38,6	9,41	5,92	0,941	0,592
Fe3Pt2L10	10	-1,4	2	9,86	94,6	5,5	9,32	0,54	0,932	0,054
Fe3Pt2L10	10	-1,4	-6	13,81	70,2	29,8	9,69	4,12	0,969	0,412
Fe3Pt2L10	10	-1,4	-2	13,575	73,2	26,9	9,93	3,64	0,993	0,364
Fe3Pt2L10	10	-0,4	-2	10,63	85,8	14,2	9,12	1,51	0,912	0,151
Fe3Pt2L10	10	-5,4	2	10,49	44,9	55,2	4,70	5,79	0,470	0,579
Fe3Pt2L10	10	-6,4	2	7,57	29,7	70,3	2,25	5,32	0,225	0,532
Fe3Pt2L10	10	-3,4	2	12,37	64,3	35,7	7,96	4,41	0,796	0,441

Tableau 2-1. Évolution des quantités d'atomes déposés en fonction des temps de dépôt et de la zone observée. Fex signifie que le courant du fer est de x mA, Pt x, que le courant du platine est de x mA. Lx signifie x heures de dépôt

Les deux premiers points notés sont pris avec une surface d'analyse de 5 mm<sup>2</sup>. À partir de ces valeurs, il est possible par interpolation d'avoir un profil de densité d'atomes déposés sur le substrat.

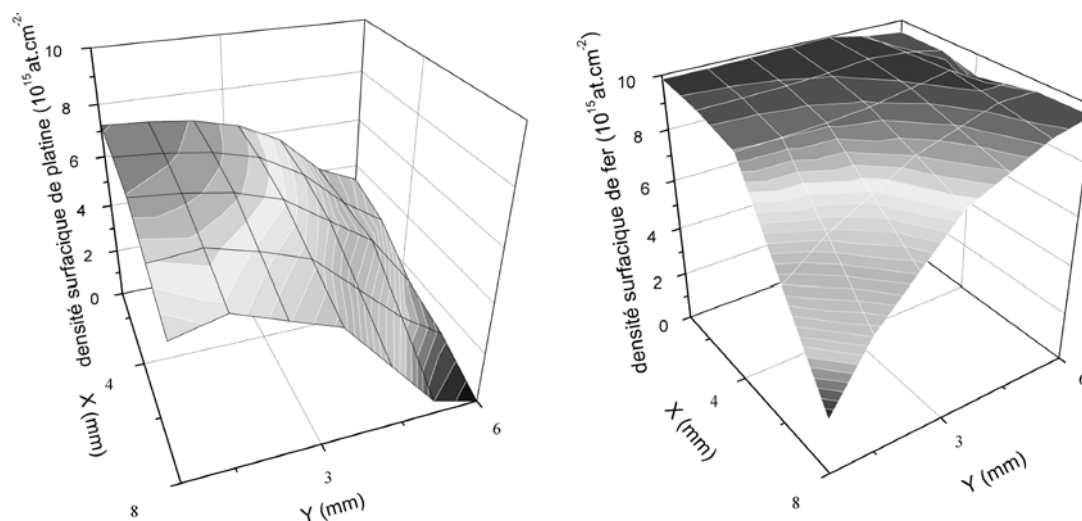


Figure 2-5. Variation de densité surfacique en fonction de la position sur le substrat de silicium

Nous voyons que l'échantillon déposé présente une grande inhomogénéité, ce qui est rédhibitoire pour l'étude que nous souhaitons faire. Compte tenu de la difficulté et du temps nécessaire pour réaliser un calibrage de l'orientation des sources, nous avons fait le choix de ne pas poursuivre plus loin la synthèse par évaporation sous ultravide.



## 2.2.2 Pulvérisation par plasma

L'autre possibilité de dépôt qui nous était offerte était d'utiliser un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique par plasma d'argon. Ce dispositif expérimental, développé au sein du Groupement de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés (GREMI) par l'équipe de Pascal BRAULT, a l'avantage d'avoir un flux de matière bien plus important que le dispositif d'évaporation sous ultravide. Si la mise en œuvre de l'enceinte est plus simple, de même que sa disponibilité, son gros défaut vient du fait qu'il est très complexe d'évaluer directement la quantité de matière déposée à partir des données expérimentales.

### 2.2.2.1 Principe de fonctionnement

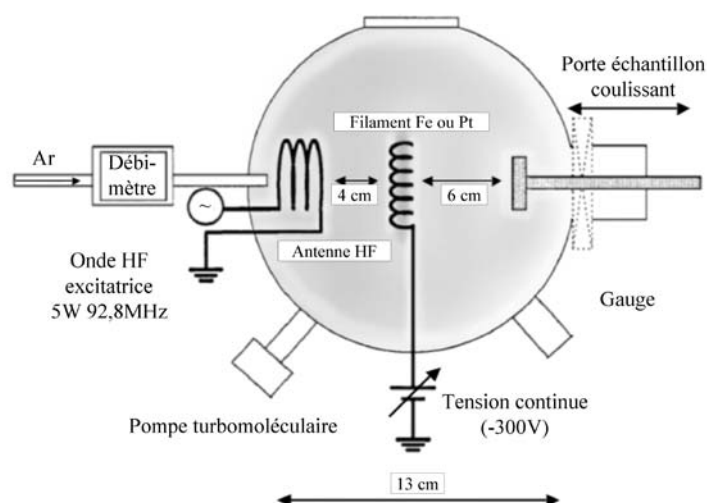


Figure 2-6. Schéma du dispositif expérimental de dépôt par pulvérisation par plasma

Une étude très complète du dépôt par cette technique a été réalisée par Jean-Philippe ROZENBAUM, durant sa thèse au GREMI<sup>72</sup>.

Dans une enceinte mise sous vide, puis remplie d'un gaz d'argon, une antenne en inox est reliée à un amplificateur hautes fréquences ainsi qu'à un générateur à hautes fréquences générant des ondes radio à 92,8MHz. L'excitation produite par les ondes radio dans le gaz d'argon génère un plasma. Le plasma ainsi créé est dit hors équilibre, car la température des électrons est supérieure à celle du gaz. En effet, l'excitation par une onde HF induit une oscillation par rapport à une position moyenne des différentes particules chargées du système, oscillation proportionnelle à la masse de ces particules. L'influence de cette excitation est négligeable pour les ions, qui ne sont excités que par l'agitation thermique, d'où le nom de plasma froid. Pour les électrons au contraire, l'excitation due à l'onde HF est bien plus

importante que l'agitation thermique. Un potentiel négatif est appliqué sur un filament du matériau à pulvériser enroulé comme un ressort de diamètre d'environ 1cm. Ce potentiel négatif attire les ions d'argon présents dans l'enceinte, les accélère jusqu'à ce qu'ils rencontrent la surface du filament où peut se produire alors une pulvérisation : les atomes en surface sont éjectés dans l'enceinte. Les atomes ainsi éjectés entrent rapidement en collision avec les ions  $\text{Ar}^+$ , et se thermalisent à la même température que celle des ions, qui est proche de la température ambiante. Ainsi la densité de flux atomique peut être considérée comme isotrope depuis le filament pulvérisé. Les atomes vont finalement se condenser sur une surface, elle aussi à température ambiante.

#### 2.2.2.2 Protocole expérimental

Avant d'effectuer le dépôt, il convient de régler la position des matériaux à pulvériser de manière à ce qu'ils soient placés symétriquement par rapport à l'antenne. Nous les avons donc espacés d'environ 4 cm perpendiculairement à l'axe de l'antenne. Ce réglage est assez délicat car le seul moyen d'arriver à une position adéquate est de tordre les filaments manuellement. Les substrats de silicium ou les grilles de microscopie sont fixés sur le porte-échantillon dans l'enceinte. Cette enceinte est pompée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire jusqu'à environ  $10^{-6}$  mbar. De l'argon est ensuite injecté, et la pression réglée à environ  $1,33 \cdot 10^{-1}$  mbar (100 mtorr). Puis l'antenne est polarisée par un signal HF de grande amplitude. Enfin, les filaments des matériaux à déposer sont polarisés. Il ne reste plus qu'à rapprocher la canne des filaments pour que le dépôt se fasse. Durant le dépôt, nous mesurons le courant présent dans le filament, proportionnel au nombre d'ions qui viennent sur le filament par seconde. Une fois le dépôt terminé, les tensions sont coupées, et l'enceinte est remise à l'air.

#### 2.2.2.3 Échantillons obtenus et difficultés rencontrées.

Les échantillons ont été préparés en une dizaine de campagnes de synthèse. Les premières synthèses ont fait office de test pour le calibrage des vitesses de dépôt. Puis une série d'échantillons a été préparée dans le but d'étudier les propriétés structurales. Les dernières séries ont été élaborées afin de réaliser des recuits, indispensables à l'apparition de la structure  $L1_0$  qui nous intéresse. Durant le dépôt, plusieurs échantillons sont placés les uns à côté des autres afin d'augmenter la surface de mesure.

##### ***2.2.2.3.1 Échantillons de calibrage du flux :***

Les mesures de densités surfaciques sont faites par RBS grâce à un faisceau de particules  $\alpha$  qui couvre  $5\text{mm}^2$  de la surface de l'échantillon. Un test préliminaire d'homogénéité a été fait

sur un échantillon en mesurant l'échantillon situé à gauche sur le porte-échantillon et l'échantillon situé à droite.

échantillon	tension (V)	t Fe (s)	t Pt (s)	% Fe	% Pt	n total .10 <sup>15</sup>	n Fe .10 <sup>15</sup>	n Pt .10 <sup>15</sup>
FePt1mG	-200	60	60	63,5	36,5	0,810	0,514	0,296
FePt1mD	-200	60	60	63,5	36,5	0,955	0,606	0,349
FePt25sD	-200	25	25	63,5	36,5	0,210	0,133	0,077
1mFePt2.3mD	-200	60	80	48	52	1,310	0,628	0,681
16mFePt17m	-200	960	1020	63,5	33	10,050	6,382	3,317
16mFePt17m	-200	960	1020	65,5	32	14,45	9,46475	4,624
Pt1.5h	-200	0	5400	3,2	95,9	26,8	0,8576	25,7012
Pt1h	-200	0	3600	6,8	90,4	20,23	1,37564	18,28792

échantillon	tension (V)	t Fe (s)	t Pt (s)	% Fe	% Pt	n total .10 <sup>15</sup>	n Fe .10 <sup>15</sup>	n Pt .10 <sup>15</sup>
Pt1m	-300	60	60	0	100	0,810	0	0,810
Fe1m	-300	0	60	90	10	1,020	0,918	0,102
FePt2m	-300	120	240	26	74	2,350	0,611	1,739
FePt2m	-300	120	240	28,5	71,5	2,390	0,6812	1,709
10mFePt5m	-300	600	900	25,4	74,8	13,050	3,315	9,761
5mFePt2.5mG	-300	150	450	35	65	4,120	1,442	2,678
5mFePt2.5mD	-300	150	450	54,3	45,7	3,820	2,074	1,7457

Tableau 2-2. Liste des quantités d'atomes déposées en fonction du temps de dépôt pour chacune des électrodes. Fe ou Pt signifient quel filament a été polarisé, xm correspond à un temps de dépôt de x minutes, xh pour x heures, et G ou D correspond à la position gauche ou droite de l'échantillon dans l'enceinte.

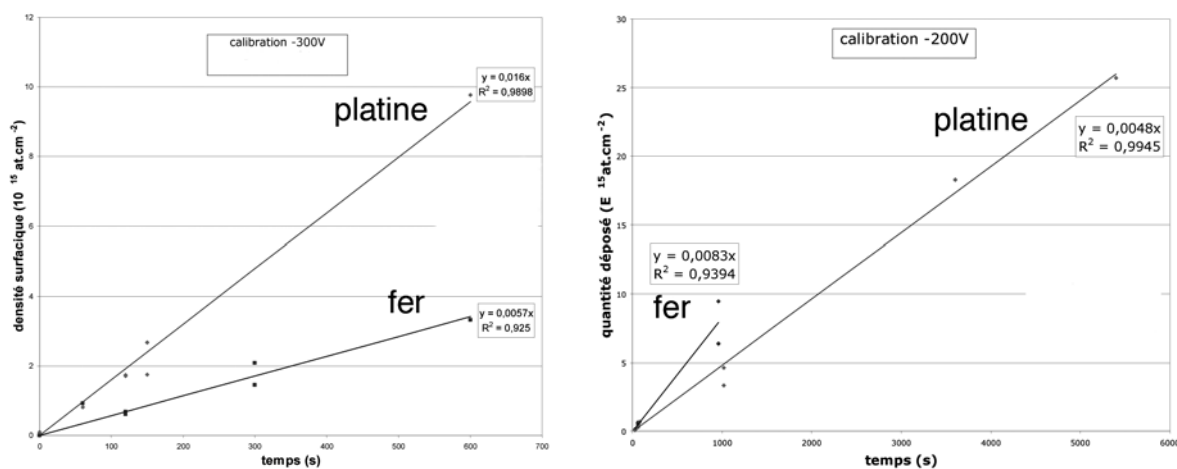


Figure 2-7. Évaluation de la vitesse de dépôt. On remarque les grandes incertitudes sur les vitesses de dépôt

Comme pour l'évaporation sous vide, la vitesse de dépôt reste la même quel que soit le temps de dépôt, ce qui signifie que ce processus est stable dans le temps. En revanche, cette vitesse semble différer dans l'espace puisque l'on a une différence entre les échantillons placés à droite et à gauche dans le bâti.

### 2.2.2.3.2 Mesure de l'homogénéité des substrats.

Afin de mesurer l'homogénéité, nous avons disposé quatre substrats de silicium dans l'enceinte de manière à couvrir un maximum de la surface du porte-échantillon. Puis, nous avons mesuré en différents points grâce au RBS les densités atomiques en fer et en platine.

échantillon	tension (V)	t Fe (s)	t Pt (s)
Fe10m	-300	600	0
Pt10m	-300	0	600

Tableau 2-3. Conditions expérimentales de préparation des échantillons utilisés pour l'évaluation de l'homogénéité

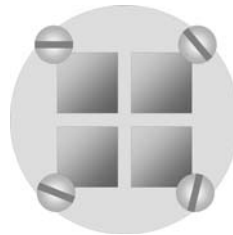


Figure 2-8. Emplacement des substrats utilisés pour l'étude de l'homogénéité

Nous mesurons pour le fer et pour le platine une vingtaine de points pour la cartographie. Les densités des points non mesurées ont été évaluées par interpolations linéaires.

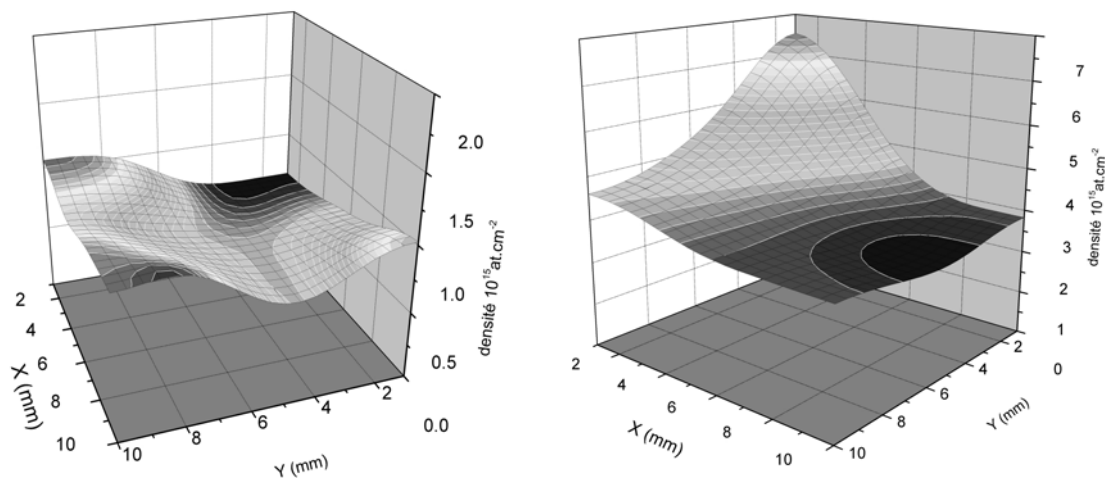


Figure 2-9. Densités de fer (graphique de gauche) et de platine (graphique de droite)

Ces mesures permettent de voir à quel point le dépôt est inhomogène, notamment pour le platine, avec des quantités déposées allant du simple au triple selon la zone de dépôt. Cependant, la distribution complexe que revêt la densité surfacique de fer est plus problématique car il semble que la densité de fer est plus importante en bordure. Ce phénomène pourrait venir d'une pulvérisation résiduelle des pièces en inox, situées très près de l'échantillon.

### 2.2.2.3.3 Aspect des dépôts après synthèse

Nous avons étudié la morphologie des dépôts réalisés par pulvérisation plasma sur grille de carbone par MET.

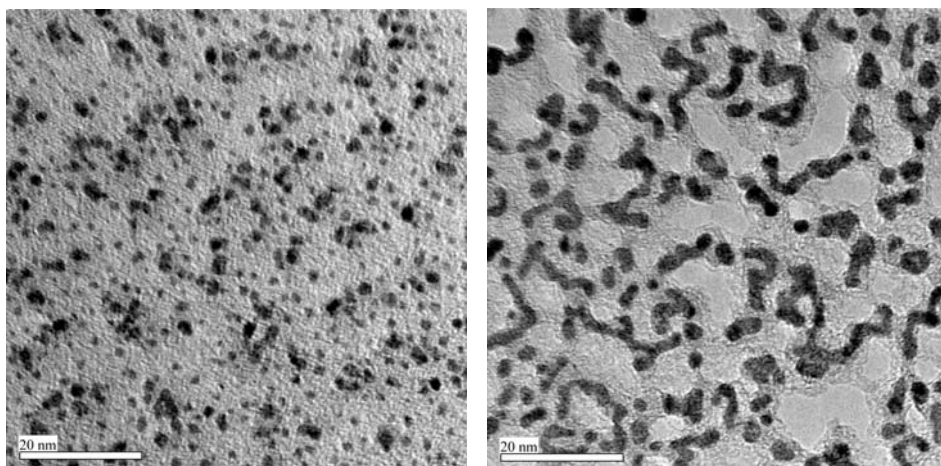


Figure 2-10. Dépôts de fer et de platine, montrant une croissance de type STRANSKI-KRASTANOV. L'échantillon de droite montre des trous dans la membrane de carbone (les zones claires et homogènes), que nous attribuons à une attaque des ions  $O^+$

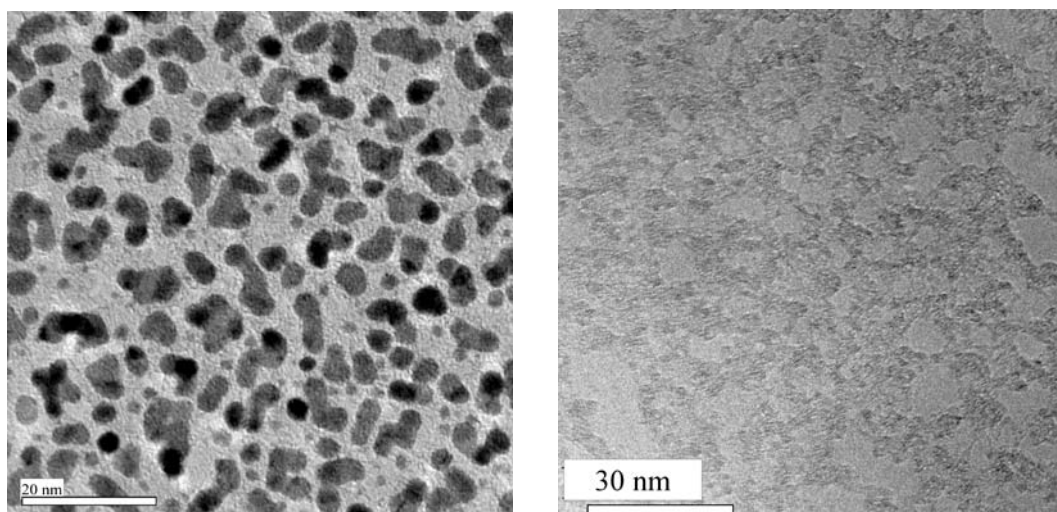


Figure 2-11. L'échantillon de gauche est pour l'essentiel constitué de platine, contrairement à l'échantillon de droite, où les nanoparticules sont constituées de fer. Les zones non couvertes de droite sont des trous dans la membrane de carbone.

On remarque sur la Figure 2-10 à droite que la membrane de carbone a disparu sur certaines parties de la grille de microscopie. On suppose qu'une telle disparition est due au bombardement d'ions  $O^+$  durant la synthèse, provenant probablement de problèmes d'étanchéité lors de la réalisation du dépôt. On peut remarquer sur cette image la présence sur les membranes de deux zones différentes : une partie fortement coalescée, qui apparaît aussi sur l'image de droite de la Figure 2-11, et une partie de type nanoparticules d'un diamètre d'environ 5 nm qui se trouve sur les zones fortement coalescées. L'échantillon de droite Figure 2-11 étant constitué exclusivement de fer, nous supposons que la présence de fer dans les échantillons formés sur grille de microscopie tend à produire une croissance de type

FRANK-VAN DER MERWE. L'échantillon de gauche présenté sur la même figure est constitué de platine et il se forme des nanoparticules qui finissent par coalescer : c'est une croissance de type VOLMER-WEBER. Il se forme aussi des nanoparticules plus petites (environ 2 nm).

#### 2.2.2.3.4 Réalisation des recuits

Parallèlement aux études sur l'homogénéité des dépôts, une étude sur le recuit des structures formées a aussi été menée. Son but était de fabriquer la phase cristalline qui nous intéresse, c'est-à-dire la phase  $L1_0$ .

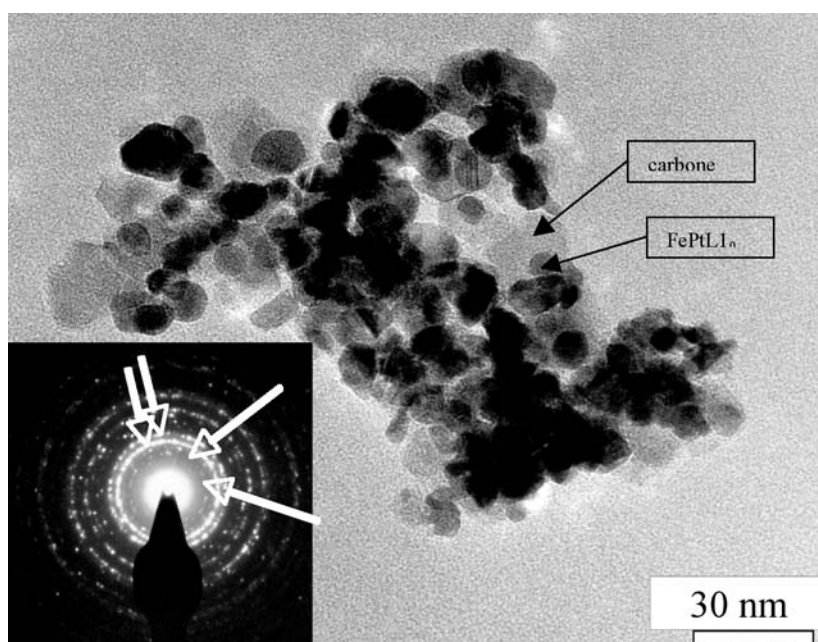


Figure 2-12. Échantillon 100904Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm recuit à 600°C. Les flèches indiquent les pics caractéristiques de la structure  $L1_0$  (pics [001], [110], [111], et [220], de l'intérieur vers l'extérieur)

Le recuit a été fait à 600°C sous une atmosphère réductrice constituée de 50% d'argon et de 50% d'hydrogène<sup>73</sup>. Dans le but de prévenir une oxydation après recuit, nous avons ajouté une faible quantité d'acétylène afin d'enrober les nanoparticules d'une couche de carbone produite par décomposition catalytique<sup>74,75</sup>.

Pour observer cet échantillon par microscopie électronique, après avoir déposé une goutte d'alcool sur la surface du substrat, on frotte doucement cette surface à l'aide de la pointe d'une pince de microscopie. De cette surface se décrochent les nanoparticules qui se mettent en suspension et qui sont ensuite récupérées sur une grille recouverte de carbone amorphe. Les particules obtenues ont un diamètre variant entre 5 et 20 nm (Figure 2-12). On peut observer autour des particules une gangue de carbone obtenue par réduction catalytique de l'acétylène. Les caractérisations par diffraction d'électrons montrent que la phase obtenue correspond à la structure  $FePt L1_0$ .

### ***2.2.2.3.5 Perspectives de la technique de dépôt par pulvérisation plasma.***

Nous avons vu que le gros défaut du dispositif utilisé était la forte inhomogénéité des dépôts. Cette inhomogénéité vient du fait de l'impossibilité de régler avec précision la position des filaments, mais peut aussi venir de la méthode de fixation des substrats : le fait d'avoir des vis placées à proximité des échantillons peut être l'explication d'une augmentation de la densité de fer sur les bords des substrats. Le plasma provoque une faible pulvérisation des vis, composées d'inox, et du fer ainsi pulvérisé se dépose sur le substrat.

Le deuxième problème concerne la forme des dépôts ainsi synthétisés. Au final, la croissance des nanoparticules se fait selon une croissance mixte, présentant des zones fortement coalescées portant des nanoparticules plus denses que l'on suppose contenir davantage de platine. Le fait que l'oxyde de fer et le platine ne soient pas miscibles<sup>76</sup> peut expliquer ce type de croissance : le fer s'oxyde, et l'oxyde de fer mouillerait facilement le carbone amorphe. Le platine mouillerait plus facilement l'oxyde de fer que le carbone amorphe, et croîtrait donc sur l'oxyde de fer. On obtient ainsi la structure multicouche que l'on observe.

Du fait de l'impossibilité de pouvoir améliorer la qualité et l'homogénéité des dépôts par pulvérisation plasma sans avoir à modifier profondément le dispositif expérimental, nous avons choisi d'explorer une troisième voie de synthèse : la synthèse chimique par micelle inverse.

## **2.3 Synthèse chimique**

Dans le cas d'une synthèse par voie chimique de nanoparticules, l'apport de matière se fait par décomposition de précurseurs moléculaires contenant les éléments composants les futures particules. Que ce soit sous la forme d'une réduction, d'une décomposition thermique ou d'une irradiation, les éléments ainsi libérés ne sont pas stables au sein de la phase où se produit la réaction chimique, et vont précipiter, c'est-à-dire former un solide. Ce processus se décompose en une phase de germination et une phase de croissance. L'art de synthétiser des nanoparticules est de favoriser la germination tout en limitant la croissance dans un premier temps, puis de stopper la germination et contrôler précisément la croissance afin d'avoir la taille désirée pour les nanoparticules. Cette croissance peut être limitée par un contrôle précis des conditions de synthèse, que ce soit la concentration, la température ou encore l'ajout d'espèces chimiques. Il existe de nombreux ouvrages et articles permettant d'introduire la synthèse de nanoparticules par voie chimique<sup>77,78,79</sup>, et nous nous contenterons de décrire la synthèse que nous avons mise en oeuvre, c'est-à-dire la synthèse de nanoparticules colloïdales par réduction et décomposition thermique de précurseurs organométalliques.

### **2.3.1 Synthèse colloïdale : principe réactionnel**

La synthèse colloïdale produit des nanoparticules entourées de molécules de type tensioactifs, c'est-à-dire présentant une zone hydrophile et une zone hydrophobe, que nous appellerons aussi surfactant. Cette bipolarité leur permet de créer des structures auto-organisées dans de l'eau ou dans un solvant apolaire. Si la concentration en molécules tensioactives est suffisamment faible, alors leur organisation prend la forme de vésicules sphériques qui sont appelées micelles. Les micelles peuvent contenir une phase non miscible avec le solvant, comme de l'eau dans de l'huile. Ainsi formées, les gouttelettes d'eau ne vont pas coalescer à cause de la non miscibilité, et le résultat est une suspension dite colloïdale. Dans un solvant polaire, comme l'eau, la partie polaire (hydrophile) du tensioactif est à l'extérieur de la vésicule, nous avons affaire à une micelle directe. Si la partie polaire pointe à l'intérieur de la vésicule, comme c'est le cas si le solvant est apolaire, nous avons affaire à une micelle inverse.

Le mode de synthèse que nous utilisons se décompose en quatre étapes :

- Une première étape qui consiste à mettre en solution des ions métalliques, initialement sous forme de sels ou de complexes, en présence de réactifs, produisant ainsi des atomes métalliques qui vont constituer la nanoparticule. Dans notre cas, cette phase est contrôlée par la température, qui va provoquer la réaction de décomposition thermique et de réduction des espèces organométalliques.
- Une seconde étape où les éléments constitutifs vont produire les germes nécessaires à la croissance des nanoparticules. Dans notre cas, cette phase est produite par saturation du solvant en atomes métalliques.
- Une troisième étape où le processus de germination est stoppé. Dans notre cas cette phase est contrôlée par la soudaine diminution de la quantité d'atomes métalliques présente en solution, du fait même de la germination.
- Une quatrième étape où seule la croissance des nanoparticules peut encore se produire. Cette dernière phase est la plus longue. La matière provient des atomes solvatés.
  - ➔ Durant cette dernière étape, il peut se produire un phénomène que l'on appelle maturation d'Ostwald ou « Ostwald ripening ». Cette phase se caractérise par une diminution de la quantité de germes et une augmentation de la taille des germes restants. En fait, les petits germes sont moins stables que les gros, et se désagrègent. Comme le système n'est pas dans la phase de germination homogène, les atomes en solution viennent s'agréger sur les germes plus gros, et ainsi participer à leur croissance.



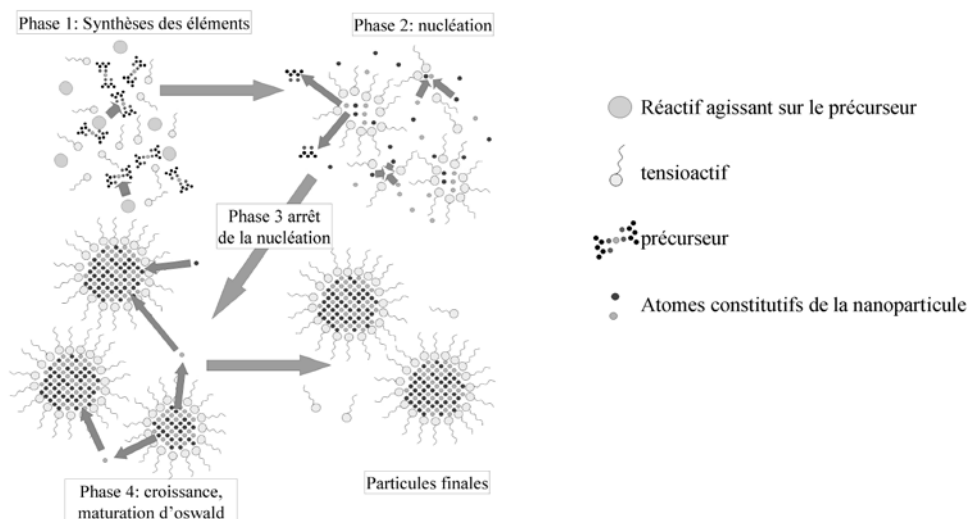


Figure 2-13. Les quatre phases de la synthèse chimique de nanoparticules bimétalliques

Notre synthèse de nanoparticules colloïdales s'inspire des travaux de Sun et Murray<sup>1</sup> sur la synthèse de nanoparticules de fer-platine<sup>56,80,81,82</sup>. Nous utilisons comme molécules tensioactives un mélange d'acide oléique et d'oléylamine, qui va former des micelles inverses dans l'éther d'octyl (solvant apolaire). Du fait que les nanoparticules à base de fer ont tendance à s'oxyder à l'air, la synthèse est faite sous atmosphère inerte d'argon. L'apport de matière se fait soit par une décomposition thermique du pentacarbonyl de fer ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), composé organométallique dangereux, soit par réduction d'un acétylacétonate de fer II, de fer III, de platine, ou encore de palladium ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ ,  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ , respectivement). La réduction se fait par un polyalcool, le 1,2 dodécahexanediol.

Dans le but d'obtenir des nanoparticules d'une stœchiométrie donnée, on utilise du pentacarbonyl de fer ou de l'acétylacétonate de fer, en proportion variable avec l'acétylacétonate de platine ou de palladium. Alors qu'une proportion de 1/1 d'acétylacétonate de fer et d'acétylacétonate de platine ou de palladium donne un alliage  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ , il faut environ une proportion de 2 pour 1 si l'on utilise du pentacarbonyl de fer pour obtenir des nanoparticules d'un alliage similaire. Dès 100°C, les molécules de surfactant sont ajoutées en concentrations minimales de manière à former des micelles inverses autour des germes. La limitation de la croissance se fait par une brusque diminution de la quantité d'espèces présentes en solution du fait d'une forte germination.

Lors de la germination, les molécules tensioactives viennent se greffer sur les germes, modifiant alors la vitesse de croissance de ces derniers<sup>83</sup>. La température est ensuite augmentée jusqu'à la température d'évaporation du solvant, permettant ainsi à la température du système de rester constante. Cette température élevée (297°C dans notre cas) permet de favoriser une croissance homogène des nanoparticules, bien que la synthèse proprement dite puisse se dérouler à plus basse température<sup>83</sup>. Le temps de réaction varie entre 30 et 60

minutes. La synthèse s'effectue dans un ballon à trois entrées. L'entrée principale permet de fixer le condenseur pour le reflux, une autre permet l'introduction d'une sonde de température, et une troisième munie d'un septum permet d'injecter dans la solution le surfactant à l'aide d'une seringue. En haut du condenseur est fixé un dispositif permettant une circulation d'argon. L'argon permet de purger le dispositif avant la synthèse. Différents dispositifs ont été utilisés pour le chauffage de la solution. Une première tentative a été d'utiliser un récipient métallique contenant une huile à haute température d'ébullition placée sur un porte-échantillon chauffant et permettant une agitation magnétique. Outre le fait qu'un tel dispositif dégage des vapeurs très salissantes, pouvant même endommager certaines matières plastiques présentes sous la hotte, la platine chauffante n'était pas assez puissante pour atteindre la température de reflux. Les températures des synthèses se situaient aux alentours de 240°C au lieu de 300°C. Nous avons ensuite employé un chauffe-ballon dans lequel une feuille d'aluminium servait de récipient à une faible quantité d'huile à haute température d'ébullition. Ce système permettait de monter jusqu'à la température de 300°C sans difficulté, mais le chauffe-ballon utilisé ne disposait pas d'un agitateur magnétique. La dernière solution a été d'utiliser une platine chauffante disposant d'un agitateur magnétique supportant un cristalliseur de faible diamètre rempli d'une faible quantité d'huile.

### 2.3.2 Résultats de la synthèse.

Les premiers résultats de synthèse nous ont fourni deux type de nanoparticules : des nanoparticules de taille homogène, et des nanoparticules de distribution de taille très large (Figure 2-14). Ces résultats traduisaient un manque de reproductibilité des synthèses. Parmi les nombreuses espèces synthétisées : FePt, FePd, FeNi, Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>Gd, Fe<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>+Pd ou Pt, nous nous sommes concentrés sur FePt, FePd, Fe<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub>+Pd et Fe<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, une ferrite de cobalt.

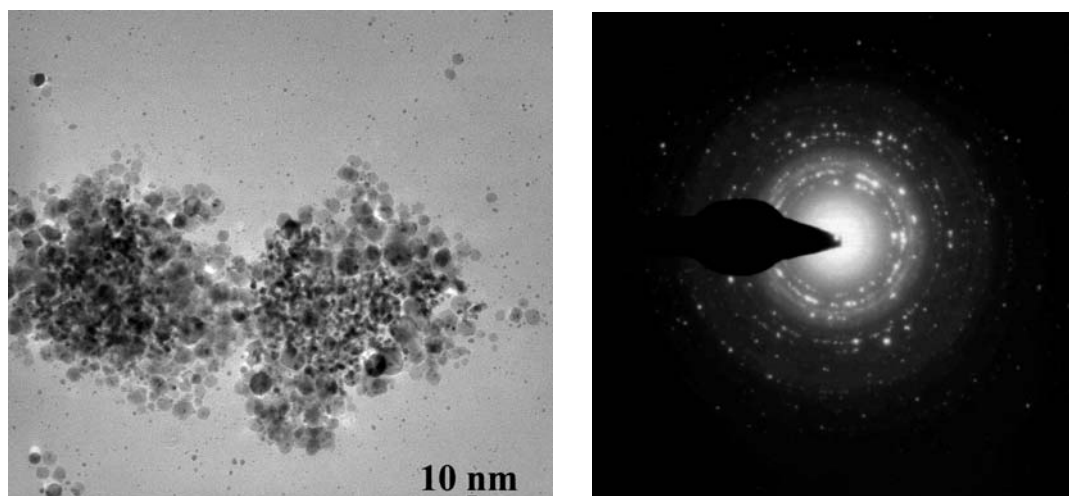


Figure 2-14. Échantillon de Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>-10nm présentant une distribution en taille trop importante. Le diagramme de diffraction montre la présence d'un oxyde de fer cristallin

### 2.3.2.1 Le cas des ferrites de cobalt

Nous avons synthétisé des ferrites de cobalt en reprenant le même protocole expérimental hormis le fait que la synthèse se soit effectuée sous air<sup>84</sup>. Les ferrites de cobalt ainsi obtenues ont une distribution en taille assez étroite, et présentent une phase cristalline bien définie<sup>84</sup>.

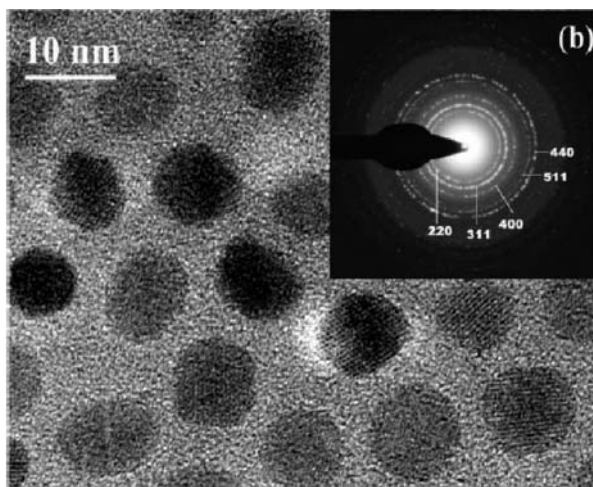


Figure 2-15. Images MET des nanoparticules de ferrite de cobalt, et diffraction électronique montrant une structure caractéristique d'une ferrite. D'après Bhattacharyya et al.<sup>84</sup>

### 2.3.2.2 Nanoparticules de FePt

Plusieurs synthèses de nanoparticules de type FePt ont été réalisées avec succès. Nous nous intéresserons à l'échantillon  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm (Figure 2-16).

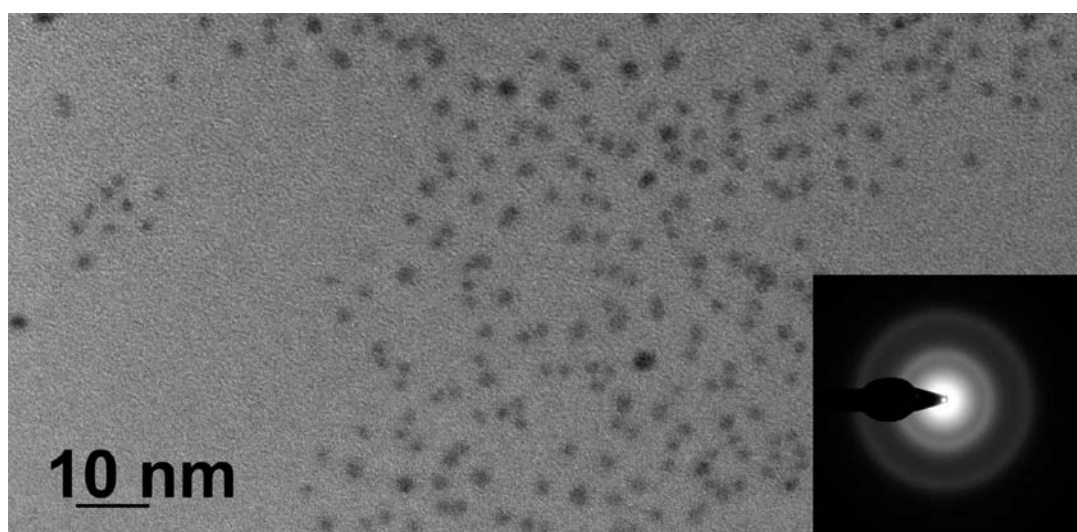


Figure 2-16. Image MET de nanoparticules de  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm. Le diagramme de diffraction ne montre pas de pics de diffraction d'oxyde de fer : on en déduit que la structure est probablement métallique, mais désordonnée car les anneaux sont diffus.

Lors de l'évaluation de la distribution en taille des nanoparticules, nous mesurons pour chaque particule une taille maximale et une taille minimale, afin de prendre en compte l'erreur faite lors de la mesure. La distribution est déterminée grâce à l'ajustement d'une loi lognormale (Figure 2-17) sur la statistique mesurée<sup>85</sup>.

$$n(d) = \frac{\exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right)}{\mu\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\left(\frac{d}{\mu}\right)}{\sigma}\right)^2\right] \quad (2-1)$$

$n(d)$  est l'amplitude de la densité en fonction du diamètre  $d$ ,  $\mu$  est la valeur la plus probable et  $\sigma$  est la dispersion de la courbe (Tableau 2-4).

**Ajustement d'une lognormale sur la distribution en tailles de Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2,25nm**

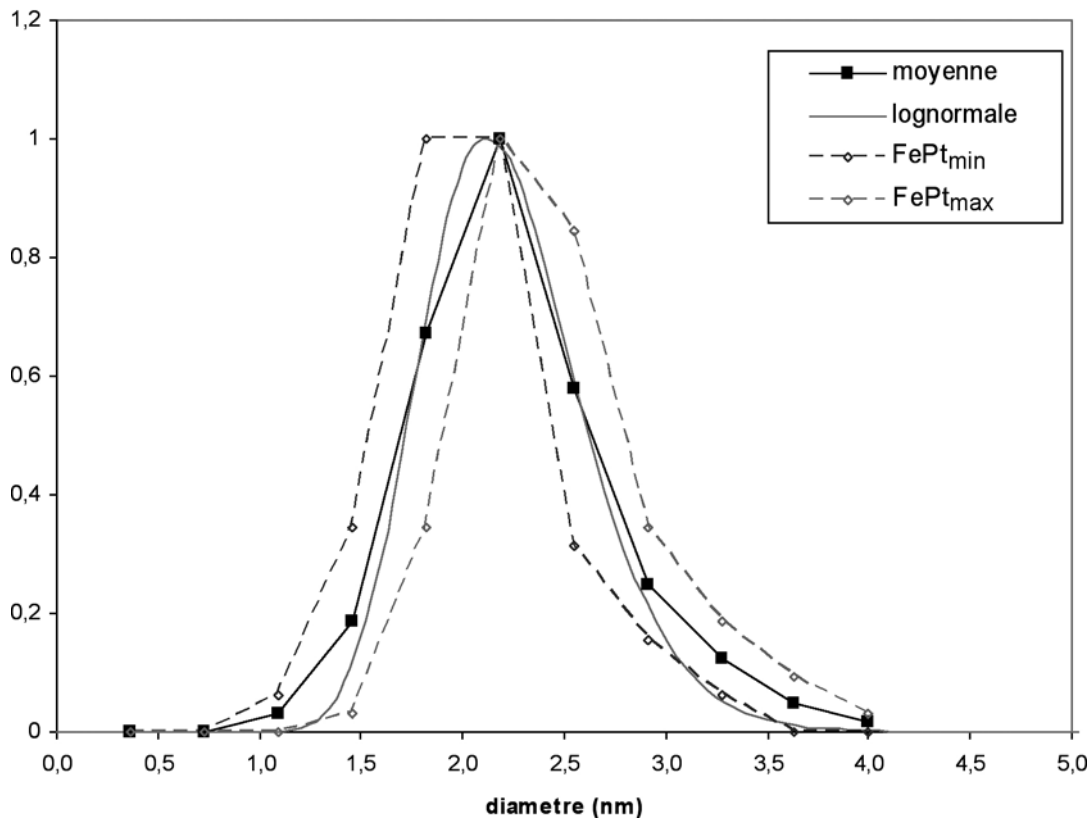


Figure 2-17. Évaluation du diamètre moyen et de la distribution en taille à partir d'une loi lognormale

	$\mu$	$\sigma$
moyenne	2,12	0,18
min	1,98	0,2
max	2,3	0,15

Tableau 2-4. Paramètres de la distribution de taille des nanoparticules de Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm.

L'analyse par EDX donne une composition relative de 57% en fer et 43% en platine.

### 2.3.2.3 Nanoparticules de FePd

Sur les nombreux essais de synthèse de nanoparticules de FePd qui ont été réalisés, un seul a produit des nanoparticules non oxydées. L'échantillon est nommé Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm. Les nanoparticules ont une distribution de taille bimodale (figures 2-18 et 2-19, tableau 2-5).

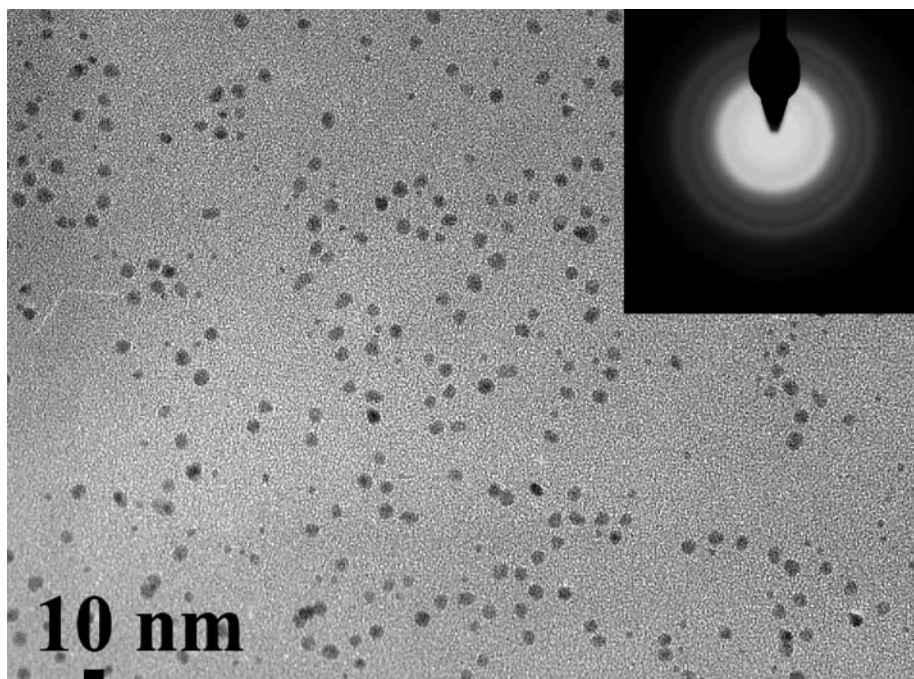


Figure 2-18. Échantillon  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm : image MET et cliché de diffraction. On remarque la coexistence de deux tailles de nanoparticules.

répartition en taille des nanoparticules

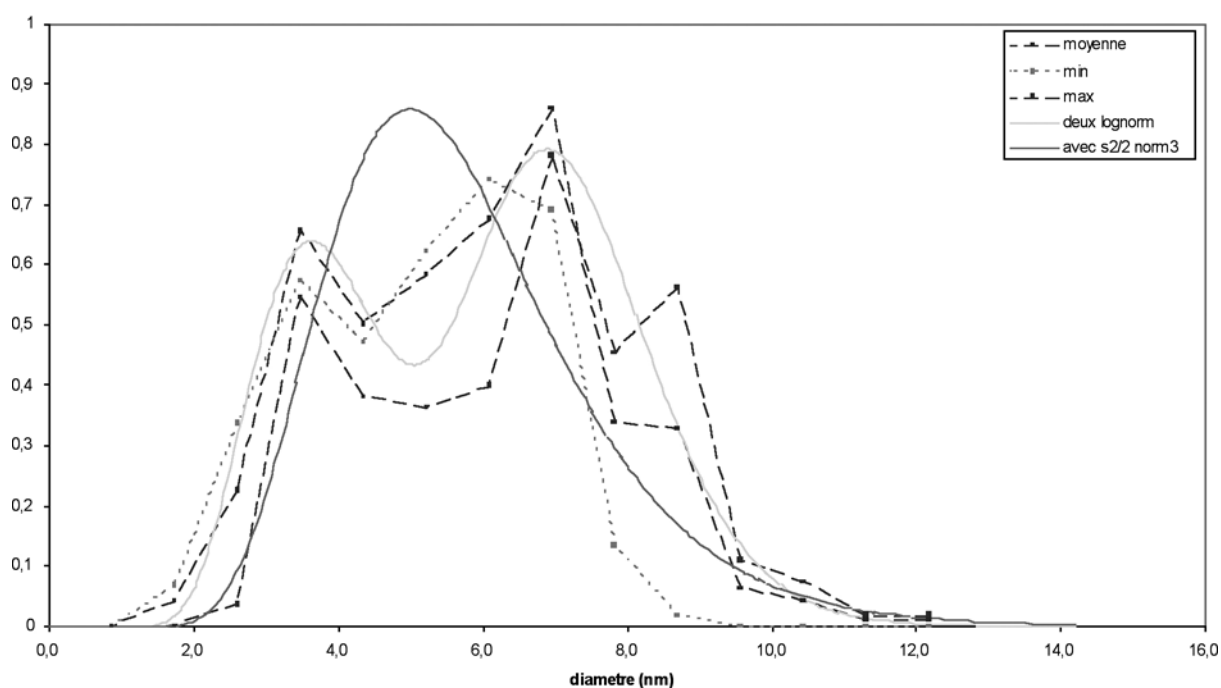


Figure 2-19. Évaluation de la distribution de taille des nanoparticules  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm. On remarque la distribution bimodale des nanoparticules.

	$\mu$	$\sigma$
moyenne	4,97	0,31
petites	3,61	0,28
grosses	6,97	0,17

Tableau 2-5. Paramètres de la distribution de taille bimodale des nanoparticules  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm

L'analyse par EDX donne une composition relative de 40% en fer et 60% en palladium.

#### 2.3.2.4 Nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}+\text{Pd}$ , $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}+\text{Pt}$

Parallèlement aux synthèses de nanoparticules de type FePt ou FePd, nous avons essayé de synthétiser des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  et  $\text{Fe}_3\text{Pd}$ . Il s'est avéré que les synthèses produisaient des nanoparticules de forme et de taille homogène, dont la structure présente des pics cristallins caractéristiques d'un oxyde de fer de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

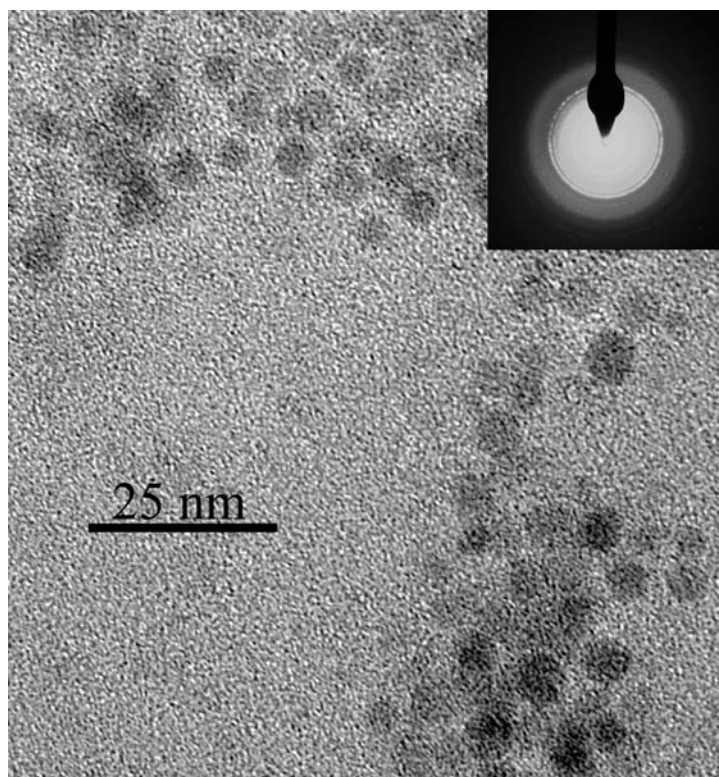


Figure 2-20. Echantillon de  $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}+\text{Pd-5nm}$

Le palladium, tout comme le platine n'est pas miscible dans l'oxyde de fer. Ainsi, s'il se forme un oxyde, on devrait voir apparaître une séparation de phases. D'un côté, l'alliage fer-palladium s'appauvrit en fer, de l'autre l'oxyde de fer se forme. Plusieurs références font état de la formation d'une structure de type cœur coquille<sup>55,56</sup>.

### 2.3.3 Recuits

Plusieurs types de recuits ont été réalisés, avec à chaque fois le mélange d'un gaz inerte (azote ou argon) et d'un gaz réducteur, l'hydrogène. Durant le palier à haute température, il est possible d'injecter une faible quantité d'acétylène afin de produire un dépôt de carbone catalytique, pouvant prendre la forme de nanofibres<sup>74</sup>, comme effectué lors de la synthèse physique par plasma.

Le problème majeur qui apparaît lors du recuit est la coalescence des nanoparticules. Or contrairement à une synthèse sur substrat, le fait de disposer d'une solution colloïdale permet d'utiliser comme support pour le recuit un solide à haute surface spécifique. Nous avons ainsi

utilisé trois types de solides divisés : une poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , une poudre de  $\text{SnO}_2$  (Figure 2-21) et une poudre de  $\text{NaCl}$ .

La poudre d'alumine, de par sa faible masse moléculaire, est une candidate idéale pour toutes les études mettant en jeu l'absorption des rayons X.

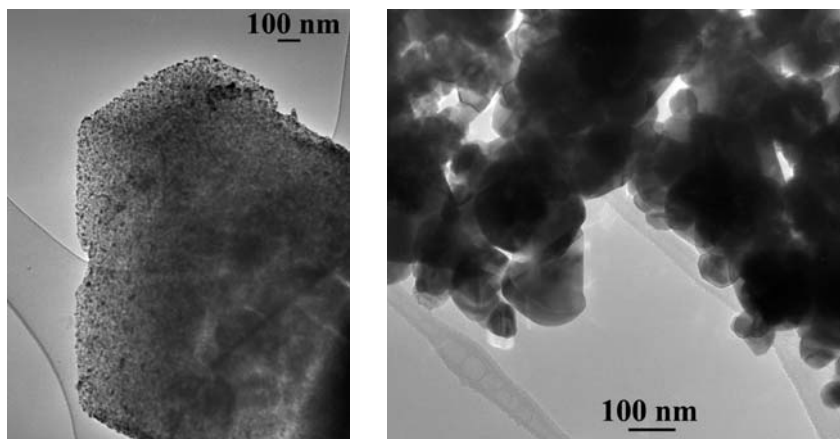


Figure 2-21. Différence de taille des cristallites de la poudre substrat. À gauche,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturée de nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  ; à droite,  $\text{SnO}_2$  imprégnée d'une faible quantité de nanoparticules de  $\text{FePd}$  qui sont indécélables.

La poudre de  $\text{SnO}_2$  est très pure, et présente une ligne de base plate sur les spectres de résonance paramagnétique électronique entre 4 et 1000 K. Elle est donc bien indiquée pour les mesures de résonance ferromagnétique. Par contre, la forte masse atomique de l'atome d'étain ne fait pas du  $\text{SnO}_2$  un bon candidat pour les caractérisations EXAFS.

La poudre de  $\text{NaCl}$ , quant à elle, donne peu de pics de diffraction du fait de sa structure cubique face centrée. Elle est en outre soluble dans l'eau, ce qui permet de récupérer les nanoparticules après recuit pour les observer par microscopie électronique<sup>86</sup>.

Quatre types de recuits ont été réalisées *ex situ*, et les caractérisations par EXAFS et résonance ferromagnétique ont été accompagnées de recuits *in situ* :

1. Recuit de grilles de microscopie électronique à 300°C sous un mélange d'argon 95% et d'hydrogène 5% ;
2. Recuit dans une matrice de  $\text{NaCl}$  à 250°C et 600°C sous argon et hydrogène dans les mêmes proportions ;
3. Recuit dans une matrice de  $\text{NaCl}$  à 600°C sous argon et acétylène en proportion volumique de 1 pour 1 ;
4. Recuit dans une matrice de  $\text{NaCl}$  de 200°C à 600°C par paliers de 100°C, sous argon et hydrogène en proportions 95% / 5%.

La durée des recuits a été de 15 minutes à la température de consigne, atteinte en suivant une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup> pour le premier recuit et de 10°C.min<sup>-1</sup> pour les autres.

Le mélange nanoparticules-NaCl est dissous dans l'eau et centrifugé afin de ne recueillir que les nanoparticules. L'opération est répétée une à trois fois afin d'éliminer la présence résiduelle du substrat de NaCl.

### 2.3.3.1 $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm

Les recuits 1 et 4 ont été appliqués sur les nanoparticules de  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm.

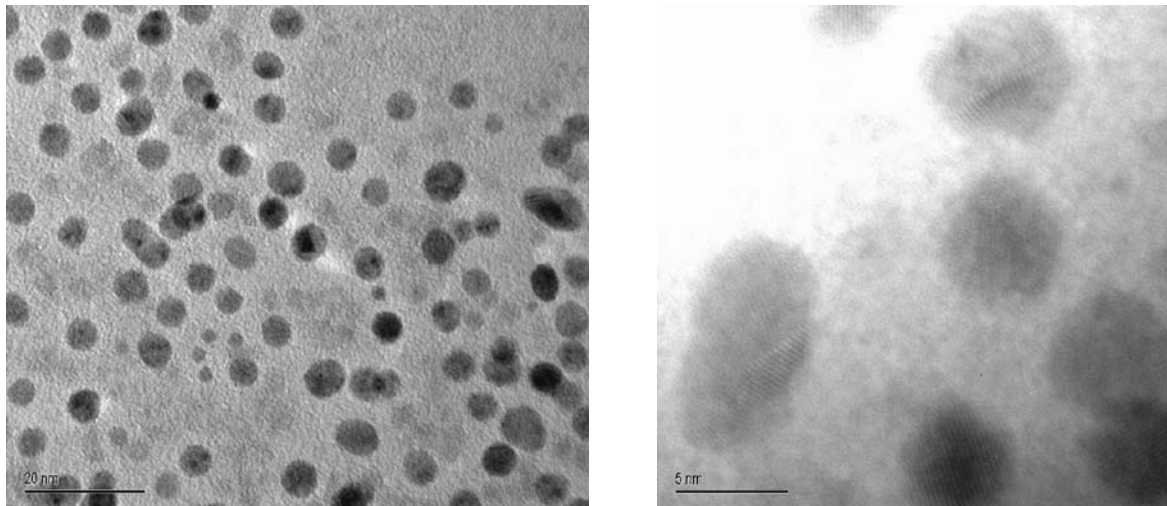


Figure 2-22. Recuit de l'échantillon  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm à 300°C : faible coalescence, et apparition de plans cristallins en image haute résolution.

Le recuit sur grille de microscopie montre une répartition en taille similaire à celle observée avant recuit. Il est cependant possible de faire des images haute résolution, ce qui ne l'était pas avant recuit, et traduit donc un meilleur ordre cristallin, confirmé par la diffraction électronique.

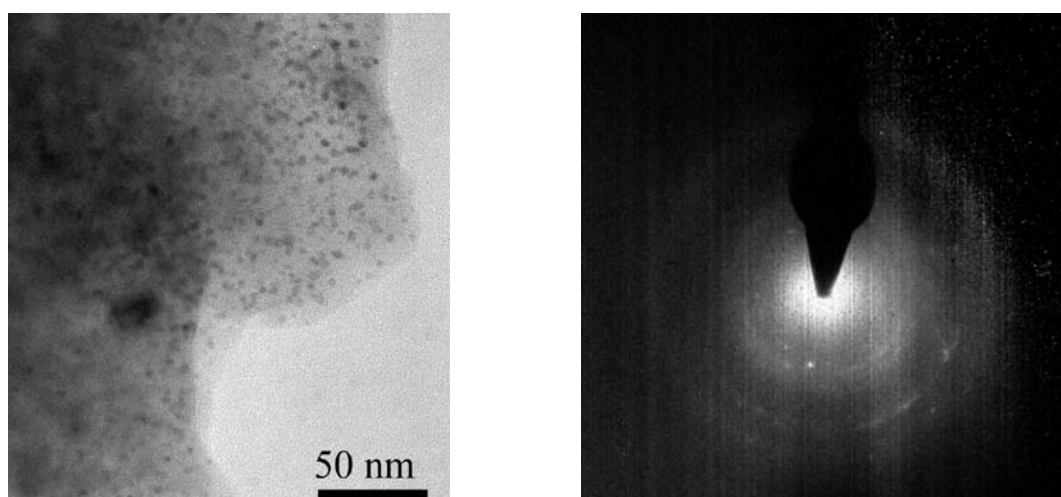


Figure 2-23 :  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm recuit à 200°C dans NaCl. On remarque que tout le NaCl n'a pas été enlevé par lixiviation.



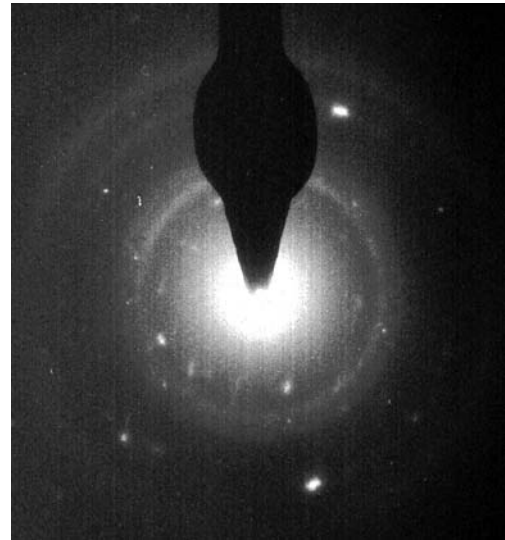
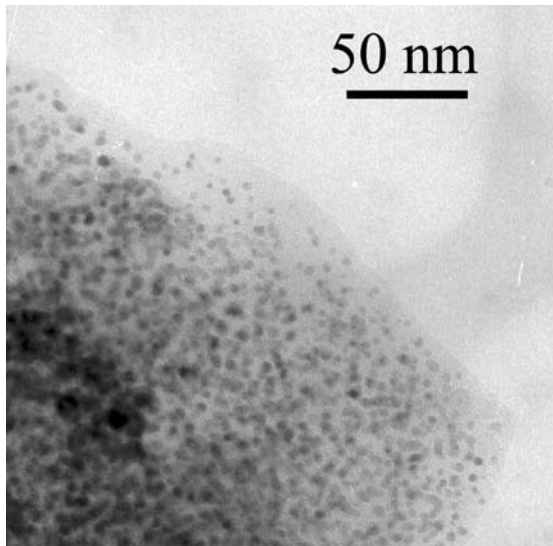


Figure 2-24.  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm recuit à 300°C dans NaCl. On observe une augmentation de la cristallinité

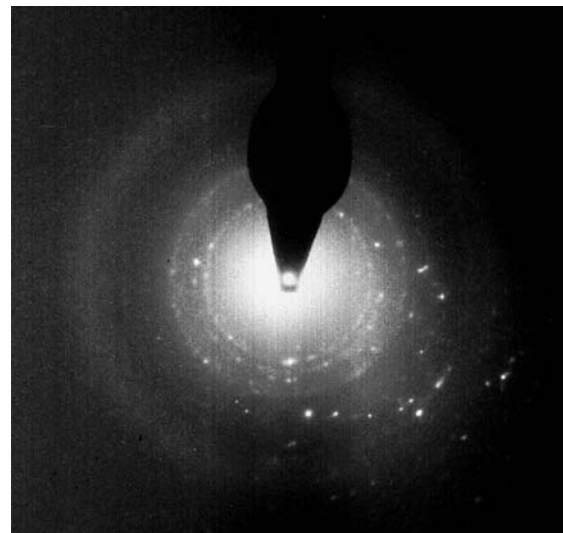
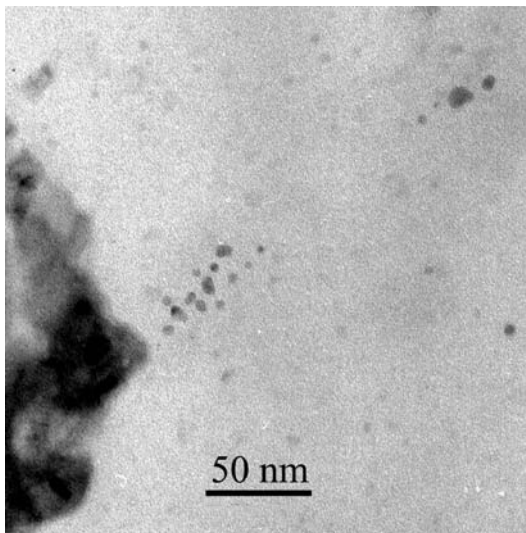


Figure 2-25 :  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm recuit à 200°C dans NaCl. La cristallinité est encore meilleure, laissant apparaître davantage d'anneaux de diffraction en comparaison de la Figure 2-24

L'étude du recuit de  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm montre une augmentation de la taille des cristallites et de la cristallinité, mais nous n'avons pas observé la phase  $L1_0$ .

#### 2.3.3.2 $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm

Les recuits 2 et 3 ont été appliqués à l'échantillon  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm. Le recuit 2 à 600°C des nanoparticules de  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm dans NaCl engendre une large dispersion en taille (Figure 2-26), ainsi qu'une très bonne cristallinité. On observe notamment les pics de la structure FePt  $L1_0$ .

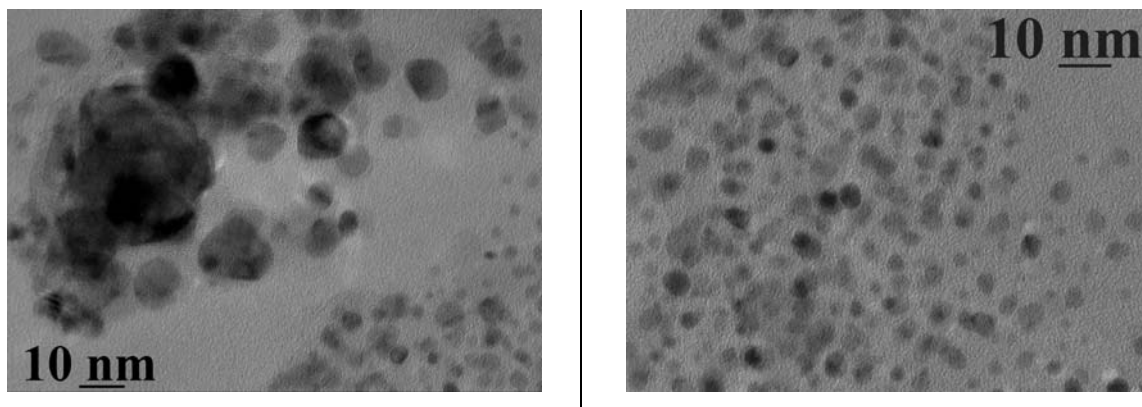


Figure 2-26. Recuit de l'échantillon  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm à 600°C dans le NaCl : forte coalescence des nanoparticules

Cette large distribution est due au fait que le chlorure de sodium que nous avons utilisé ne possède pas assez de surface spécifique pour que les nanoparticules puissent être suffisamment séparées les unes des autres.

Le recuit 3 a comme objectif la croissance d'une couche de carbone protégeant les nanoparticules contre l'oxydation. Le temps de présence de l'acétylène a été de 15 minutes, permettant ainsi à la réaction catalytique de s'opérer et de produire des nanofilaments de carbone.

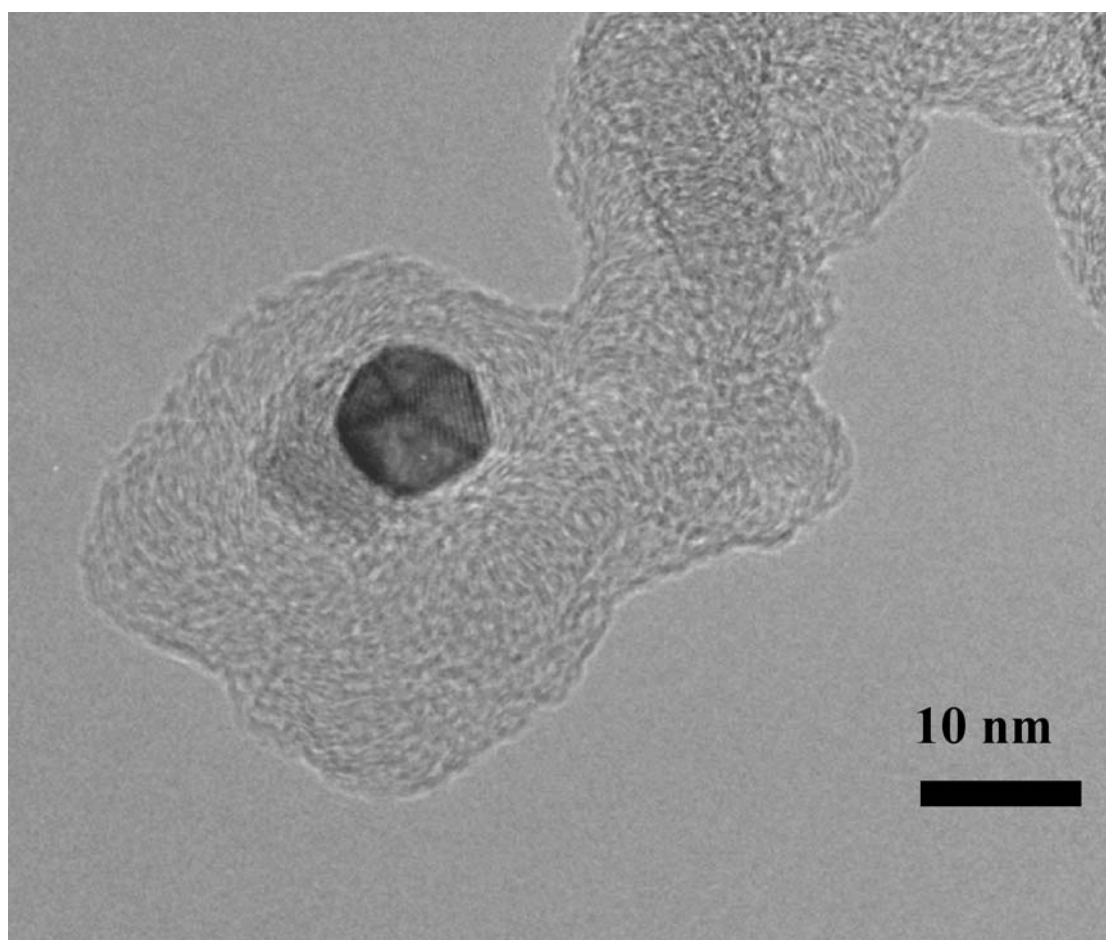


Figure 2-27. Nanoparticule de FePt, entourée d'un nanofilament de carbone. C'est la nanoparticule qui induit la synthèse de ce nanofilament par réaction catalytique avec l'acétylène.

Le recuit induit une augmentation de la taille des nanoparticules qui atteint environ 10 nm. Sur la *Figure 2-27*, on peut observer une nanoparticule bien organisée, entourée de plans graphitiques.

## 2.4 Conclusion

Chaque mode de synthèse possède ses avantages et ses inconvénients. Toutes ces synthèses ont l'inconvénient de produire essentiellement des nanoparticules ou des nanostructures oxydées. La synthèse par voie physique a comme principal défaut de ne pas produire facilement des dépôts homogènes. Dans le cas de la synthèse par voie chimique, on peut obtenir des particules homogènes en taille. Les particules sont davantage sphériques dans le cas de la synthèse chimique. Enfin, la quantité de nanoparticules synthétisées est plus importante par voie chimique que par voie physique. Pour notre étude, la synthèse par voie chimique est donc plus adaptée.

La synthèse par pulvérisation par plasma a produit des dépôts fortement hétérogènes, dont la structure témoigne d'une croissance de type STRANSKI-KRASTANOV, avec une couche d'oxyde de fer supportant des nanoparticules de platine.

Pour ce qui est des nanoparticules obtenues par voie chimique, si l'on se limite aux observations faites par microscopie électronique, certaines synthèses semblent donner des particules métalliques, et d'autres, des particules formées d'oxyde de fer cristallin. Cet oxyde de fer formerait une coquille, alors que le cœur serait constitué d'un alliage riche en platine ou en palladium. L'oxydation durant la synthèse a été mise à profit pour produire des nanoparticules de ferrite de cobalt.

Le recuit permet d'améliorer l'ordre cristallin des nanoparticules métalliques et d'obtenir la phase  $L1_0$ .

Dans la suite de notre étude, nous allons nous concentrer sur les quelques échantillons présentés dans le tableau 2-6, avant et après recuit :

Échantillon	taille moyenne (nm)	% Fe	% Pd	Trecuit °C	gaz	substrat
Fe <sub>57</sub> Pt <sub>43</sub> -2nm	2,1	57	43			
“	“	“	“	250	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	600	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	600	Ar+H <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	NaCl
Fe <sub>40</sub> Pd <sub>60</sub> -5nm	5	40	60			
“	“	“	“	300	Ar+H <sub>2</sub>	carbone amorphe
“	“	“	“	200	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	300	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	400	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	500	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
“	“	“	“	600	Ar+H <sub>2</sub>	NaCl
Fe <sub>x</sub> O <sub>1-x</sub> +Pd-5nm	4	30	70			

Tableau 2-6. Les différents échantillons utilisés dans la suite de l'étude

## **Chapitre 3**

### **Caractérisations structurales**



## 3.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de résumer les différentes études structurales des nanoparticules que nous avons synthétisées.

Les caractérisations chimiques et structurales de nanoparticules reposent sur une multiplication des techniques utilisées, afin de recouper au maximum les informations obtenues. Comme nous l'avons vu brièvement (cf **1.3.2**), les propriétés structurales peuvent être amenées à changer selon la taille des nanoparticules. Ainsi, à la difficulté de détection se rajoutent les précautions qu'il faut prendre lorsque l'on compare les mesures effectuées aux propriétés données pour un matériau massif. Enfin, les nanoparticules bimétalliques à base de fer sont susceptibles de s'oxyder comme nous avons pu l'observer après la synthèse. Ainsi, déterminer l'importance de la phase oxydée est capital pour l'étude des propriétés magnétiques.

Pour cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur des techniques expérimentales les plus couramment utilisées pour la caractérisation des nanoparticules, c'est-à-dire la diffraction des rayons X, la diffraction électronique et l'absorption des rayons.

Dans un premier temps, après avoir introduit les notions indispensables à notre argumentation relatives à la compréhension du phénomène de diffraction, nous nous attarderons sur les résultats obtenus ainsi que les limitations de cette technique. Enfin nous aborderons la technique de spectroscopie d'absorption des rayons X, avec analyse de la structure fine (EXAFS).

## 3.2 Les caractérisations par diffraction.

### 3.2.1 Généralités

Le phénomène de diffusion élastique est un phénomène d'absorption-émission d'une onde par des atomes. Cette onde peut être de nature électromagnétique comme dans le cas des rayons X, ou bien être l'onde de probabilité de présence associée à une particule quantique comme dans le cas de la diffraction électronique. Les ondes émises sont sphériques avec pour centre l'atome diffuseur. En présence de deux atomes diffuseurs, il peut y avoir interférence entre les ondes émises, soit constructive, soit destructive selon leur déphasage. Celui-ci dépend de la direction de l'onde excitatrice, de la distance entre les atomes, de la direction selon laquelle on regarde, de la nature des atomes, et de la longueur d'onde. Si la longueur d'onde est plus large que la distance entre les deux atomes, il ne peut pas y avoir interférence constructive ou destructive.

Le phénomène de diffraction apparaît comme un cas particulier de la diffusion par un ensemble d'atomes : lorsque les positions atomiques sont corrélées, comme c'est le cas dans un cristal, on observe alors l'apparition de directions de l'espace relatives à la direction de l'onde incidente selon lesquelles les ondes émises par les atomes sont en phase, elles interfèrent de manière constructive. C'est le phénomène de la diffraction.

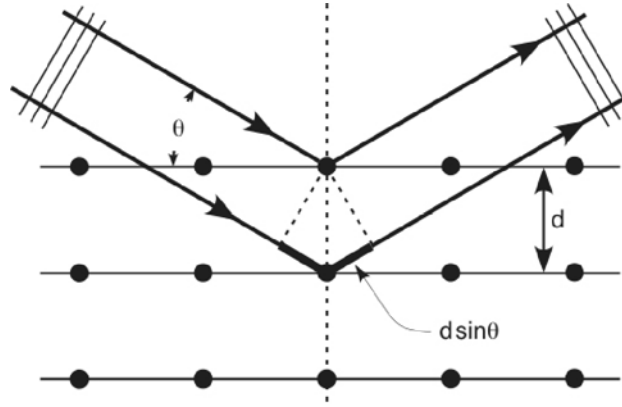


Figure 3-1. Condition de diffraction de Bragg

À partir de la Figure 3-1, on déduit la loi de Bragg à partir du calcul de la différence de chemin optique :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

$d$ , la distance interréticulaire et  $\theta$ , l'angle de diffraction, sont définis sur la figure 3-1.  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'onde incidente.

La loi de Bragg est la loi fondamentale de la diffraction. La présence d'un pic de diffraction à un certain angle permet d'en déduire une distance entre deux plans atomiques. Cependant, il existe un grand nombre de plans atomiques différents dans un cristal, et il y aurait donc a priori un très grand nombre de pics de diffraction. En fait, il n'en est rien, pour plusieurs raisons que nous allons voir.

L'intensité est directement dépendante de la nature des atomes présents dans les plans cristallins diffractants ainsi que de leurs positions relatives par rapport à un nœud de la maille cristalline. Chaque atome apporte un déphasage à l'onde diffusée qui lui est propre, auquel se rajoute un déphasage de par sa position au sein de la maille cristalline. À chaque atome est associé un pouvoir diffusant, et à chaque maille cristalline est associé un facteur de structure

$F(\vec{K})$  tel que :

$$F(\vec{K}) = \iiint_{\text{maille}} f(\vec{r}) \exp(2i\pi \vec{r} \cdot \vec{K}) dV \quad (3-2)$$

$\vec{r}$  est la coordonnée d'un atome dans la maille,  $f(\vec{r})$  est le facteur diffusant associé à chaque atome de la maille et le vecteur d'onde  $\vec{K}$  est donné par la formule ci-dessous :

$$\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (3-3)$$

où  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sont les vecteurs d'ondes de l'onde incidente et diffusée.  $\vec{K}$  dépend de l'angle entre le vecteur d'onde incident et transmis. Ainsi, si l'on veut déterminer le diffractogramme d'une espèce chimique donnée, il est nécessaire de calculer la fonction  $F(\vec{K})$  pour tous les  $\vec{K}$ .

Le facteur de structure peut être nul pour certaines conditions de Bragg. C'est par exemple le cas des réseaux cubiques faces centrées monoatomiques tel que l'or, qui ne peuvent pas présenter de pics relatifs aux directions [100] et [110]. Le premier pic qui apparaît est donc le pic [111].

En condition de Bragg,  $\vec{K}$  est égal à l'inverse de la distance entre deux plans. Ainsi, pour calculer le diffractogramme, on peut considérablement limiter l'intégrale en ne considérant que les directions effectivement autorisées par la loi de Bragg. Si l'on effectue une transformée de Fourier du réseau cristallin direct, on obtient un réseau réciproque constitué de nœuds représentant les mailles cristallines élémentaires. Les conditions de diffraction reviennent à considérer que le vecteur  $\vec{K}$  pointe sur l'un de ces nœuds.

Il existe un autre facteur qui va influencer l'intensité d'un pic dans une orientation donnée. Il s'agit du facteur de forme. Il résulte de la forme des cristallites diffusantes. Il peut être écrit de cette manière :

$$L(\vec{K}) = \sum_{\text{cristal}} \exp(2i\pi \vec{r} \cdot \vec{K}) \quad (3-4)$$

Dans le cas d'un cristal infini, la zone diffusante est aussi infinie, et deux ondes diffusées situées à l'infini l'une de l'autre vont interférer. L'angle selon lequel on observe un pic de diffraction est très précis, et la largeur du pic ne dépendra que de la largeur angulaire intrinsèque du faisceau incident. À l'inverse, si les cristallites sont très petites, les ondes diffusées sont très proches les unes des autres, et les conditions d'interférence sont moins contraignantes : les pics s'élargissent. La variation de la largeur des pics en fonction de la taille des cristallites est donnée par la formule de Scherrer :

$$H_1 = \frac{k \cdot \lambda}{\tau \cdot \cos \theta} \quad (3-5)$$

où  $H_1$  est la largeur angulaire à mi-hauteur en radians du pic à l'angle  $\theta$  associé à une cristallite.  $k$  est un facteur est égal à 0,89,  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\tau$  est la taille moyenne des cristallites (voir *Figure 3-2*).



### Evolution de la largeur de raie avec la taille des cristallites

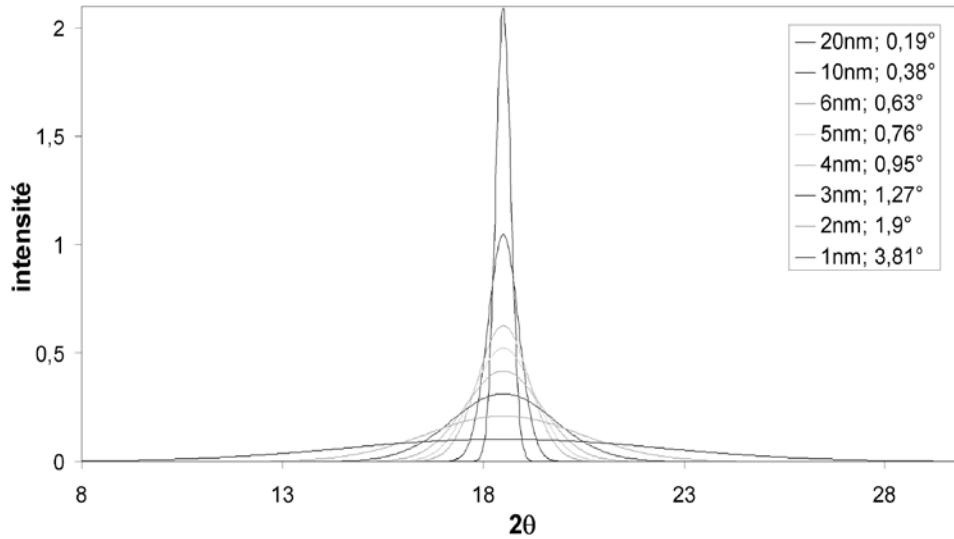


Figure 3-2. Évolution de la largeur de raie avec la taille des cristallites selon la formule de Scherrer, pour la longueur d'onde  $\text{MoK}\alpha$  à  $0,7107\text{\AA}$ . Plus la raie est large, plus l'intensité est faible; seule l'aire est conservée. Il est ainsi plus difficile de détecter la diffraction par les petites particules.

Il est ainsi possible de déterminer la taille de nanoparticules cristallines à partir de la largeur des pics de diffraction.

Connaissant les lois régissant le phénomène de diffraction, il est possible de calculer les intensités des pics de diffractions à partir de la connaissance des positions atomiques dans une cristallite :

$$I(\vec{K}) = I_0 \left( \left| F(\vec{K}) \right| L(\vec{K}) \right) . L.P \quad (3-6)$$

$I_0$  est l'intensité incidente,  $L$  et  $P$  sont respectivement des facteurs de Lorentz et de polarisations dépendant de l'angle d'incidence<sup>87</sup>.

Pour réaliser de tels calculs, nous avons utilisé le programme DISCUS<sup>88,89</sup>. Ce programme permet notamment de calculer l'intensité et largeur des pics que ce soit en calculant selon toutes les directions du réseau réciproque, ou en se limitant uniquement au calcul selon les directions principales du réseau réciproque.

### 3.2.2 Diffraction des rayons X

Cette technique est la plus performante et la plus facile à mettre en œuvre pour déterminer la structure cristalline d'un matériau macroscopique. Nous nous limiterons à la diffraction de poudres puisque les particules sont orientées aléatoirement. Les rayons X diffractés prennent dans ce cas la forme de cônes de diffraction ayant pour centre l'échantillon. Par projection sur un plan, on obtient des cercles concentriques dont le diamètre est proportionnel aux angles de diffraction. La diffraction des rayons X a été utilisée dans ce travail pour déterminer les structures des nanoparticules obtenues par voie chimique, que ce soit après la synthèse ou

après le recuit. Nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X avec une source de molybdène et un détecteur par ionisation. L'avantage d'une source molybdène est d'avoir une petite longueur d'onde qui permet d'atténuer l'effet de la petite taille des nanoparticules sur la largeur des pics.

Les rayons X sont produits par l'excitation de la raie  $K\alpha$  du molybdène et possèdent une longueur d'onde de  $0,7093 \text{ \AA}$ . Les raies satellites sont très proches de la raie principale et nous les considérons confondues avec la raie  $K\alpha$ . Ce rayonnement est produit par bombardement d'une anode en molybdène : une cathode de tungstène est chauffée et soumise à un fort potentiel électrique (de l'ordre de 30 kV) grâce à une anode en molybdène. Cette anode est bombardée par des électrons (courant de 30 mA) et produit deux types de rayonnement. Un rayonnement de freinage des électrons, et un rayonnement provenant de la fluorescence des atomes de molybdène. Un filtre est utilisé pour permettre de ne sélectionner que cette longueur d'onde. Les rayons X ainsi produits par la source sont mis en forme par un collimateur qui permet au faisceau de rayons X d'avoir une forme rectangulaire d'angle solide désiré. Une fois collimaté, le faisceau a une largeur à mi-hauteur de  $0,1312^\circ$  dans le plan du détecteur.

Lors de la mesure de la largeur du pic de diffraction, il est important de tenir compte du fait que ce pic est en fait la résultante d'une convolution entre la géométrie angulaire du faisceau incident et le pic qui serait produit par le faisceau incident équivalent à une impulsion Dirac. Considérant la largeur à mi-hauteur intrinsèque du faisceau incident, si l'on applique la formule de Scherrer à  $0^\circ$  au pic correspondant au faisceau incident, on trouve une taille de cristallite hypothétique de 12 nm. Cela signifie que pour des particules de 12 nm et plus, c'est la largeur du faisceau incident qui est prépondérante dans la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction observés.

Le porte-échantillon est placé au centre du dispositif expérimental. Il est ajusté de manière à ce que le faisceau de rayons X passe entièrement dans l'échantillon à mesurer. Un morceau de plomb est placé derrière le capillaire afin d'absorber le faisceau direct. C'est le « beam-stop ». Un détecteur de la forme d'un arc de cercle couvrant  $120^\circ$  est placé dans le plan horizontal derrière l'échantillon et le beam-stop. Ce détecteur fonctionne selon le principe d'ionisation d'un gaz d'azote: Lorsqu'un photon vient interagir avec le gaz, apparaît alors un électron et un ion. Aux extrémités du détecteur se trouvent une anode et une cathode. Chacune de ces électrodes va détecter la charge positive ou négative à un instant donné. La différence de temps entre les deux détections permet de déduire l'emplacement de l'évènement "ionisation" dans le détecteur. Il est ainsi possible de remonter à l'angle que forme les faisceaux diffractés par rapport au faisceau incident. Une prise de mesure de diffraction des rayons X dure au minimum 24 heures.

Par évaporation du solvant de la suspension colloïdale, nous obtenons une poudre qui est introduite dans un capillaire en verre. Ce type de préparation a le défaut d'exposer les nanoparticules directement à l'air, ce qui risque de les oxyder<sup>1</sup>. Par ailleurs, les quantités de nanoparticules nécessaires sont relativement importantes par rapport à la quantité disponible après une synthèse.

L'autre solution est d'utiliser un matériau divisé comme substrat pour les nanoparticules. Nous avons essayé plusieurs substrats :  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{NaCl}$ .

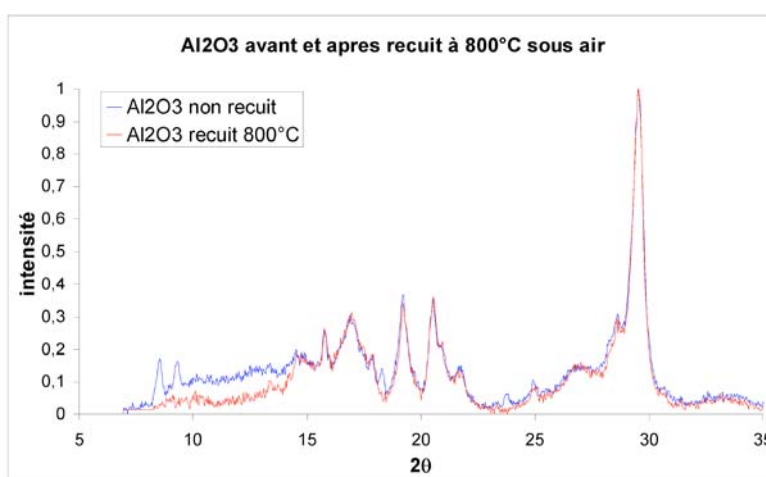


Figure 3-3. DRX du substrat de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant et après recuit sous air.

La diffraction de la poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilisée est représentée *Figure 3-3*. On remarque qu'elle n'est pas stable durant le recuit. L'analyse des pics par rapport aux données bibliographiques montre que cette poudre est un mélange d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en phase  $\alpha$  et  $\kappa$ , et d'une alumine hydroxydée qui disparaît lors du recuit<sup>90,91</sup>. On peut notamment remarquer que la largeur du pic principal est assez importante, ce qui pourrait signifier que la taille des cristallites est plus petite que la taille maximale observable de 12 nm via la formule de Scherrer. En mesurant la largeur du pic principal, on trouve une taille moyenne des cristallites de 8 nm, en désaccord avec l'observation en microscopie électronique. Soit les grains sont formés d'un assemblage de plusieurs cristallites, soit un désordre structural entraîne un élargissement des pics. Un tel désordre peut notamment être responsable de la zone de diffusion située entre 7 et 23°.

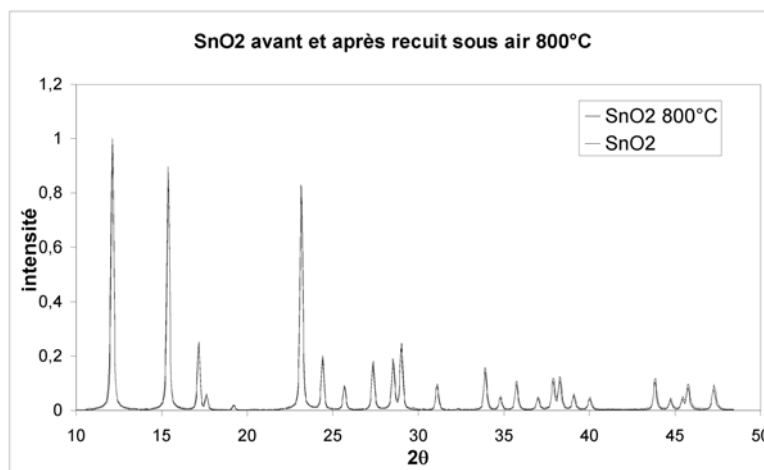


Figure 3-4. Diffractogramme du  $\text{SnO}_2$  avant et après recuit

Le  $\text{SnO}_2$  présente une cristallinité bien meilleure que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi qu'une invariance de la structure après recuit. Cependant il présente l'inconvénient de produire des pics de diffraction proches des positions théoriques de nos particules. Par ailleurs, l'étain ayant un numéro atomique élevé absorbe davantage les rayons X que les autres substrats.

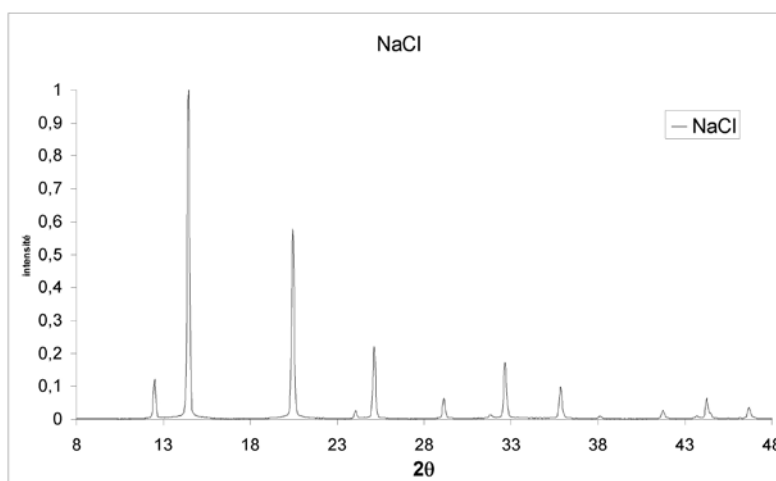


Figure 3-5. Diffraction du substrat de  $\text{NaCl}$ .

La poudre de  $\text{NaCl}$  a été choisie pour l'absence de pics dans la zone d'intérêt située autour de  $18^\circ$ , où est sensé sortir le pic le plus intense des phases  $\text{FePt}$  ou  $\text{FePd}$ . En outre,  $\text{NaCl}$  est soluble dans l'eau. Il devient ainsi possible d'éliminer le substrat afin d'observer les nanoparticules par microscopie électronique après recuit.

### 3.2.3 La diffraction électronique

Le principe physique est le même que pour la diffraction de rayons X si ce n'est que les ondes utilisées sont les ondes de probabilité de présence des électrons. L'énergie des électrons est de l'ordre de 200 keV, soit une longueur d'onde associée de 2,5 pm. Ainsi les conditions de diffraction sont très différentes puisque la longueur d'onde électronique est 30 fois plus petite

que celle des rayons X. En outre, la section efficace de diffusion pour une onde électronique est bien plus importante que pour des rayons X. Ainsi, les intensités diffractées sont telles que l'on peut les observer sans qu'il y ait nécessité d'accumuler les données comme dans le cas des rayons X en laboratoire. La faible longueur d'onde implique que les motifs de diffraction dévient peu de l'axe optique, ce qui permet ainsi d'observer davantage de pics de diffraction sur le plan image. Dans le cadre d'une diffraction d'un échantillon sous forme d'une poudre, le résultat est toutefois très similaire à celui d'une diffraction de rayons X. On retiendra que la résolution angulaire d'une diffraction électronique est par contre en deçà de celle produite par des rayons X. L'avantage du microscope électronique est de sélectionner des zones très localisées que l'on souhaite faire diffracter.

La détermination des angles de diffraction est faite grâce à l'utilisation d'un étalon d'or dont la diffraction est prise à la même longueur de caméra que l'échantillon, et dont le motif de diffraction est connu.

Pour mesurer précisément les positions des raies de diffraction, nous utilisons un traitement d'image qui consiste à reporter toutes les taches de diffraction dans une même direction, et de tracer le profil d'intensité lumineuse selon cette direction.

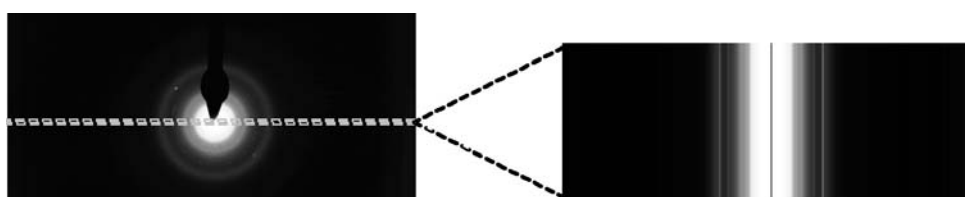


Figure 3-6. Diffractogramme électronique du  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm et agrandissement d'un profil de diffraction électronique le long d'une ligne horizontale

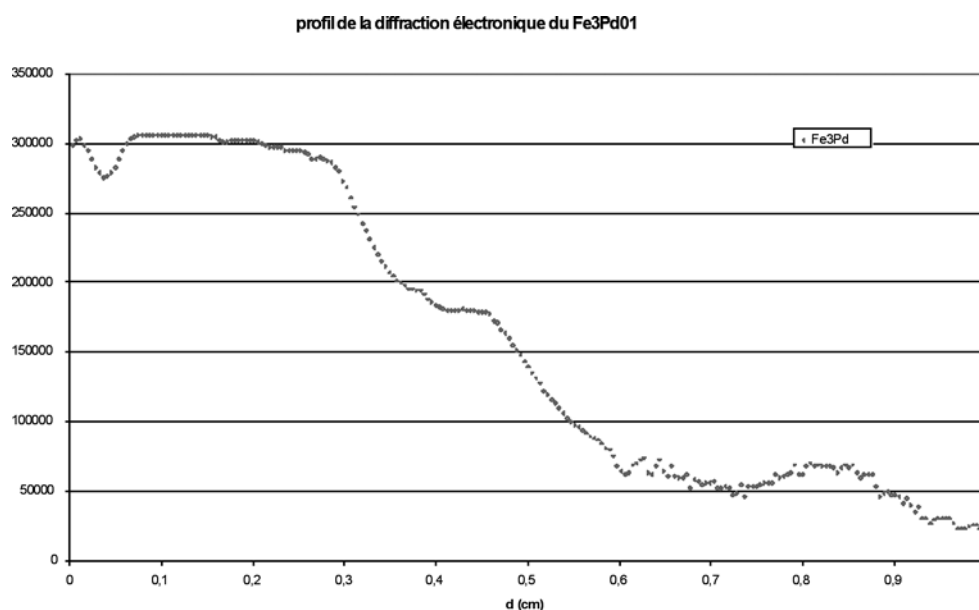


Figure 3-7. Profil de diffraction électronique de l'échantillon  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm non recuit tracé à partir des niveaux de gris. L'abscisse représente les distances mesurées sur le film photographique

### **3.2.4 Traitement des données**

À partir du paramètre de maille et des indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ , il est possible de calculer les distances interréticulaires  $d_{hkl}$ . En formulant l'hypothèse de la structure cristalline de nos particules, il est alors possible d'ajuster les paramètres cristallins afin que les distances interréticulaires calculées soient ajustées au plus près des distances théoriques. Notre méthode de convergence est la méthode des moindres carrés.

Parallèlement, il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites grâce à la formule de Scherrer. Pour cela, nous mesurons la largeur à mi-hauteur des pics en y ajustant une gaussienne.

Une fois les paramètres déterminés, un calcul numérique est effectué par le programme DISCUS, qui permet de tracer une courbe de diffraction théorique. Le modèle utilisé pour le calcul est un cristal de taille comparable à celle déterminée par la formule de Scherrer. Ce type de calcul peut être assez long (plusieurs jours) dans le cas de cristallites assez grosses, et dans le cas où l'on calcule la diffusion totale du cristal. La courbe théorique est ensuite comparée à la courbe expérimentale.

### **3.2.5 Mesures réalisées**

#### **3.2.5.1 Échantillons non recuits**

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés non recuits montrent avant tout des pics assez larges que l'on peut associer à une taille de cristallites assez faible, que ce soit par diffraction des rayons X ou par diffraction électronique. Les échantillons non recuits présentent un pic assez large sortant à  $10,5^\circ$ , attribué au surfactant utilisé lors de la synthèse<sup>52</sup>.

##### ***3.2.5.1.1 Échantillon $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm non recuit***

La structure du  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm non recuit est la structure la mieux définie observée après synthèse. Il est possible d'évaluer précisément la position des pics.

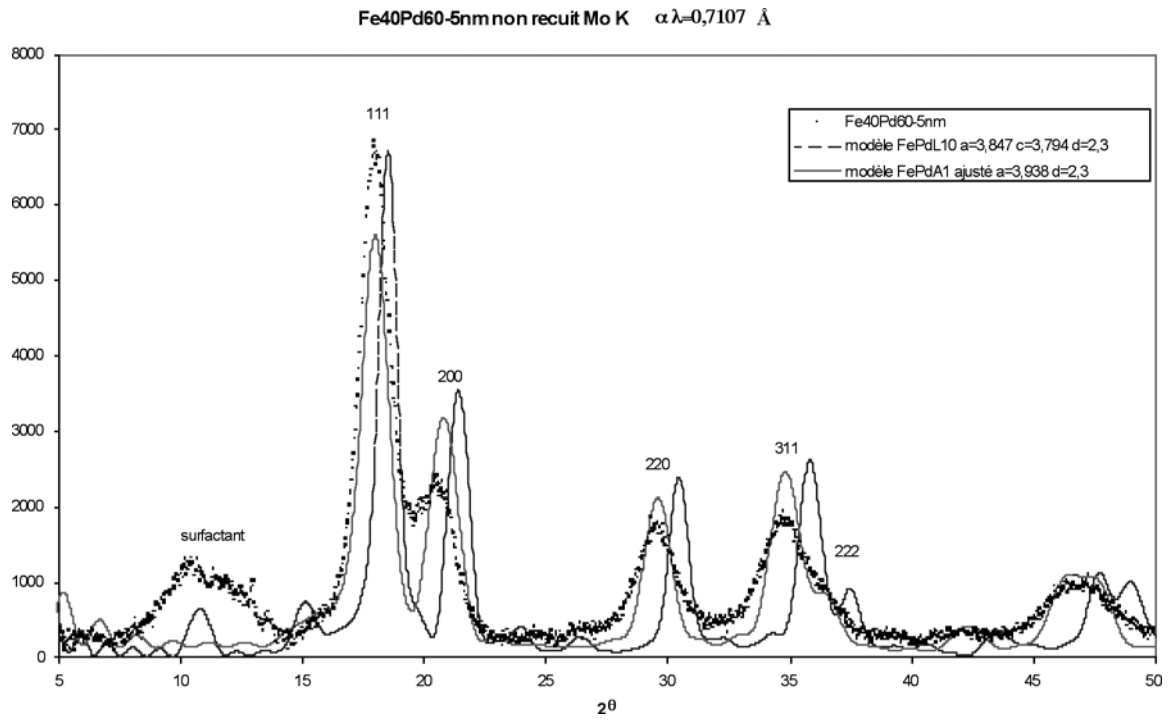


Figure 3-8. Diffractogramme de l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm et diffractogrammes calculés pour la phase A1 à partir du paramètre de maille déterminé expérimentalement, et la phase FePd L1<sub>0</sub> théorique.

La structure cristalline correspond à une maille cubique faces centrées composée d'atomes identiques, ce qui signifie que les atomes de fer et de palladium n'ont pas de sites préférentiels dans la maille cristalline, et nous permet de conclure que l'on a une phase A1 avec un paramètre de maille de 3,94 Å.

FePd A1 a : 3,943 Å

2θ °	d <sub>hkl</sub> Å	d <sub>hkl</sub> th Å	err	h	k	l
17,92	2,277	2,276	0,001	1	1	1
20,56	1,987	1,972	0,016	2	0	0
29,67	1,385	1,394	0,009	2	2	0
34,74	1,188	1,189	0,001	3	1	1
36,55	1,131	1,138	0,007	2	2	2

Tableau 3-1. Différence entre les distances interréticulaires calculées et expérimentales pour une phase A1 de paramètre de maille donné.

L'application de la formule de Scherrer sur chaque pic de diffraction permet d'évaluer la taille moyenne des cristallites. Nous effectuons la moyenne des diamètres donnés par la formule sur chaque pic bien défini. Nous trouvons ainsi un diamètre de 2,25 nm, ce qui est nettement inférieur aux diamètres de 4,5 nm observés par microscopie électronique.

A titre de comparaison, sur la Figure 3-8 nous avons placé les calculs numériques effectués avec une cristallite diffractante de 6x6x6 mailles élémentaires de paramètre 3,943 Å, soit un cube de 2,3 nm de côté. Si l'on compare les intensités calculées aux intensités mesurées, on constate que les largeurs à mi-hauteur des pics [111] sont similaires, mais que les intensités maximales des autres pics théoriques sont supérieures aux intensités expérimentales. Nous associons ces différences au fait que les nanoparticules ont une structure présentant un

désordre cristallin assez conséquent ayant pour résultat la diminution de l'intensité des pics de faibles distances interréticulaires, traduisant d'une absence de corrélation entre les atomes relativement éloignés. Cet argument est confirmé par une étude plus détaillée des largeurs de raies comme présenté sur la *Figure 3-9*. Plus on a un  $d_{hkl}$  faible, plus le désordre est important, et plus les pics sont élargis. Or les pics s'élargissent effectivement si l'on va vers les faibles  $d_{hkl}$ . Thomson *et al* ont montré la différence de diamètre pour des nanoparticules de FePt produit par la synthèse de Sun *et al*, selon que l'on les observe par diffusion de neutrons aux petits angles, ou par diffraction des rayons X<sup>92</sup>.

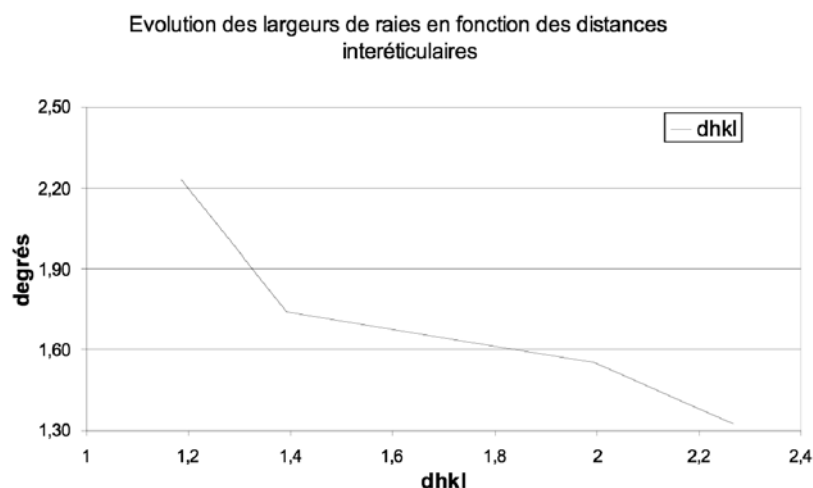


Figure 3-9. Évolution des largeurs de raies en fonction des distances interréticulaires: mise en évidence du désordre cristallin.

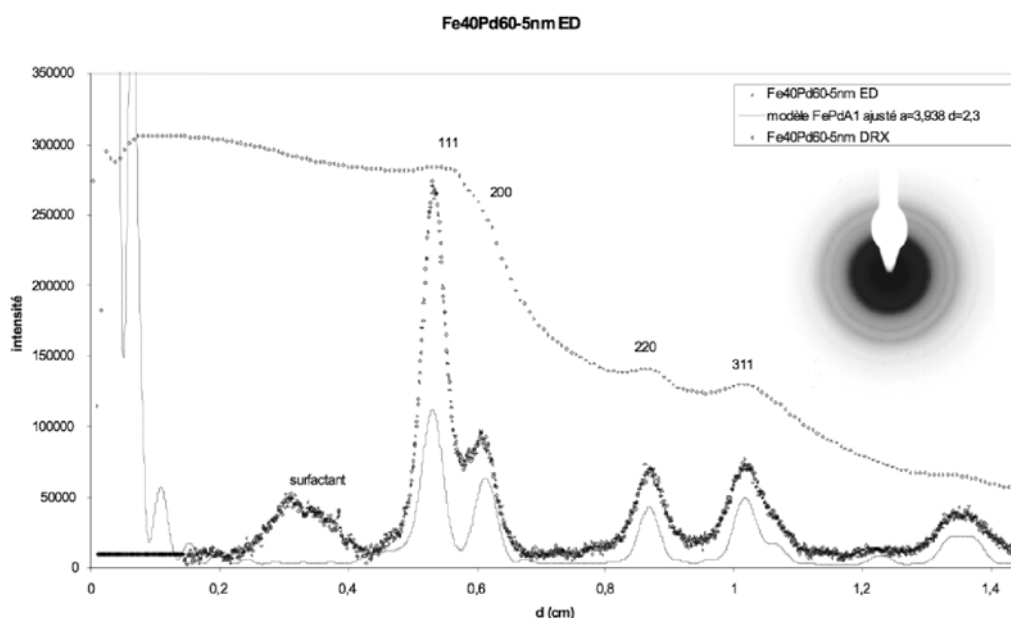


Figure 3-10. Comparaison des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par diffraction électronique, et calcul d'une structure de Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm de 6x6x6 mailles.

Ce désordre structural peut provenir d'une oxydation partielle des nanoparticules. On peut aussi imaginer une structure de type cœur-coquille<sup>92</sup>: un cœur constitué d'une structure



cristalline d'un alliage bimétallique en phase A1 entouré d'une coquille en oxyde de fer amorphe.

### 3.2.5.1.2 Structure de l'échantillon $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm

La taille des particules étant plus petite que dans le cas du  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm, on s'attend à voir des pics plus larges. Nous avons mesuré la diffraction électronique et la diffraction des rayons X.

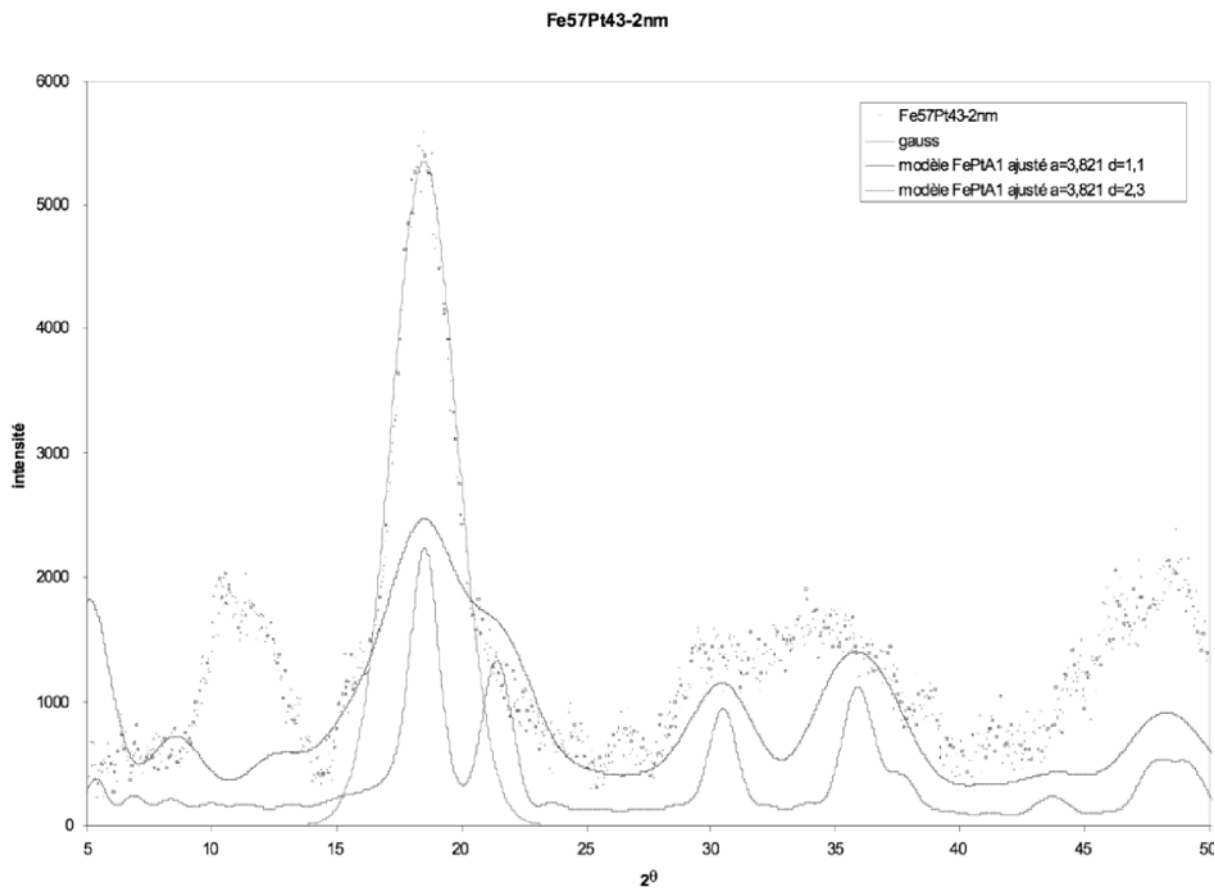


Figure 3-11. DRX du  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm et modèles pour deux tailles de cristallites.

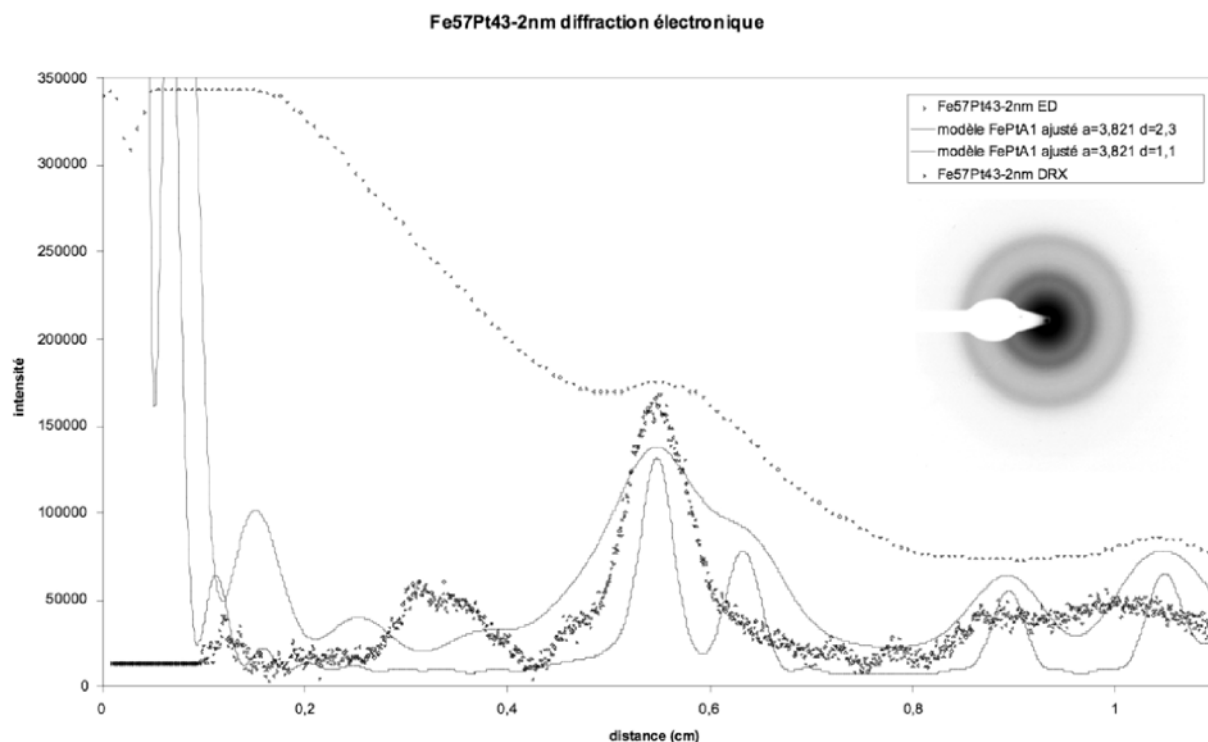


Figure 3-12. Diffraction électronique du  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm et modèles calculés à partir de la position du pic principal pour deux tailles de cristallites, ainsi que la DRX correspondante

La Figure 3-12 montre un bon accord entre diffraction électronique et diffraction des rayons X. La structure est difficile à résoudre du fait de la présence d'un seul pic bien défini. Il est toutefois possible d'évaluer une taille des cristallites à partir de sa largeur à mi-hauteur grâce à la formule de Scherrer : 1,3 nm. En se reportant à l'image MET de ces nanoparticules, on observe une taille de celle-ci égale à 2,25 nm en moyenne. Comme pour le  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm, deux possibilités s'offrent à nous. Soit les cristallites diffractantes sont plus petites que le diamètre donné par la microscopie électronique, soit elles ont la bonne taille, mais possèdent un désordre cristallin. Nous avons tracé sur la Figure 3-11 le spectre modèle calculé pour deux cristallites différentes, de 3x3x3 mailles et de 6x6x6 mailles. Si une maille de 3x3x3 donne un profil où les pics se chevauchent, on remarque cependant que les pics secondaires sont assez intenses par rapport au pic principal. Il n'en est pas de même pour une cristallite 6x6x6 où l'intensité est plus faible. Un tel désordre peut aussi expliquer l'élargissement de la raie principale.

FePt A1		a= 3,821 Å				
2θ	$d_{hkl}$ Å	$d_{hkl}$ calc Å	err	h	k	l
18,50	2,206	2,206	0,000	1	1	1

Tableau 3-2. Evaluation de la structure de l'échantillon  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm. La structure semble être une phase cubique de paramètre de maille équivalent à celui d'une structure de type FePtA1

### 3.2.5.2 Recuits.

Différents recuits ont été réalisés à différentes températures. Les échantillons recuits sont le  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm et le  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm. Le recuit induit plusieurs transformations structurales. La première est l'augmentation de l'intensité des pics. La deuxième est l'augmentation de la taille si l'on est en condition de coalescence. La troisième transformation consiste en un éventuel changement de phase cristalline.

#### 3.2.5.2.1 $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm

Trois types de recuits ont été réalisés pour  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm : un recuit à 250°C et à 600°C sous argon et hydrogène, et un recuit à 600°C sous argon et acétylène. Un substrat de NaCl réduit en poudre a été utilisé comme support d'imprégnation.

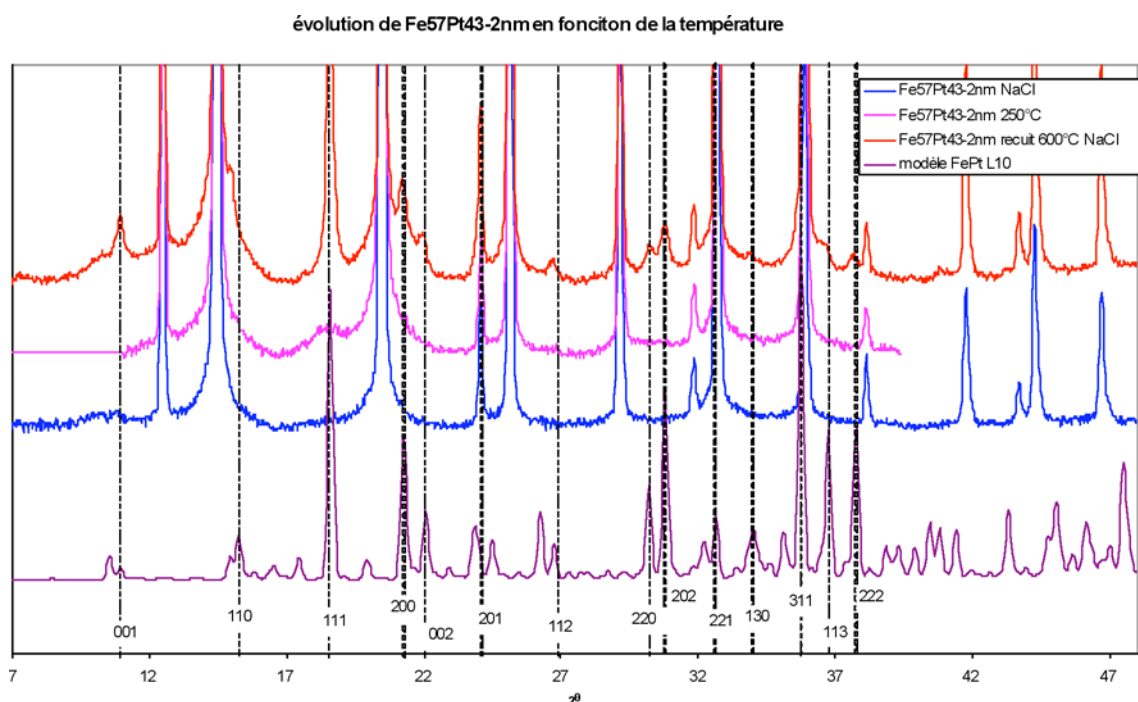


Figure 3-13. Variation du spectre de diffraction des nanoparticules de  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm. On peut remarquer une augmentation importante des pics lors du recuit.

Le premier diffractogramme réalisé est celui des nanoparticules non recuites, afin de le comparer à celui représenté Figure 3-11. On observe l'absence du pic [111]. Une telle absence peut avoir plusieurs raisons. La première est que la quantité de matière serait trop faible par rapport au NaCl. Ainsi, les rayons X seraient majoritairement diffusés par le substrat. Alors que le recuit s'opère, on voit apparaître le pic [111]. Une analyse de la largeur de ce pic nous montre qu'il est très fin, d'une largeur comparable à la largeur intrinsèque du dispositif expérimental.

En prenant la gaussienne ajusté au pic [111] du recuit à 600°C et en prenant la largeur de raie déterminée pour l'échantillon non recuit sans NaCl, on obtient la Figure 3-14 :

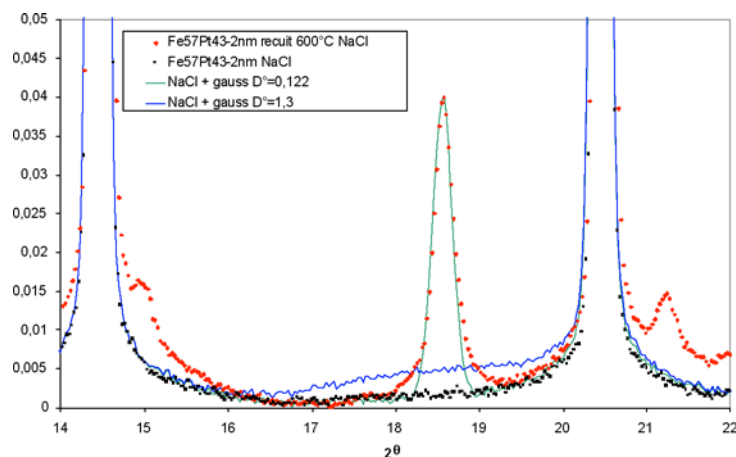


Figure 3-14. Comparaison entre la somme du diffractogramme de NaCl et de la gaussienne d'ajustement par rapport à la courbe expérimentale et la même somme avec une gaussienne de largeur de raie déterminée par le diffractogramme Figure 3-11

Ainsi il est plausible que la largeur de la raie soit effectivement à l'origine de l'absence d'un pic mesurable pour l'échantillon non recuit déposé dans NaCl. Intéressons-nous maintenant à la largeur de raie proprement dite. Le fait que la largeur de raie soit de l'ordre de la largeur intrinsèque signifie que les nanoparticules sont d'une taille minimale de 12 nm, ce qui confirme les observations d'augmentation de la taille des nanoparticules faites par microscopie. On remarque par ailleurs que seules sont observées les particules les plus grosses par diffraction ; cela tient du fait que la masse des petites particules par rapport aux grosses est négligeable.

Grâce à l'indexation des pics du recuit à 600°C, il est possible de déterminer la structure :

FePtL1 <sub>0</sub>		a : 3,852		c : 3,721		
2θ	d <sub>hkl</sub>	d <sub>hkl</sub> calc	err	h	k	l
10,94	3,720	3,721	0,001	0	0	1
18,57	2,198	2,198	0,000	1	1	1
21,22	1,926	1,926	0,000	2	0	0
26,68	1,537	1,536	0,001	1	1	2
30,78	1,336	1,362	0,026	2	2	0

Tableau 3-3. Détermination de la structure de l'échantillon Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm recuit sous hydrogène et argon. On trouve une phase de type L1<sub>0</sub>

La structure montre que l'on a une phase quadratique de paramètre cristallin a=3,852Å et c=3,721Å. Ainsi, il s'est produit un changement de phase lors du recuit.

Nous avons aussi observé l'échantillon à 600°C par diffraction électronique.

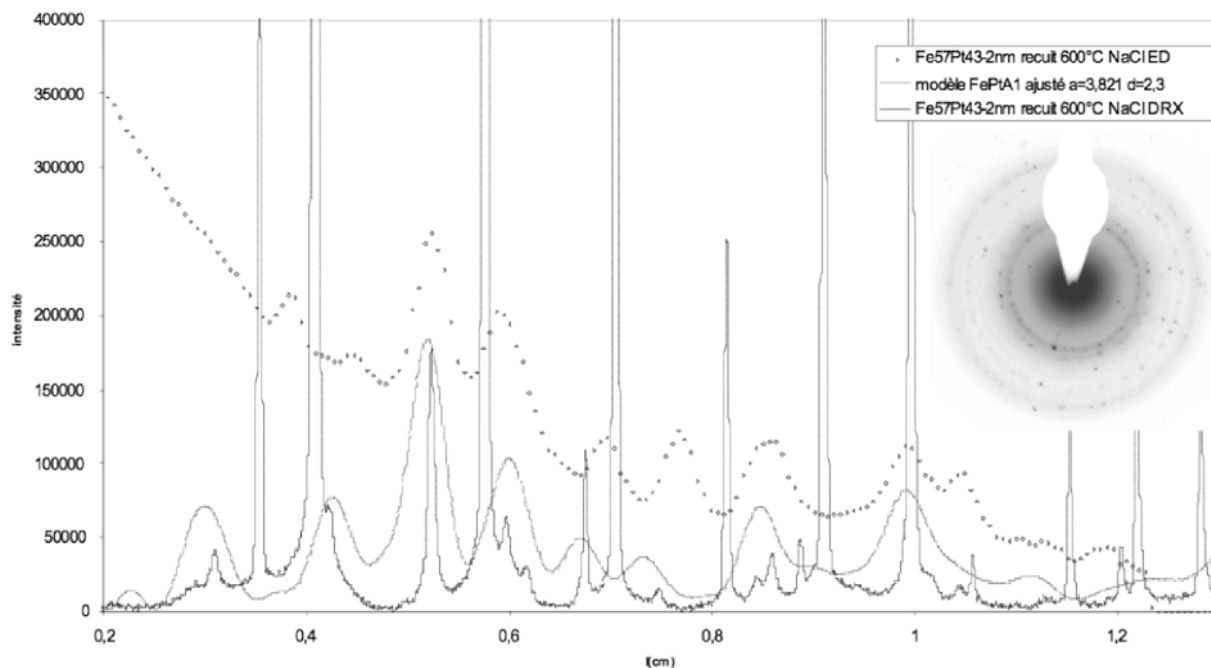


Figure 3-15. Comparaison entre la diffraction électronique, la diffraction des rayons X et le modèle associé à la diffraction des rayons X.

La cohérence entre le modèle, la diffraction des rayons X et la diffraction électronique est assez bonne, hormis pour les pics [001] et [110] qui sortent à une position différente pour la diffraction électronique. Par comparaison avec un spectre du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nous pouvons attribuer ces pics à un oxyde de fer.

comparaison ED DRX du Fe57Pt43-2nm recuit à 600°C

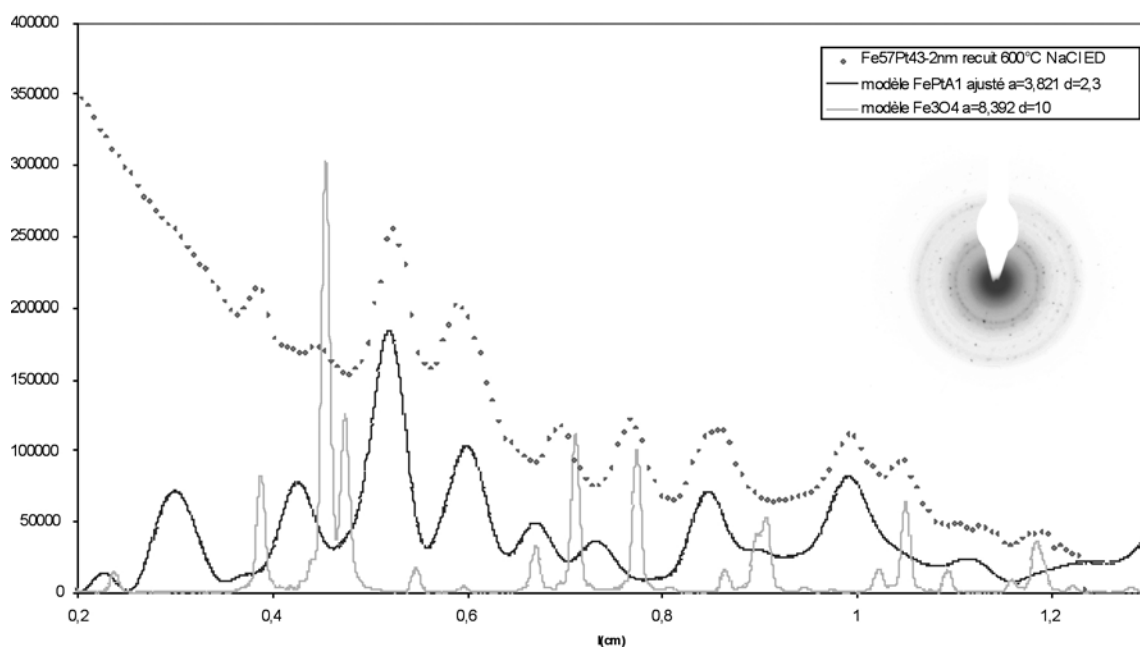


Figure 3-16. Comparaison entre la diffraction électronique et les modèles de FePt et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Ainsi, il semble que le processus d'obtention des nanoparticules en vue de la microscopie induise l'apparition d'une couche d'oxyde suffisamment importante et bien organisée pour

être observable par diffraction électronique. La dissolution dans l'eau de l'ensemble NaCl+nanoparticules provoque probablement une forte oxydation des nanoparticules.

### 3.2.5.2.2 $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm

Une série de recuits du  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm à différentes températures a été effectuée. Comme pour l'échantillon  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm, le mélange  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm+NaCl non recuit ne présente pas de pics provenant des nanoparticules. Aucune observation des pics intenses tel que le pic [111] n'a pu être faite. Nous attribuons cette absence à une trop faible quantité de matière présente dans l'échantillon pour qu'elle puisse être détectée.

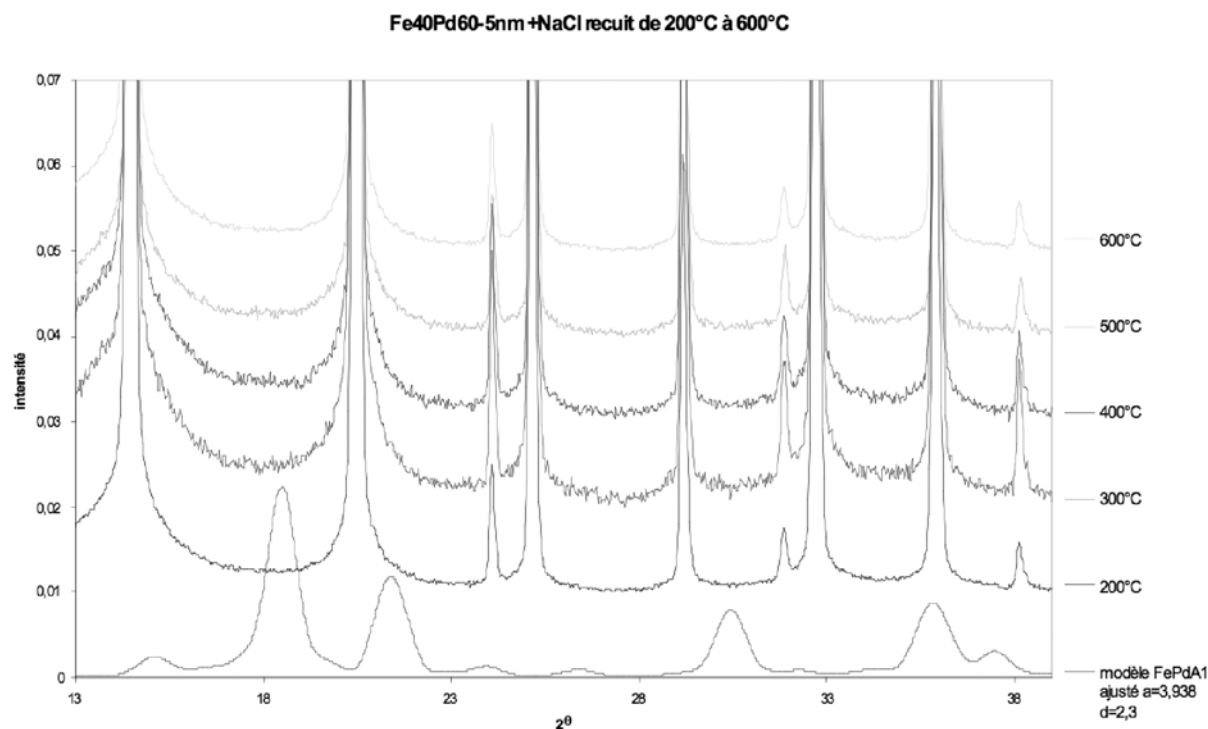


Figure 3-17. Diffraction de l'échantillon de  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm +NaCl après différents recuits. On remarque une absence des pics relatifs à la structure FePd, que ce soit la phase A1 ou  $L1_0$ .

Le recuit sur grille de microscopie effectué à 300°C montre, quant à lui, une évolution du paramètre de maille.

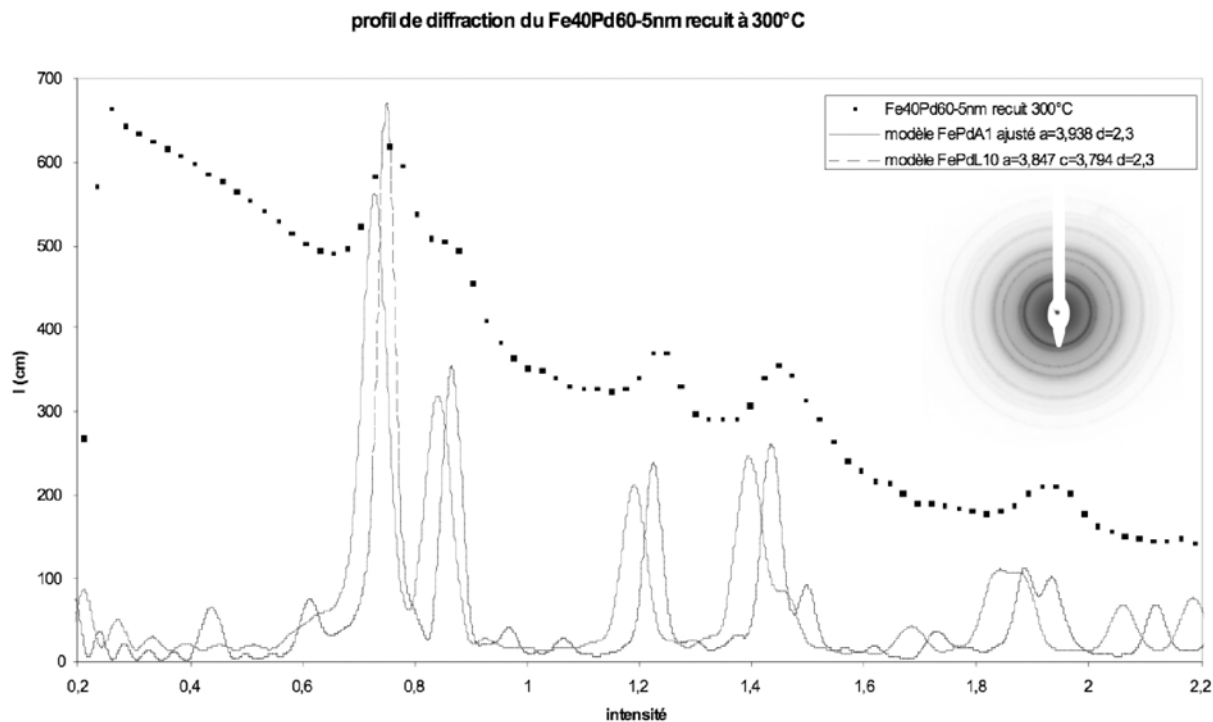


Figure 3-18. Comparaison des modèles du Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm massif et Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm sans recuit au profil de diffraction du Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm recuit à 300°C

Nous constatons une diminution du paramètre de maille, qui tend vers le paramètre du FePd A1 massif. Cette diminution peut être associée à une augmentation de la taille moyenne des cristallites par rapport à l'échantillon non recuit (cf. **Figure 2-18**), et surtout à l'apparition d'un meilleur ordre cristallin, influençant directement le paramètre de maille. Nous avons en effet constaté l'apparition après recuit d'un contraste de diffraction permettant de visualiser les plans atomiques en haute résolution, même sur les particules les plus petites (2-3nm). Nous associons donc le paramètre de maille observé pour les particules non recuites à un désordre cristallin, désordre qui disparaît avec un recuit à 300°C.

À 600°C, on s'attend à voir une structure de type L1<sub>0</sub>. Or la diffraction électronique ne montre qu'un mélange entre un oxyde, NaCl, et une phase qui est probablement un alliage très riche en palladium de FePd. L'oxydation importante est associée au traitement de dissolution du substrat dans l'eau.

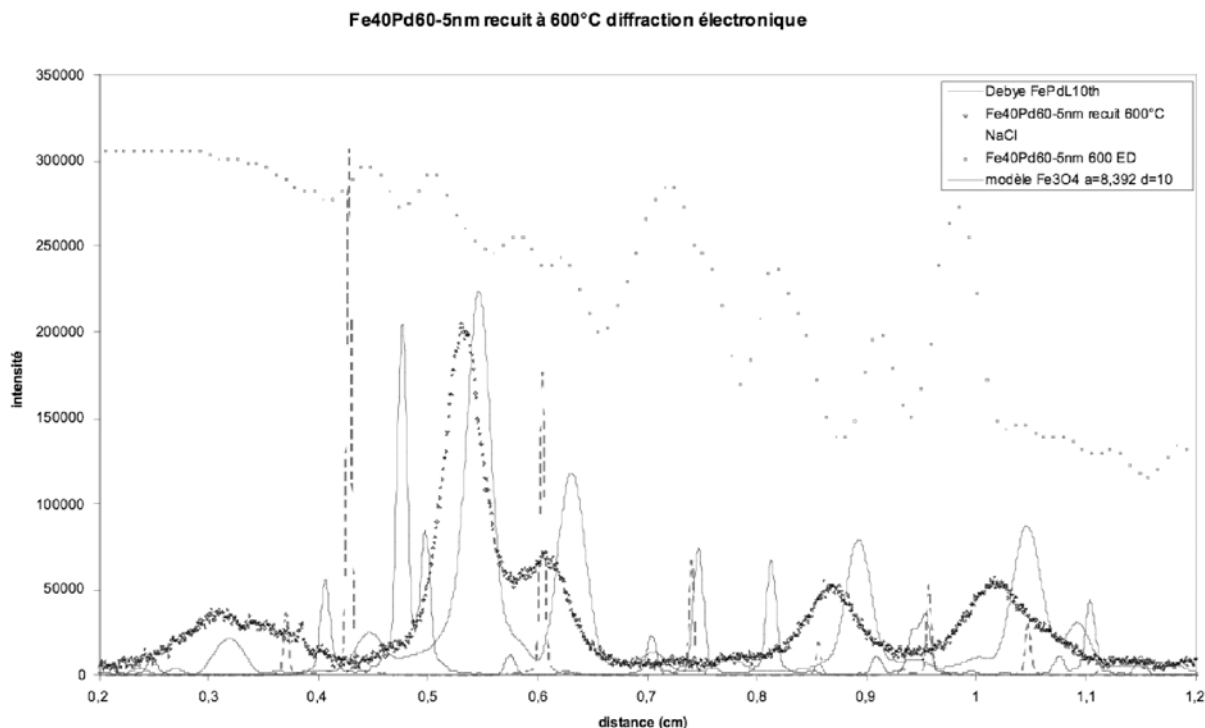


Figure 3-19.  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm recuit à 600°C. On remarque que les nanoparticules sont surtout composées d'oxyde de fer, et on note aussi la présence de NaCl.

### 3.2.5.3 Échantillons oxydés

La mesure d'un échantillon apparemment oxydé nous apporte davantage d'information sur la structure des nanoparticules. Nous avons analysé par diffraction des rayons X un échantillon de composition  $Fe_xO_{1-x}+Pd$  qui s'est avéré oxydé.

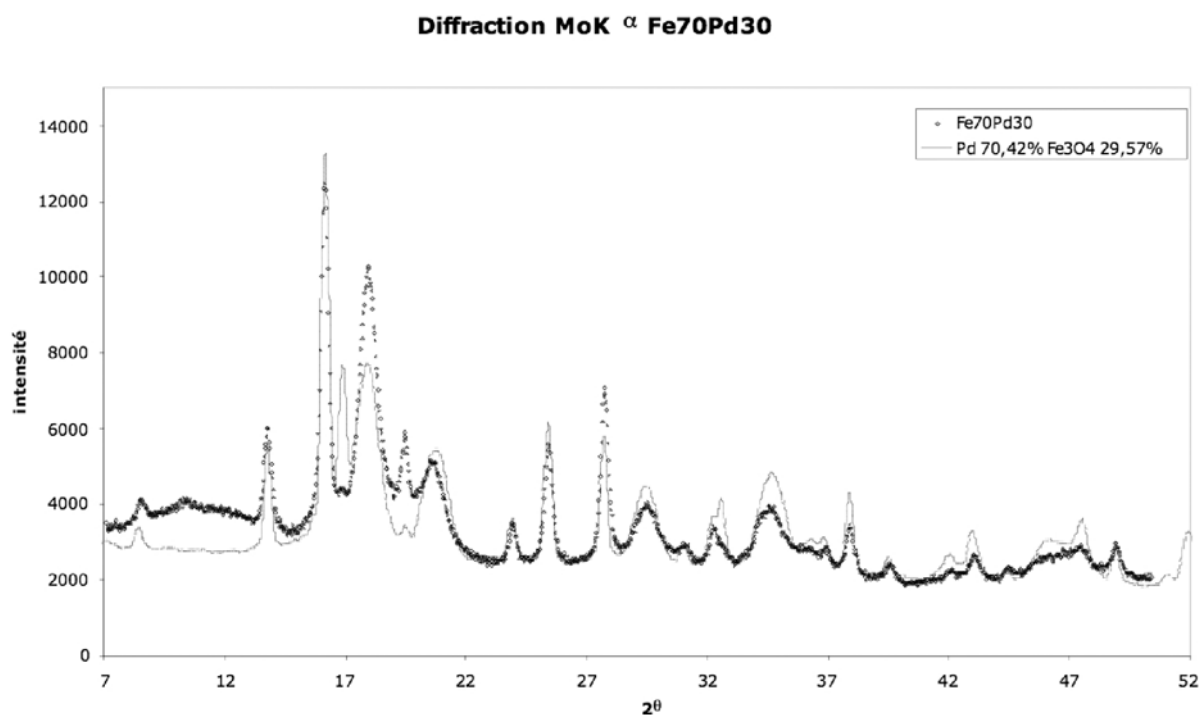


Figure 3-20. Structure de particules de  $Fe_{70}Pd_{30}$  oxydées. On peut remarquer que bien que participant à 30% du spectre, le  $Fe_3O_4$  est particulièrement visible.



L'analyse des pics montre qu'on a effectivement une structure de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cependant, tous les pics ne sont pas indexés par cette structure, et qui plus est, il semble que ces pics aient une largeur de raie plus importante que ceux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'analyse de ces pics montre qu'il s'agit d'une structure cubique. Nous associons cette structure à FePd. Sur la *Figure 3-20*, la comparaison entre l'expérience et un modèle théorique calculé à partir des largeurs de raies mesurées et des paramètres de maille déterminés, où l'importance relative des deux espèces est ajustée pour s'ajuster au maximum à l'expérience. Le bruit de fond est ajusté par une loi linéaire.

2 $\theta$	F <sub>whm</sub>	diamètre (nm)	dhkl	dhkl th	h	k	l	espèce	a (Å)
13,7297	0,329	18,50	2,9671	2,967	2	2	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
16,1016	0,419	12,73	2,5323	2,5303	3	1	1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
17,915	1,013	4,16	2,2778	2,2782	1	1	1	FePd	3,946
19,362	0,695	6,52	2,109	2,098	4	0	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
20,5636	1,151	3,61	1,9869	1,973	2	0	0	FePd	3,946
23,9023	0,274	26,05	1,7126	1,713	4	2	2	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
25,3838	0,41	13,34	1,6142	1,615	5	1	1	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
27,7027	0,44	12,10	1,4814	1,4835	4	4	0	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	8,392
29,4916	1,85	2,18	1,3933	1,3951	2	2	0	FePd	3,946
34,5682	1,566	2,64	1,1937	1,1898	3	1	1	FePd	3,946

Tableau 3-4 : Tableau récapitulatif des valeurs mesurées sur le  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$  et la comparaison par rapport aux modèles théoriques du FePd et du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ajustés

L'échantillon  $\text{Fe}_x\text{O}_{1-x}+\text{Pd}-5\text{nm}$  présente quant à lui une structure de même type :

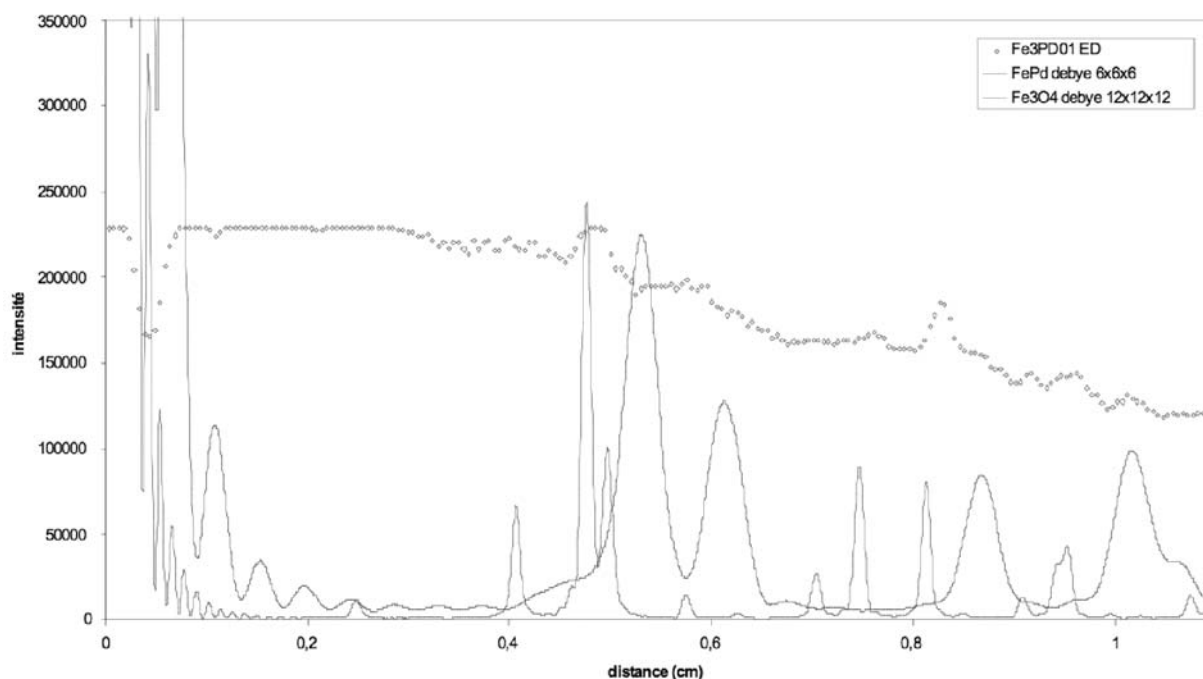


Figure 3-21. Diffractogramme par rayons X de l'échantillon  $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}-5\text{nm}$ . On constate l'absence de pics provenant d'une structure métallique cubique face centrée.

### **3.2.6 Conclusion**

Les études structurales menées par la diffraction des rayons X et par la diffraction électronique montrent que les structures synthétisées ont une faible cristallinité qui se traduit par une diminution anormale de l'intensité des pics pour les grandes longueurs de corrélation. La largeur à mi-hauteur des pics de grande longueur de corrélation, comme le pic [111] donnent des tailles de cristallites plus petites que celles observées par microscopie électronique. Cette différence peut s'expliquer par une structure cœur-coquille, avec un cœur métallique riche en platine ou en palladium, et une coquille formée d'un oxyde amorphe, et donc indétectable par diffraction. Dans le cas de nanoparticules de FePt, les mesures après recuit montrent l'apparition de la phase  $L1_0$ , ainsi qu'une coalescence responsable de la diminution des largeurs de raies. Pour ce qui est du FePd, les recuits s'accompagnent d'une augmentation de l'arrangement cristallin. La phase  $L1_0$  n'a pu être détectée, car la quantité de nanoparticules présentes dans le NaCl était trop faible pour être détectée en l'absence de coalescence. Cette étude a par ailleurs montré l'importance des phases oxydées dans ces nanoparticules. Le processus d'oxydation montre une tendance des nanoparticules à présenter une séparation de phases. Cette démixtion peut prendre la forme d'une structure cœur-coquille, d'après les observations par MET que nous avons réalisées lors de la synthèse.

## **3.3 L'absorption des rayons X**

### **3.3.1 Introduction**

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est un des outils les plus puissants pour l'étude des propriétés locale de la matière. Elle a connu un essor important grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron. C'est une technique de spectroscopie qui permet de sonder localement un matériau et de connaître autour d'un atome donné la nature, le nombre et les positions des atomes voisins.

Afin de mesurer l'évolution de cet ordre local en fonction de la température, nous avons mis en place un outil expérimental permettant de mesurer les spectres d'absorption *in situ* à basse température (100K) suite à des recuits sous argon jusqu'à 1100K.

Le mécanisme prépondérant d'absorption des RX est l'ionisation ou effet photoélectrique. Les électrons de cœur, appartenant aux couches K, L, M... sont ionisés par les rayons X si leur énergie d'ionisation est inférieure à celle des rayons X. On mesure l'absorption à l'aide d'un coefficient d'absorption  $\mu$ . Si l'on augmente l'énergie des rayons X incidents jusqu'à l'énergie de l'un de ces niveaux, il s'opère alors une soudaine augmentation de  $\mu$ . C'est le seuil

d'absorption. Si on augmente encore l'énergie, s'en suit des oscillations du coefficient d'absorption, comme présenté sur la *Figure 3-22*.

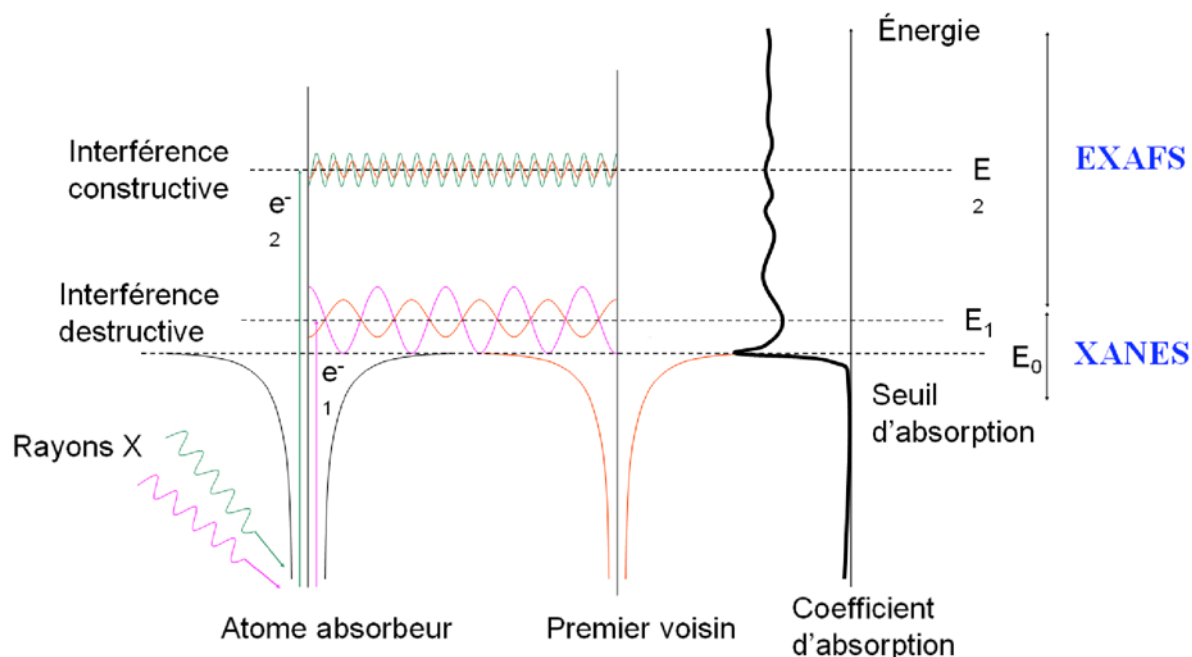


Figure 3-22. Principe de l'absorption des rayons X

On distingue deux zones de mesures différentes dans l'absorption des rayons X :

- Le XANES, pour X-ray Analysis of the Near Edge Structure, qui donne des informations sur la nature des états vides au niveau de Fermi, dépendant des atomes voisins. On situe la plage en énergie du XANES entre -50eV et +50eV autour du seuil d'absorption.
- L'EXAFS, ou Extended X-ray Absorption Fine Structure, littéralement structure fine étendue de l'absorption des rayons X, repose sur le principe d'interférences d'ondes de probabilités de présence d'électrons. Les interférences impliquent la notion de distance entre deux sources, ou entre une source et son image. Les distances mises en jeu ici sont les distances interatomiques. La plage en énergie de l'EXAFS commence à environ 50eV au delà du seuil d'absorption, jusqu'à plus de 1000eV.

Les limites en énergies sont toutefois indicatives et sont celles communément utilisées. Nous nous concentrerons uniquement sur l'EXAFS.

### 3.3.2 Description de l'EXAFS

#### 3.3.2.1 Introduction à la théorie de l'EXAFS

Lorsqu'un électron se retrouve dans le continuum électronique au-delà du niveau de Fermi, il est libre de se déplacer dans le solide. Les ondes de probabilités de présence de l'électron libre se réfléchissent sur les atomes voisins, donnant lieu à des interférences entre les ondes de probabilités de présence incidentes et réfléchies. Si les interférences sont destructives, la

probabilité de présence de l'électron excité est nulle. Cela signifie que la probabilité selon laquelle l'électron existe au-delà de l'atome est nulle. L'électron ne pouvant pas sortir, il ne peut pas absorber l'énergie du photon X, et l'onde n'est donc pas adsorbée. Si au contraire les interférences sont constructives, l'électron a davantage de chance d'exister au delà de l'atome, et l'absorption des rayons X incidents s'en trouve augmentée.

L'amplitude des oscillations du coefficient d'absorption dépend de la nature et du nombre de voisins et la fréquence des oscillations dépend de la distance entre l'atome émetteur et l'atome réflecteur, de l'énergie de l'électron excité ainsi que du déphasage qu'induisent les cortèges électroniques de l'atome émetteur et réflecteur sur l'onde réfléchi. Ainsi, en faisant varier la longueur d'onde, on va successivement passer d'un état de faible absorption à un état de forte absorption. Les oscillations EXAFS sont caractérisées par la grandeur  $\chi(E)$  :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3-7)$$

$\mu_0(E)$  est le coefficient d'absorption de l'atome sans voisin. Il représente la ligne de base autour de laquelle s'effectuent les oscillations EXAFS.

L'information contenue dans le signal EXAFS ne peut pas être exploitée directement ; elle nécessite l'utilisation d'un modèle numérique établi à partir d'hypothèses, notamment sur les phases susceptibles d'être présentes dans l'échantillon. Ce modèle est ensuite ajusté aux données expérimentales.

Connaissant l'énergie d'absorption, il est possible d'exprimer le vecteur d'onde en fonction de l'énergie :

$$k(\text{\AA}^{-1}) = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e (E - E_0)}{h^2}} = 0,5123 \sqrt{E(eV) - E_0(eV)} \quad (3-8)$$

$m_e$  est la masse de l'électron, et  $h$  est la constante de Planck.

Non sans certaines approximations, on peut calculer les oscillations du coefficient d'absorption<sup>93</sup>. Dans le cas d'un matériau isotrope, au seuil K d'un élément considéré, les oscillations EXAFS prennent cette forme :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i N_i \frac{|f(\pi, k)|}{kR_i^2} e^{(-2\sigma^2 k^2)} e^{\left(-\frac{2R}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR_i + 2\delta_i + \Phi_i(\pi, k)) \quad (3-9)$$

Où :

- $S_0^2$  caractérise l'influence de la modification du saut d'absorption due aux processus multiélectroniques<sup>94</sup>.
- $N_i$  est le nombre d'atomes présents dans la couche  $i$ .

- $|f(\pi, k)|$  est le facteur d'amplitude de rétrodiffusion produit par un atome de la couche  $i$ .
- $R_i$  est la distance entre les atomes appartenant à la couche  $i$  et l'atome absorbeur.
- $\sigma^2$  est le facteur de Debye Waller. Il traduit le fait que les atomes ont une position plus ou moins bien définie dans un matériau, que ce soit à cause de la température ou d'un désordre cristallin. Plus le désordre est grand, plus les oscillations EXAFS sont atténuées.
- $\lambda$  est la longueur du libre parcours moyen dans le matériau pour un électron d'une énergie donnée.
- $\delta_i$  est le déphasage dû aux couches électroniques des atomes composants la couche  $i$ .
- $\Phi_i(\pi, K)$  est le déphasage produit par la rétrodiffusion

Les déphasages et amplitudes de rétrodiffusion peuvent être calculés pour un couple adsorbeur-atome voisin donné. C'est notamment ce que fait le code FEFF, que nous utiliserons dans cette étude.

### 3.3.2.2 L'EXAFS appliqué aux nanoparticules

Il existe plusieurs études portant sur la caractérisation de nanoparticules par EXAFS<sup>3,95</sup>. En effet, cette technique peut détecter sans trop de difficulté des atomes présents dans des structures relativement petites, telles que les nanoparticules.

L'une des caractéristiques de l'EXAFS dans le cas des nanoparticules est que l'amplitude du signal EXAFS est toujours moins grande que celle correspondant au même matériau massif<sup>3,95</sup>. Cette diminution provient du fait que les atomes de surface deviennent très nombreux par rapport aux atomes de volume, ce qui se traduit par une diminution importante du nombre de voisins, et donc de l'amplitude du coefficient d'absorption.

En première approximation, on peut considérer que le nombre moyen de voisins peut être exprimé de la sorte :

$$N_a = N_c (1 - F_s) + N_s F_s \text{ avec } F_s = \frac{V_s}{(V_s + V_c)} \quad (3-10)$$

Où  $N_a$  est le nombre de coordination observé,  $N_s$  le nombre de voisins des atomes de surface,  $V_s$  est le volume des atomes de surface,  $N_c$  est le nombre de voisins au cœur de la nanoparticule, et  $V_c$  est le volume des atomes de cœur.  $F_s$  est la fraction volumique des atomes de surface.

Si l'on considère les particules sphériques, il est possible d'exprimer le diamètre en fonction du rapport entre la coordinance apparente et la coordinance du cœur<sup>96</sup> :

$$D = \frac{3}{2} \frac{R}{1 - \frac{N_a}{N_c}} \quad (3-11)$$

Plus la nanoparticule est d'une taille importante, plus le rapport va tendre vers 1. Au-delà de 4 nm, les signaux sont comparables à ceux du matériau massif<sup>97</sup>.

### 3.3.3 Dispositif expérimental

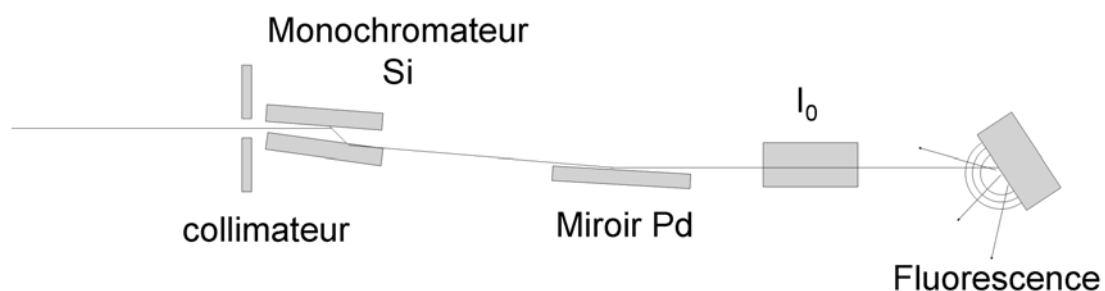
#### 3.3.3.1 Généralités

La mesure du coefficient d'absorption  $\mu$  se fait en comparant l'intensité des rayons X absorbés avec l'intensité des rayons X incidents. L'absorption est déterminée par une mesure de l'intensité transmise, de la fluorescence, ou du courant généré suite à l'absorption dans le cas d'un matériau conducteur.

L'objectif de ces mesures d'absorption étant de suivre l'évolution de la structure lors du recuit tout en limitant la coalescence, nous avons choisi d'utiliser une poudre d'alumine dans laquelle nous avons dispersé nos nanoparticules. Nous avons opté pour une mesure en fluorescence. Le diamètre du capillaire est pris le plus petit possible de manière à limiter l'auto-absorption de la fluorescence.

Nous avons choisi de faire les mesures d'absorption aux seuils du fer et du platine. Nous avons du laisser de côté le seuil du palladium car un des éléments de l'optique utilisé est en palladium.

Nous avons fait les mesures d'absorption par rayonnement synchrotron en collaboration avec Klaus Attenkofer du groupe BESSRC de l'Advanced Photon Source à l'Argonne National Laboratory, sur la ligne 11IDD. Le dispositif expérimental est présenté *Figure 3-23*.



*Figure 3-23. Principe de fonctionnement du dispositif expérimental utilisé. Le rayonnement synchrotron arrive de la gauche.*

Les mesures d'absorptions se font à une énergie donnée. Pour obtenir cette énergie, on utilise deux éléments d'optique de rayons X : un monochromateur et un miroir. Le monochromateur est constitué de deux plaques monocristallines pratiquement parallèles. Le monocristal utilisé ici est en silicium. Le premier monocristal diffracte les rayons X incidents polychromatiques. Les conditions de diffraction sont telles qu'un des faisceaux diffractés d'une énergie voulue

soit projeté vers le deuxième monocristal. Ce faisceau diffracté est en fait constitué d'une énergie donnée et de ses harmoniques. C'est la légère désorientation du deuxième cristal qui permet de couper l'essentiel des harmoniques. Un deuxième filtre est constitué d'un miroir de rayons X. Un tel miroir utilise la propriété de réflexion totale des rayons X en incidence rasante, qui dépend de l'énergie du faisceau incident et de la nature des atomes constituant la surface de réflexion. Ainsi, il suffit de se placer en limite de réflexion totale pour l'énergie principale. Les harmoniques ne sont alors plus réfléchies et le signal est parfaitement monochromatique.

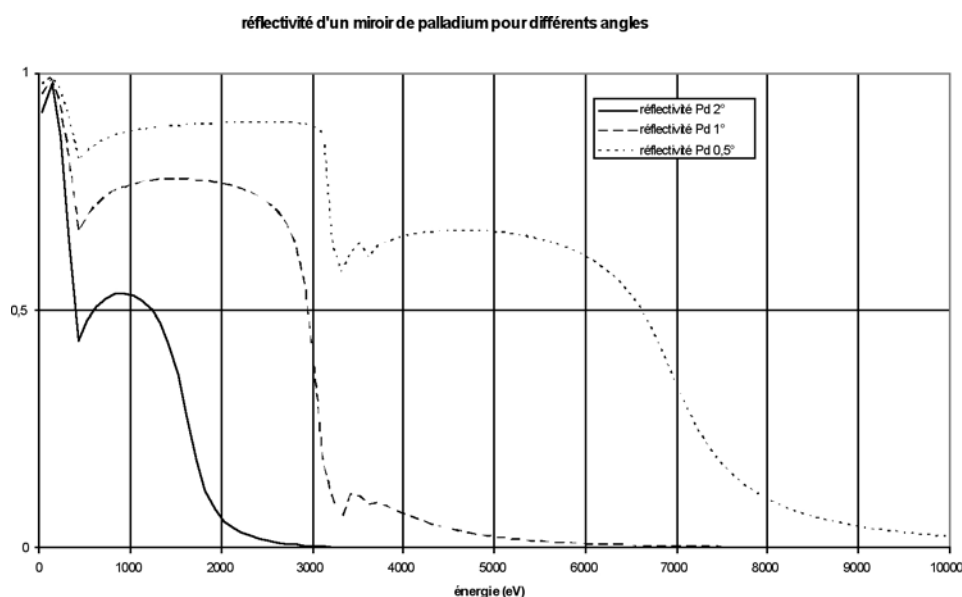


Figure 3-24. Profil de réflectivité en fonction de l'énergie d'un miroir de palladium en fonction de l'énergie pour différents angles d'incidence.

L'utilisation de la fluorescence pour la détection du seuil d'absorption pose de sérieux problèmes de bruit qui proviennent de la méthode de détection. Alors que l'intensité du faisceau incident, monochromatique se fait très précisément à l'aide d'une chambre ionique, la fluorescence, polychromatique, doit être mesurée à l'aide d'une chaîne de mesure permettant de discriminer les différentes énergies des rayons X émis. Les rayons X détectés dans la configuration présentée Figure 3-23 sont en fait la somme de la fluorescence X de tous les éléments présents dans le matériau, ainsi que des rayons X incidents diffusés, élastiquement ou inélastiquement par l'échantillon. L'inconvénient est qu'une telle chaîne est très vite saturée si l'intensité totale des rayons X détectés est trop importante. Or, si la quantité d'éléments dans l'échantillon est trop petite, le signal spécifique par rapport au signal total récupéré par le détecteur solide sera trop faible. Dans le cas présent, nous sommes obligés de rester en régime dilué afin d'éviter la coalescence des nanoparticules. Plus l'intensité du signal qui nous intéresse par rapport au signal mesuré par le détecteur est faible, et plus le temps d'acquisition doit être long.

### 3.3.3.2 Dispositif de recuit *in situ*

L'objectif étant de mesurer l'évolution chimique et structurale, nous avons développé un dispositif expérimental permettant d'effectuer un recuit *in situ* des échantillons sous argon. Au total, 18 jours de rayonnement ont été nécessaires pour tester différents protocoles expérimentaux.

Parmi les différents dispositifs expérimentaux présents permettant de faire une étude en température, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation conjuguée d'un four optique couplé à un jet d'azote froid (cryostream). Le travail d'élaboration proprement dit a été de concevoir et réaliser un porte-échantillon compatible avec une étude à haute et basse température, motoriser le four optique, le capillaire et le canon à azote froid ainsi que le détecteur en translation. Les moteurs sont pilotés par l'interface utilisée pour contrôler les autres éléments motorisés de la ligne, ce qui permet :

- de déterminer le point d'incidence maximal sur l'échantillon
- de déterminer la position du détecteur pour laquelle l'intensité est optimale, c'est-à-dire le point où le détecteur détecte un maximum de fluorescence sans pour autant être saturé.

Dans une boîte à gants sous argon, l'échantillon est placé dans un capillaire en quartz. Ce capillaire est ensuite placé dans le porte-échantillon, conçu à cet effet et fermé hermétiquement. L'ensemble est ensuite sorti de la boîte à gants et fixé sur le dispositif expérimental. Ce porte-échantillon est refroidi par circulation d'eau, et se trouve sur le dispositif à 5 cm au-dessus du point d'incidence des rayons X. Le capillaire est chauffé par un four optique centré sur le capillaire et dont la consigne a été préalablement calibrée. Une sonde thermique est placée au niveau de la zone étudiée durant le chauffage afin de s'assurer de la température atteinte. Le recuit dure dix minutes. Le four est arrêté, et le jet d'azote froid est appliqué de suite sur le capillaire en quartz. Les mesures se font à basse température. Un détecteur solide à silicium est utilisé pour enregistrer la fluorescence.

Du fait de la faible masse du capillaire dans lequel se trouve l'échantillon, il est possible de chauffer ou refroidir très rapidement l'échantillon (en quelques secondes).

Un défaut de cette méthode est que le gradient thermique entre deux zones de l'échantillon peut parfois être trop important. Ainsi, à la limite du jet d'azote froid, il arrive que la poudre présente dans l'échantillon « saute » à cause des effets de convection à l'intérieur du capillaire, rendant impossible toute mesure. Ce problème est évité en contrôlant au mieux la position du capillaire dans le jet d'azote froid, afin que la zone mesurée soit dans la zone laminaire de l'écoulement.



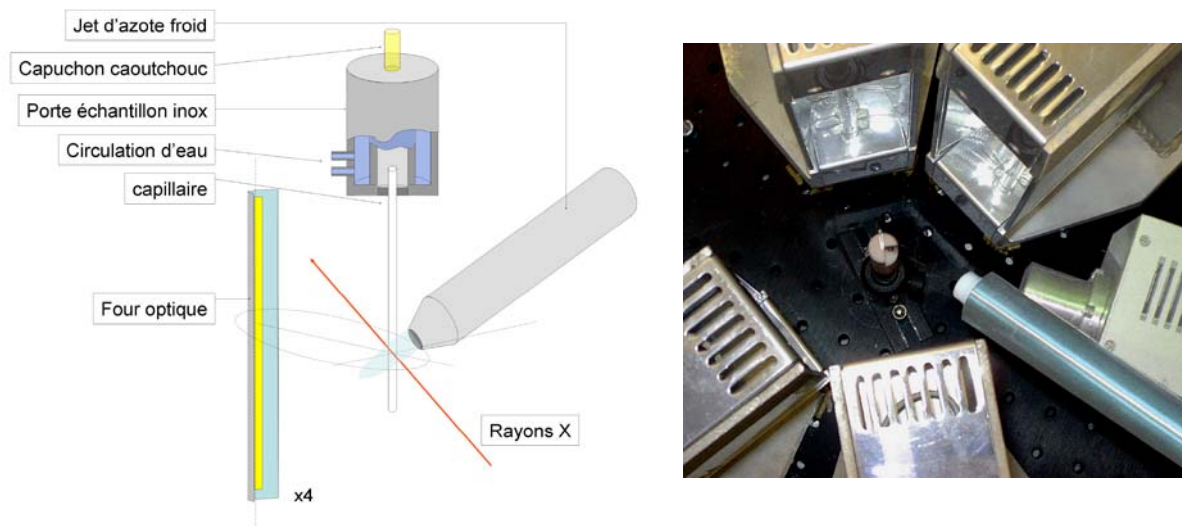


Figure 3-25. Schéma du dispositif expérimental. On peut voir sur la photographie le détecteur (en vert) qui ne figure pas sur le schéma, et le canon d'azote froid (en bleu). Le porte-échantillon n'apparaît que sur le schéma.

Nous avons mesuré le spectre d'absorption de l'échantillon  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}\text{-2nm}$ , et de nombreux passages (environ 10 pour le fer) ont été nécessaires pour extraire du bruit de fond un signal exploitable.

### 3.3.4 Traitement des données

Le signal expérimental de l'absorption obtenu, on peut en extraire le spectre EXAFS  $\chi(k)$ , donné par l'équation (3-9). Ce spectre peut ensuite être comparé à un modèle théorique. La comparaison se fait par un ajustement de la courbe théorique sur la courbe expérimentale.

En premier lieu, le signal expérimental est normalisé par rapport au seuil mesuré. Pour cela, à la zone appelée pré-seuil est ajustée une loi polynomiale, le plus souvent linéaire. Ce pré-seuil modélise l'absorption atomique normale des rayons X par les autres atomes présents dans l'échantillon. L'énergie du seuil est prise le plus souvent comme le maximum de la dérivée du coefficient d'absorption. La zone d'EXAFS proprement dite est ajustée par une équation reproduisant l'absorption atomique de l'atome excité sans voisins  $\mu_0$ . Cette équation de type polynomiale, spline, etc., permet de tracer une allure générale de l'absorption sans prendre en considération les oscillations EXAFS.

De ces ajustements on tire une courbe présentant des oscillations en fonction de l'énergie. On procède alors à un changement d'abscisse, transposant les énergies mesurées en vecteur d'onde grâce à la formule (3-8).

Du fait que l'oscillation EXAFS décroît fortement avec l'augmentation de l'énergie, il est souvent utile de multiplier le signal par une fonction croissante de l'abscisse,  $k$ ,  $k^2$  ou  $k^3$ ... de façon à renforcer le signal, avec toutefois le risque d'augmenter le bruit pour les hautes valeurs en énergie. Une transformée de Fourier permet ensuite d'obtenir une variation de la

densité atomique par rapport à l'atome excité à un déphasage près, dépendant entre autre de la nature des atomes voisins.

Étant donné la difficulté de traiter directement la fonction  $\chi(k)$ , notamment à cause du bruit engendré par la mesure le fait de passer par une transformée de Fourier permet d'isoler la zone dans l'espace direct dont nous souhaitons voir la contribution dans l'espace des vecteurs d'onde. On effectue ainsi un filtrage. C'est cette fonction filtrée qui va nous servir de donnée expérimentale dans le calcul des différentes contributions atomiques.

Dans un premier temps, un modèle de la structure atomique étudiée est généré par calcul. Pour cela, nous utilisons le programme FEFF8.2<sup>98</sup>. La plupart des valeurs nécessaires au fonctionnement du programme au regard de nos spécificités expérimentales sont prises selon les conseils donnés dans la documentation du programme<sup>99</sup>. Les structures sont rentrées atome par atome, reconstituant un volume caractéristique de la nanoparticule. Ces structures sont générées grâce au programme ATOMS<sup>100</sup>.

```

TITLE Fe3O4

* Fe K edge energy = 7112.0 eV
EDGE      K
Le seuil de la mesure est le seuil K
S02       0.75

*          pot      xsph  fms   paths genfmt ff2chi
CONTROL   1         1     1     1     1     1
PRINT     1         0     0     0     0     3

EXCHANGE  0

*          r_scf   [ l_scf  n_scf  ca ]
SCF        5.0     0       10

*          emin   emax   eimag
* LDOS      -30    20     0.1

*** for EXAFS:  RMAX  10.0 and uncomment
*** the EXAFS card

RPATH      7
EXAFS      15
Debye 100 470 0
POTENTIALS
*          ipot    Z  element          l_scmf  l_fms  stoichiometry
          0    26   Fe          2         2         0.001
          1    26   Fe          2         2         1
          2    08   O          3         3         3

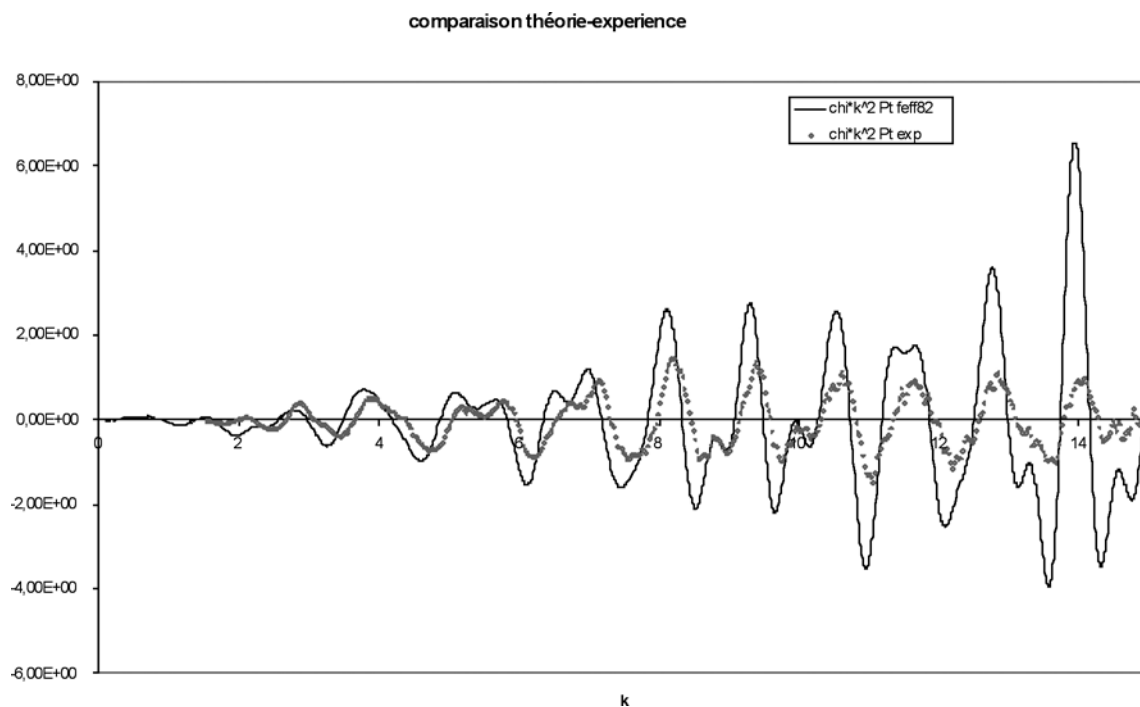
ATOMS
*          x          y          z          ipot  tag          distance
          0.00000    0.00000    0.00000    0   Fe          0.00000    0
          2.16300    0.00000    0.00000    2   O          2.16300    1
(...)
          -2.16300   -4.32600   -8.65200    2   O          9.91211    436
END

```

Figure 3-26. Exemple de données d'entrée pour FEFF8.2 pour le calcul d'un oxyde de fer

Ce calcul donne un ensemble de fichiers, un par couche d'atomes donnant lieu à une réflexion électronique, pour lesquels le programme a calculé plusieurs paramètres en fonction du

vecteur d'onde : le facteur de réduction  $S_0^2$ , le libre parcours moyen, l'amplitude et le déphasage de la réflexion, ainsi le déphasage dû à l'atome central. On parle aussi de chemins de diffusion. Ces chemins sont ensuite analysés par le programme FEFF qui ajuste alors les paramètres fondamentaux relatifs à l'expérience pour de tels chemins, tel que le facteur de Debye-Waller, ou le décalage relatif en énergie des spectres par rapport au seuil théorique. Le résultat est une fonction EXAFS que l'on peut comparer avec la fonction expérimentale comme présenté *Figure 3-27*.



*Figure 3-27. Comparaison entre un spectre mesuré et un spectre calculé par FEFF8.2 pour le platine métallique.*

L'échantillon mesuré *Figure 3-27* est une feuille de platine métallique. On remarque qu'hormis un léger décalage en abscisse provenant d'une différence dans l'évaluation de l'énergie seuil, les oscillations sont bien identiques. La différence d'amplitude est attribuée au facteur de Debye-Waller, et le décalage en énergie provient de la différence de l'évaluation de l'énergie du seuil d'absorption.

L'obtention par calcul d'un spectre EXAFS n'est pas toujours faisable. En effet, dans le cas où l'on a plusieurs espèces, leurs absorptions vont s'ajouter. Il peut alors être très difficile de déterminer les différentes contributions dans le spectre total. Dans le cas d'un matériau amorphe, puisqu'il n'existe pas d'ordre au-delà des quelques premières couches atomiques, le spectre d'absorption montre moins d'oscillations, et sa transformée de Fourier ne va traduire que la présence de premiers voisins, les pics correspondant aux autres voisins étant très élargis.

Il n'est pas aisé de calculer un modèle qui permette de retrouver le spectre EXAFS expérimental. Cependant, il est possible de filtrer le spectre en ne prenant en compte que l'influence des premiers et des seconds voisins. Pour cela, nous isolons les pics provenant des plus proches voisins dans la transformée de Fourier du spectre, puis nous réalisons une transformée de Fourier. C'est cette transformée de Fourier qui va être comparée aux oscillations EXAFS créées cette fois-ci par les chemins de diffusion dus aux premiers voisins. Il n'est donc plus possible de déterminer avec précision une structure cristalline, mais il reste possible d'avoir une idée sur la position, la nature et la quantité d'atomes premiers voisins suite au filtrage.

Pour cela, nous utilisons des logiciels d'ajustement des données théoriques sur les données expérimentales. Nous avons utilisé deux logiciels différents : VIPER<sup>101</sup> et ARTEMIS<sup>102</sup>, pour leurs spécificités propres :

- VIPER offre la possibilité de visualiser et traiter plusieurs spectres simultanément, avec une interface graphique plus performante que celle d'ARTEMIS. Son autre avantage est la possibilité de traiter efficacement des spectres d'absorption bruts pour en tirer le signal EXAFS. Nous avons utilisé essentiellement ce programme pour le traitement des données.
- ARTEMIS propose une vitesse de convergence de l'ajustement plus grande que celle de VIPER, au détriment d'un contrôle de l'évolution de cette convergence. Ce programme propose par contre une gestion très poussée des différents chemins de diffusion calculés par FEFF. Ce programme a été utilisé pour tester différentes configurations de chemin de diffusion sur les échantillons afin de trouver lesquels convergeaient le mieux.

Le calcul FEFF donne des chemins de diffusion dont l'amplitude est plus ou moins importante. L'ajustement d'une composition théorique sur l'expérience s'effectue en sélectionnant un nombre minimal de chemins de diffusion, et en ajustant le mieux possible les données théoriques aux données expérimentales. Les résultats de la simulation tels que le nombre de voisins et les distances doivent être regardées d'un œil critique. La difficulté est donc de sélectionner jusqu'où les paramètres ajustés sont acceptables.

Les critères permettant la validation d'un calcul sont :

- Une distance interatomique ajustée différente du modèle au plus de 0,3 Å. Au-delà il faut envisager une modification de la structure cristalline modèle.
- Une énergie de seuil ne dépassant pas les 10 eV de décalage par rapport au seuil théorique.

- ➔ Le changement de l'énergie seuil d'une espèce à une autre vient du fait que cette énergie dépend de l'électronégativité des atomes absorbeurs, et que celle-ci varie d'un matériau à un autre, dans des variations ne dépassant les 10 eV.
- Un facteur de Debye-Waller le plus grand possible
  - ➔ Du fait que la diffraction des rayons X donne des indications sur une structure présentant un fort désordre cristallin, nous tentons de voir retranscrit ce désordre sur les spectres expérimentaux.
- Pour chaque espèce chimique, garder une valeur de  $\sigma^2$  et de l'énergie identique pour les différents chemins de diffusion.
  - ➔ Le désordre cristallin ainsi que l'électronégativité d'un atome sont supposés isotropes et sont donc les mêmes pour tous les chemins relatifs à une espèce chimique. Il peut par contre être différent entre deux espèces différentes.
- Si possible, garder une proportion entre les coordinences des chemins d'une même espèce par rapport à la phase théorique.
  - ➔ La composition des matériaux obéissent à des règles de stœchiométrie qu'il convient de conserver au maximum.
- La présence des chemins de diffusion les plus importants pour un matériau donné.

Ainsi le traitement de l'EXAFS s'est résumé en la comparaison de l'expérience avec différentes combinaisons de chemins théoriques calculés, afin de déterminer la structure locale des nanoparticules.

### **3.3.5 Résultats**

#### **3.3.5.1 Seuil du fer**

Nous avons effectué en moyenne 6 spectres par température de mesure afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'acquisition d'un spectre dure environ 2 heures.

Le pas en énergie utilisé lors du balayage en énergie est variable. Constant jusqu'à 50eV au dessus du seuil, il devient proportionnel à la valeur du vecteur d'onde au delà. Son augmentation suit ainsi une loi en racine carrée par rapport au temps. La valeur maximale en énergie mesurée est située entre 1000 et 1500eV au dessus du seuil.

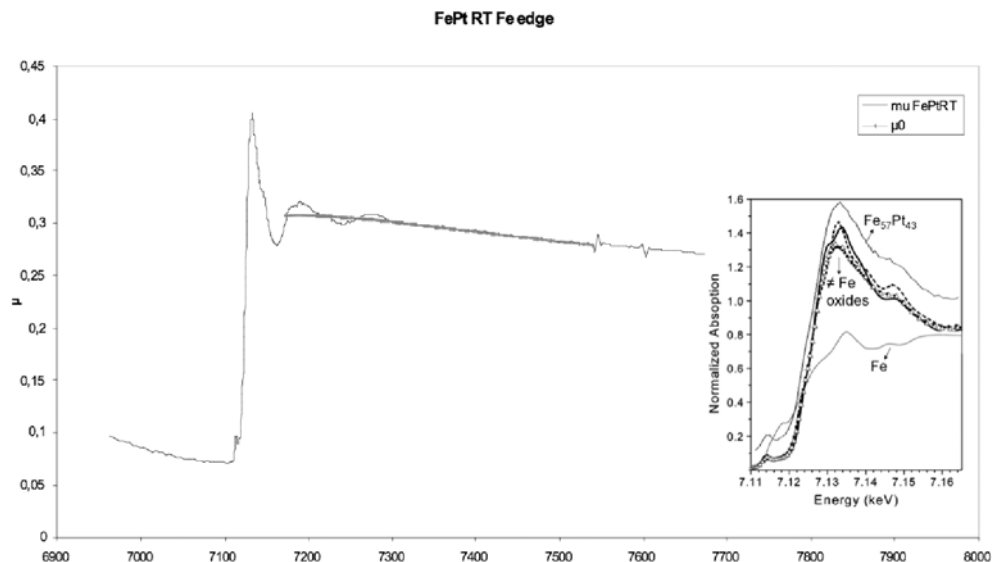


Figure 3-28. Mesure de l'absorption au seuil K du fer de l'échantillon  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm avant recuit mesurée à 100K. L'encart présente la figure XANES de l'échantillon comparée à des données de la littérature<sup>103, 104</sup>.

On constate que le coefficient d'absorption est très important au niveau du seuil, ce qui est caractéristique d'une phase oxydée, comme présenté dans l'encart. Cette caractéristique est observée pour toutes les températures de mesure. Le fer reste donc fortement oxydé tout au long du traitement thermique. Le spectre EXAFS montre une allure similaire pour les différentes températures.

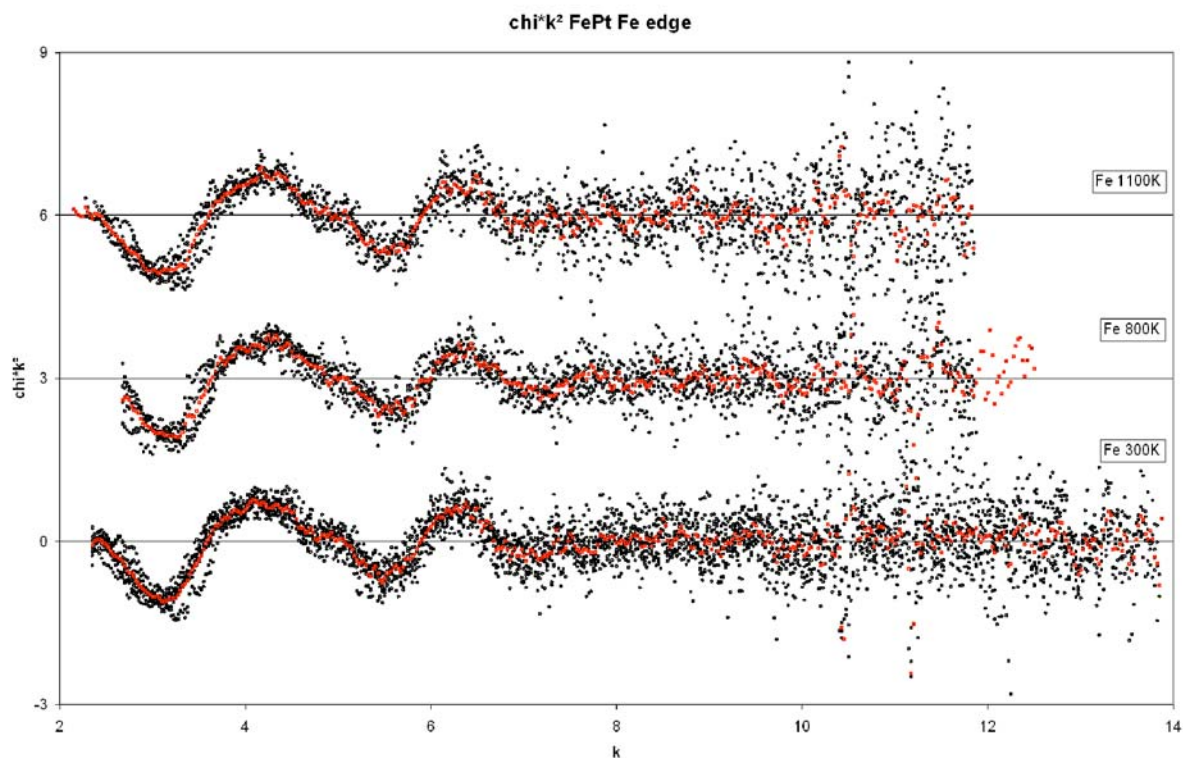


Figure 3-29. Spectres EXAFS au seuil du fer. On remarque le bruit très important pour les valeurs élevées de  $k$ . Les points rouges sont les valeurs moyennes

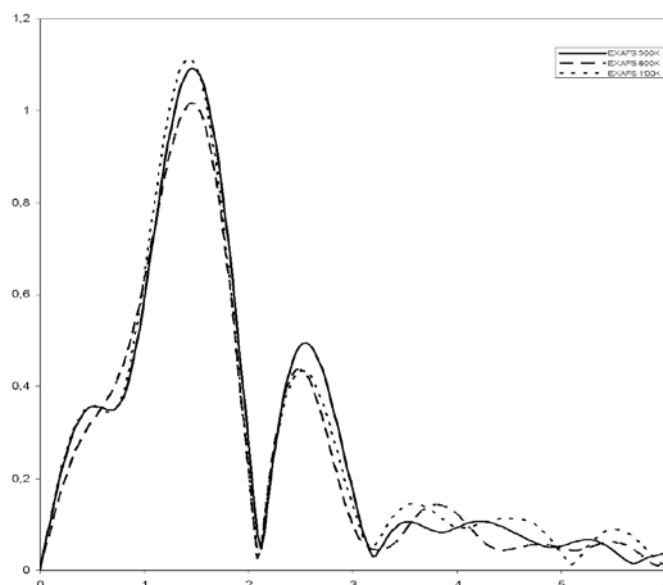


Figure 3-30. Allure des différentes transformées de Fourier des spectres expérimentaux aux différentes températures. La présence d'un proche voisin à moins de 2 Å est synonyme de premiers voisins légers tels que l'oxygène.

Au-delà de  $10 \text{ Å}^{-1}$ , nous n'observons plus d'oscillations. Cela ne change pas après recuit, tout comme le reste du signal. Il n'y a quasiment aucune évolution du signal EXAFS avec la température, ce qui signifie que l'environnement du fer reste sensiblement le même.

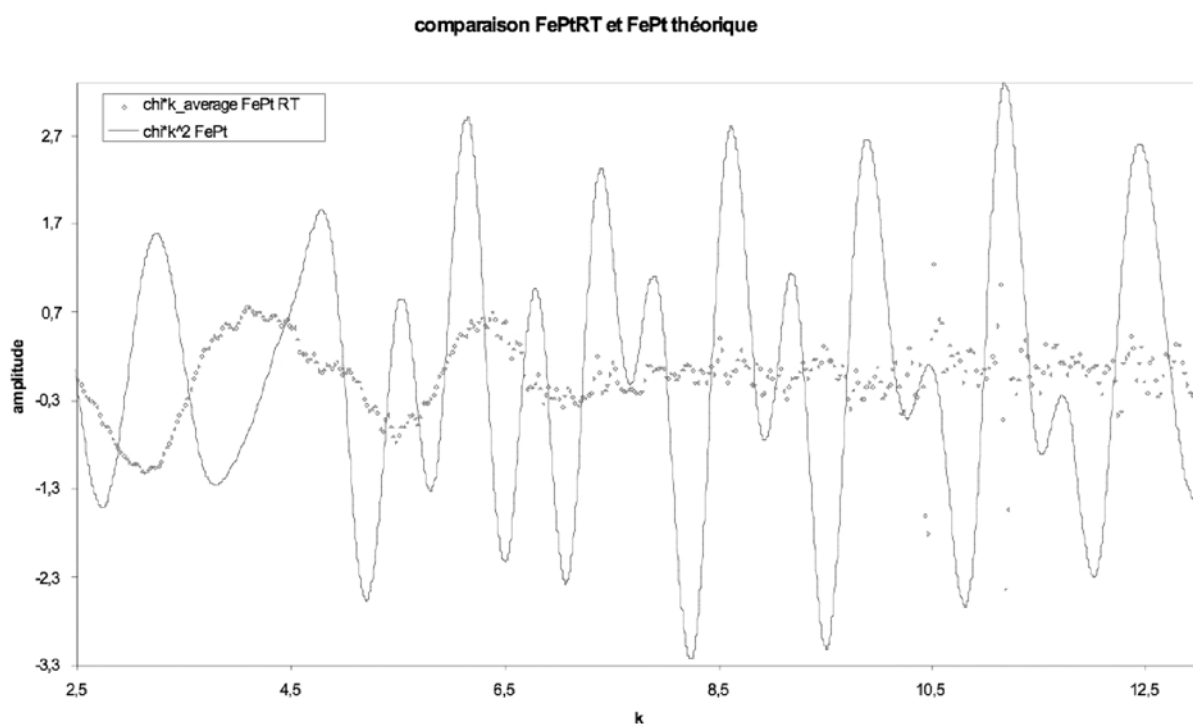
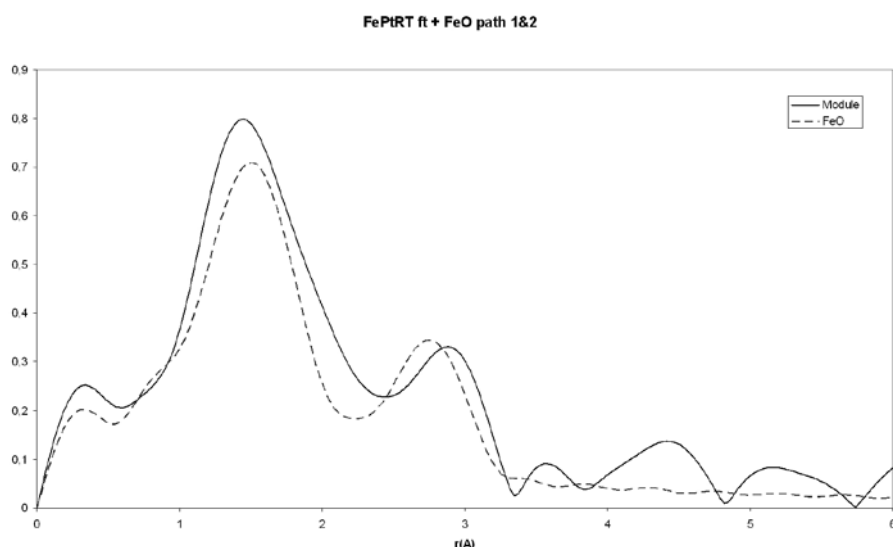


Figure 3-31. Comparaison entre un spectre théorique de FePt et l'expérience. Les deux spectres sont dissemblables : l'environnement moyen des atomes de fer ne correspond pas à celui du FePt.

Différents essais avec des chemins de différents environnements du fer ont été effectués aux trois températures de mesure. Il apparaît que seuls les chemins de type oxydes peuvent correctement s'ajuster aux données expérimentales.

Pour les mesures faites sur l'échantillon avant recuit, quelques études confirment le fait qu'il existe une proportion importante de fer oxydé<sup>105,106,107</sup>. La transformée de Fourier du signal EXAFS *Figure 3-32* montre la présence de voisins à courte distance, que l'on attribue habituellement à des atomes légers. L'intensité des seconds voisins est très faible par rapport à celle des premiers, alors que dans le cas d'un oxyde de fer par exemple, on constate que les seconds voisins donnent un signal important (*cf. Figure 3-33*). Ces deux signes sont supposés être la signature d'atomes de fer oxydés dans une phase désordonnée.

Vu la précision de nos spectres, et étant donné le fait que les spectres des oxydes de fer sont semblables concernant les distances de premiers voisins (voir *Figure 3-28*), nous avons choisi d'utiliser les chemins calculés à partir d'un oxyde de fer de type FeO pour sa simplicité structurale et son nombre limité de chemins de diffusion intenses. Nous n'avons pris que deux chemins, le chemin principal Fe-O, qui est celui de la plus courte distance interatomique, et le chemin Fe-Fe qui est le chemin le plus intense après Fe-O. Une fenêtre encadrant uniquement les deux pics principaux est délimitée afin de réaliser une transformée de Fourier inverse.



*Figure 3-32. Ajustement avec deux chemins de FeO. La transformée de Fourier inverse montre un mauvais accord entre la théorie et l'expérience*

FePtRT - FeO				
	path1 Fe-O		path 2 Fe-Fe	
$R_{\text{fit}} (R_{\text{th}}) (\text{\AA})$ :	1,96	(2,163)	3,03	(3,058)
$N_{\text{fit}} (N_{\text{th}})$ :	3	(6)	2	(12)
$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$ :	0,01		0,01	
$\Delta E (\text{eV})$ :	-5,96		-5,96	

*Tableau 3-5. Valeurs prises pour les ajustements des deux chemins de FeO sur FePtRT*



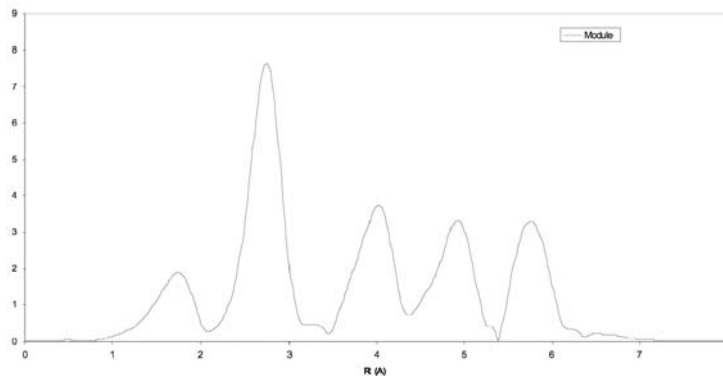


Figure 3-33. Transformée de Fourier du signal EXAFS du FeO théorique au seuil du fer

Les valeurs trouvées par cet ajustement confirment la présence d'un oxyde désordonné. Bien que le modèle adapté à l'interprétation des spectres soit celui du FeO, il serait faux de dire que le fer présent dans notre échantillon possède une stœchiométrie de type FeO. Les distances des proches voisins sont par exemple de 1,88 et 2,05 Å pour le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de 2,16 Å pour le FeO. Nous avons trouvé une distance pour une liaison Fe-O à 1,96 Å pour notre échantillon, distance qui se trouve dans les gammes de distances interatomiques auxquelles on peut s'attendre. Quoi qu'il en soit, il n'est nullement besoin de faire intervenir des liaisons Fe-Pt dans l'ajustement des oscillations EXAFS. S'il y a du platine, il n'est pas à côté du fer.

La stœchiométrie n'est pas respectée, et l'intensité des pics est trop faible. Ces deux faits sont caractéristiques d'atomes de fer proches d'une surface. Il est possible d'évaluer le diamètre associé au signal EXAFS mesuré en utilisant la formule (3-11). On obtient un diamètre de 6 Å, plus petit que celui mesuré par microscopie. Il y a deux explications à cela : soit les atomes de fers sont majoritairement dans des nanoparticules très petites, soit ils sont uniquement à la surface des nanoparticules observées par microscopie.

Le comportement est identique pour les composés recuits :

FePt 800K - FeO				
	path1 Fe-O		path 2 Fe-Fe	
$R_{\text{fit}} (R_{\text{th}}) (\text{\AA}) :$	1,965	(2,163)	3,018	(3,058)
$N_{\text{fit}} (N_{\text{th}}) :$	3	(6)	1,5	(12)
$\sigma^2 (\text{\AA}^2) :$	0,01		0,01	
$\Delta E (\text{eV}) :$	-4,8		-4,8	

Tableau 3-6. Ajustement réalisé pour l'échantillon Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm recuit à 800K. On note que les seconds voisins n'apparaissent pas dans le spectre.

FePt 1100K - FeO				
	path1 Fe-O		path 2 Fe-Fe	
$R_{\text{fit}} (R_{\text{th}}) (\text{\AA}) :$	1,927	(2,163)	2,978	(3,058)
$N_{\text{fit}} (N_{\text{th}}) :$	3	(6)	1,5	(12)
$\sigma^2 (\text{\AA}^2) :$	0,01		0,01	
$\Delta E (\text{eV}) :$	-9,44		-9,44	

Tableau 3-7. Ajustement réalisé pour l'échantillon Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm recuit à 1100K.

### 3.3.5.2 Seuil du platine

Le bruit du dispositif expérimental est plus faible que dans le cas du fer, car le seuil L du platine est plus élevé que le seuil K du fer. Par ailleurs, on constate qu'il y a une évolution du signal relatif au platine avec la température de recuit. On observe notamment une diminution du bruit avec la température, que l'on peut associer à une augmentation de la cristallinité (Figure 3-37).

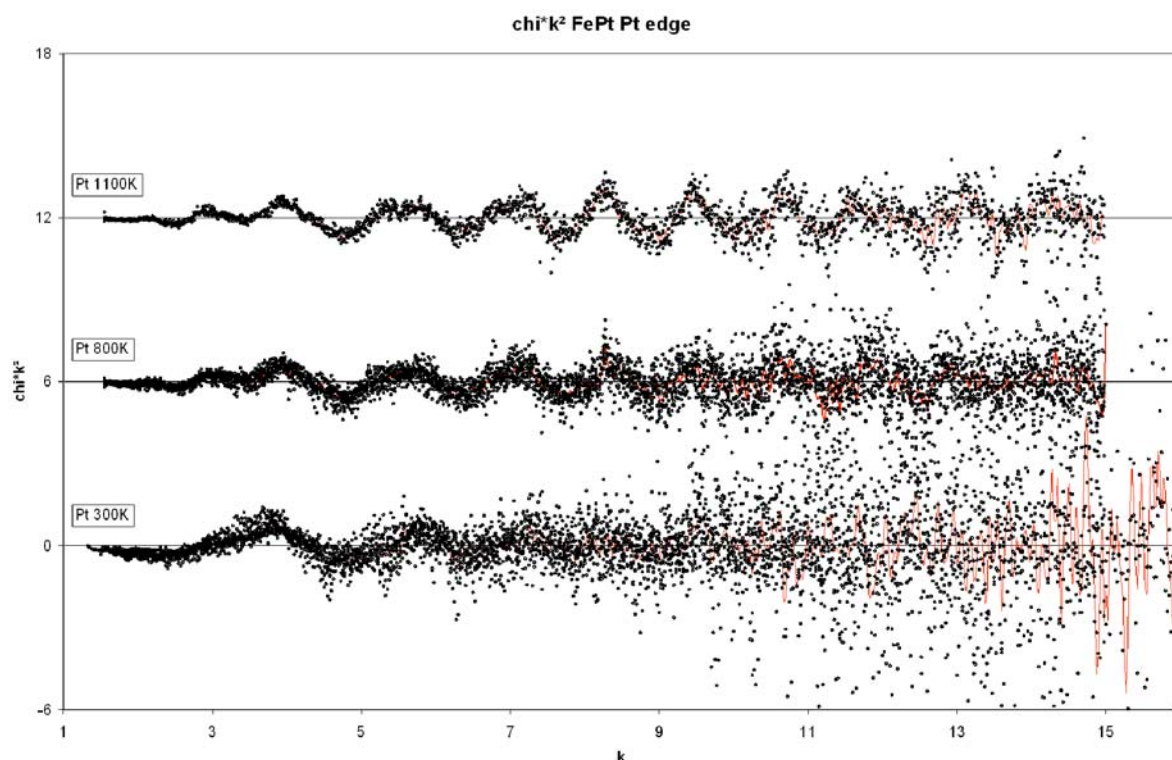


Figure 3-34. Résultats bruts des signaux EXAFS obtenus à 100 K pour différents recuits.

On constate que les oscillations EXAFS présentent un changement suite au recuit. L'étude de la transformée de Fourier de ces oscillations nous permet de mettre en évidence ce qui se produit (Figure 3-38). Nous pouvons remarquer que les distances et les intensités des pics de densités radiale évoluent avec le recuit. A température ambiante, nous observons la présence d'atomes proches de l'atome absorbeur, pouvant être des atomes d'oxygène (pic 1). L'intensité tend à diminuer au fur et à mesure que le recuit se poursuit, contrairement au pic 2 qui voit son intensité augmenter. Ce pic, caractéristique de distances métalliques traduit à priori la présence de voisins platine ou fer. Enfin, nous observons une augmentation de l'intensité des pics 3 et 4.

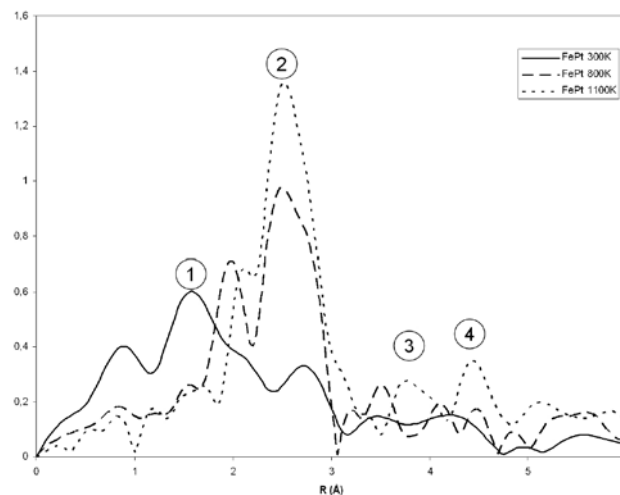


Figure 3-35. Transformées de Fourier des spectres EXAFS. On peut remarquer que la nature des premiers voisins change au fil du recuit. Le pic 1 correspond à des atomes d'oxygène, les pics 2, 3 et 4 sont attribués au platine.

Le spectre à température ambiante ne montre pas de structure bien définie telle que celle du FePt métallique, mais montre une série de voisins pouvant s'apparenter à des atomes d'oxygène ou de platine. Un modèle composé des chemins de diffusion du platine métallique et de l'oxyde de platine  $\text{PtO}_2$  ont donné un ajustement satisfaisant.

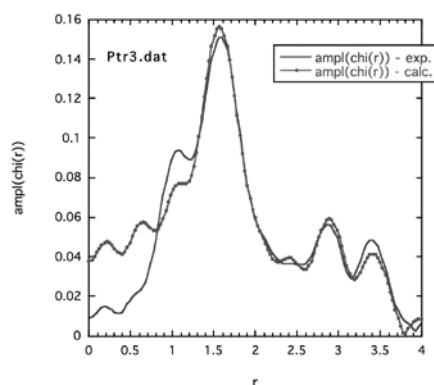


Figure 3-36. Ajustement de la transformée de Fourier directe de la mesure avant le recuit.

FePt RT - FePt $\text{PtO}_2$				
	Premier voisin $\text{PtO}_2$	théorie	Premier voisin FePt	théorie
$R_{\text{fit}} (\text{\AA})$ :	1,98	2,00	2,68	2,71
$N_{\text{fit}}$ :	1,2	6	3,2	12
$\sigma^2 (\text{\AA}^{-2})$ :	0,00055		0,0062	
$\Delta E (\text{eV})$ :	15,16		2,85	

Tableau 3-8. Meilleur ajustement du  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm RT au seuil du platine.

La meilleure combinaison semble être le mélange d'une quantité de 25% de  $\text{PtO}_2$  et de 75% de platine métallique. On remarque que la distance entre deux atomes de platine est plus faible que dans le cas du matériau massif.

L'évaluation du diamètre donne 3,2 Å pour l'oxyde et 5 Å pour le platine métallique. Du fait que les pics des premiers voisins sont faibles en intensité, il est difficile de savoir jusqu'à quelle distance la transformée de Fourier a une signification physique. Il n'est pas possible de

dire quel est l'ordre chimique, si toutefois parler d'ordre chimique dans une structure de 3 Å à un sens.

Le recuit à 800 K montre un signal bien mieux défini, mais qui reste cependant difficile à ajuster, quelle que soit la méthode utilisée.

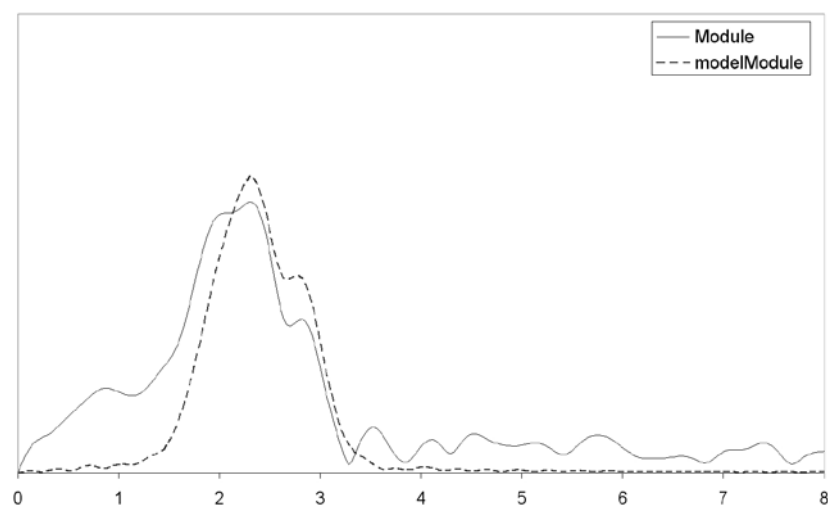


Figure 3-37. Ajustement de la transformée de Fourier directe de la mesure après recuit à 800K.

FePt RT - FePt PtO						
	Chemin 1 FePt Pt-Fe		Chemin 2 FePt Pt-Pt		Chemin 1 PtO Pt-O	
$R_{fit} (R_{th}) (\text{\AA})$ :	2,79	(2,68)	2,69	(2,74)	1,90	(2,06)
$N_{fit} (N_{th})$ :	0,5	(8)	6	(4)	0,5	(4)
$\sigma^2 (\text{\AA}^{-2})$ :	0,0051		0,0051		0,001	
$\Delta E (eV)$ :	2,70		2,70		-5.48	

Tableau 3-9. Meilleur ajustement du signal EXAFS  $Fe_{57}Pt_{43}$ -2nm recuit à 800K.

Il s'est avéré qu'un ajustement constitué essentiellement d'un chemin Pt-Pt, complété par deux chemins Pt-Fe et Pt-O, donne le meilleur résultat. Cependant, étant donné la très faible proportion des deux chemins de Pt-Fe et Pt-O, il est difficile de dire à quel point ces chemins ont une signification physique. Le fait est qu'il est nécessaire d'introduire une faible quantité d'atomes diffuseurs très proches de l'atome excité, et que seul un atome d'oxygène est susceptible de prendre une telle position par rapport à un atome de platine dans notre système. Par ailleurs, le platine métallique présentant la distance interatomique la plus courte de 2,77 Å, le fait d'avoir une position à 2,69 Å nous rapproche davantage des distances de type Pt-Pt dans l'alliage FePt. Aussi, nous avons inclus des atomes de fer nécessaires à une telle phase. S'ils sont présents, ils sont en très faible quantité, ce qui n'a rien d'étonnant compte tenu des informations recueillies au seuil du fer. En comparaison avec la mesure du seuil du platine à température ambiante, on trouve donc une réduction du degré d'oxydation des atomes de platine. Le diamètre des nanoparticules de fer-platine, riches en platine est estimé à 9 Å. Lorsque le recuit est poursuivi jusqu'à 1100 K, nous observons un bien meilleur rapport

signal sur bruit. Celui-ci nous permet de déterminer immédiatement que le signal est pour l'essentiel dû au platine métallique.

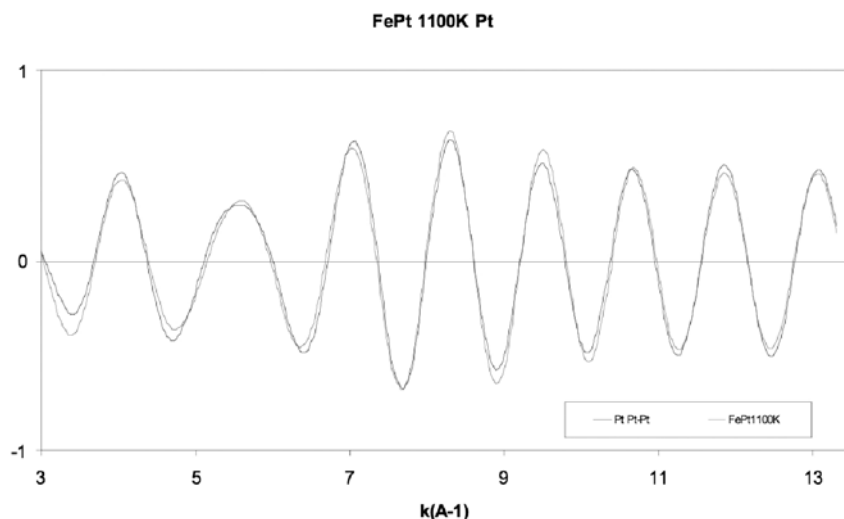


Figure 3-38. Transformée de Fourier inverse du signal EXAFS au seuil du platine après recuit à 1100K, ainsi que l'ajustement réalisé à partir de platine métallique.

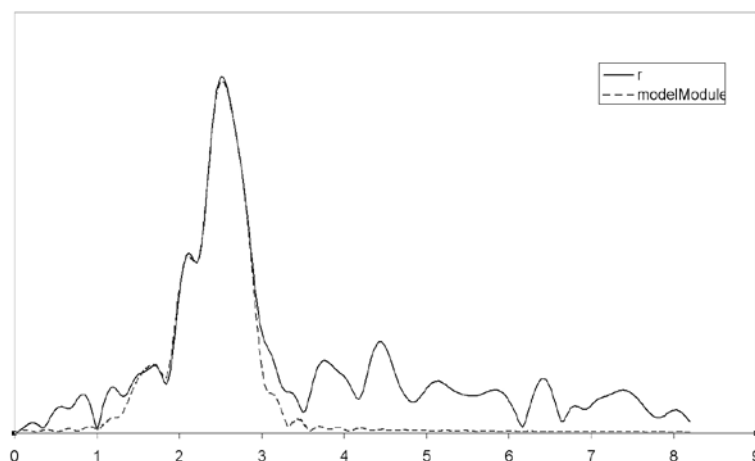


Figure 3-39. Ajustement de la transformée de Fourier directe de la mesure après recuit à 1100K. Seul le platine est présent.

FePt RT - Pt		
Chemin 1 Pt Pt-Pt		
$R_{fit} (R_{th}) (\text{\AA})$ :	2,71	(2,77)
$N_{fit} (N_{th})$ :	7	(12)
$\sigma^2 (\text{\AA}^{-2})$ :	0,0061	
$\Delta E (eV)$ :	2,95	

Tableau 3-10. Meilleur ajustement pour l'échantillon recuit à 1100K.

L'échantillon recuit à 1100 K semble encore plus métallique que celui recuit à 800 K. Par ailleurs, les pics secondaires sont mieux définis. Cela s'explique par une cristallinité supérieure visible notamment par le coefficient de Debye-Waller. Si à 800 K il était peu justifié de rajouter un chemin du fer, cela devient complètement inutile pour le recuit à 1100 K. Un autre point important est que l'intensité du pic est supérieure à celle du recuit à 800 K, que nous expliquons par une augmentation du nombre d'atomes de platine métallique.

La valeur de 7 déduite pour le nombre de coordinence reste toutefois en deçà de la valeur théorique de 12. Le diamètre estimé pour des nanoparticules de platine sphériques qui seraient à l'origine du signal mesuré pour un recuit de 1100 K est de 10 Å. L'évolution de la transformée de Fourier du signal EXAFS montre une augmentation du nombre de premiers voisins constitués d'atomes de platine, et une diminution du nombre de voisins oxygène. Le nombre de voisins de fer est minoritaire à haute température.

### 3.4 Conclusions sur l'étude structurale

Les études structurales nous ont permis de définir clairement l'ennemi de nos nanoparticules bimétalliques : l'oxygène.

Pour le cas de l'échantillon Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm, la diffraction des rayons X montre un seul pic de diffraction bien défini, dont la position est très proche d'une structure de type FePtA1. En regardant la largeur à mi-hauteur et les intensités relatives des pics de diffraction, nous aboutissons à une structure assez désordonnée compatible avec des nanoparticules de 1,3 nm de diamètre, alors que le diamètre mesuré par microscopie était de 2,12 nm en moyenne. Nous supposons que cette différence est due à une couche d'oxyde de fer amorphe en surface de la nanoparticule.

L'EXAFS confirme l'hypothèse de l'oxyde amorphe. Cependant, les mesures montrent aussi que le platine est partiellement oxydé avant recuit. Contrairement au fer, le platine se réduit et voit son ordre cristallin augmenter lors du recuit pour donner des nanoparticules de platine métallique. Il n'apparaît jamais clairement de liaison Fe-Pt d'après les données EXAFS. La formule (3-11) donne des tailles de cristallites très petites pour l'oxyde de fer quel que soit le recuit, ou pour le platine avant recuit.

Les atomes de fer et de platine semblent ne pas être en contact, car aucune trace significative de proches voisins de platine au seuil du fer ou de fer au seuil du platine n'a pu être clairement mise en évidence. Les atomes de platine restent majoritairement métalliques, bien qu'une proportion non négligeable (20%) soit entourée d'oxygène avant recuit.

L'hypothèse structurale plus probable est que les nanoparticules avant recuit auraient une structure de type cœur-coquille, un cœur très riche en platine partiellement oxydé de diamètre 1,3 nm, et de désordre cristallin prononcé, et une coquille constituée d'un oxyde de fer ne présentant pas d'ordre cristallin, d'environ de 0,5 nm d'épaisseur. Cette structure est similaire à celle déduite par Thomson *et al*<sup>92</sup>.

On observe une contraction importante du paramètre de maille de ce cœur de platine, conséquence de la petite taille de ce cœur, et expliquant la méprise qu'il est possible de faire en regardant uniquement la DRX.

Pour les échantillons recuits, il y a une incohérence entre la structure de type  $L1_0$  observée par diffraction et un ordre local exclusivement constitué d'atomes de platine déterminé par EXAFS. Plusieurs raisons sont envisageables. Les deux solutions les plus probables sont :

- la coalescence observée par MET suite au recuit en présence d'un gaz réducteur a permis la croissance de la phase  $L1_0$ .
- dans le cas de l'EXAFS, on voit disparaître la phase cristalline hydroxydée du substrat d'alumine durant le recuit. L'atmosphère entourant les nanoparticules n'est pas renouvelée. Seul le platine a pu se réduire, grâce à une mobilité thermiquement activée des atomes de platine venant grossir le cœur.

Dans le cas de l'échantillon  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm la taille des nanoparticules est plus grande. La structure semble assez proche de la structure théorique du  $FePdA1$ , mais avec cependant un désordre cristallin présent. L'épaisseur de la couche d'oxyde serait d'environ 1 nm. Après recuit et remise à l'air, l'oxyde de fer devient visible par diffraction électronique, signifiant que les nanoparticules se sont oxydées. Les nanoparticules oxydées de  $FePd$  présentent une structure de type cœur-coquille.

Ainsi, de nombreux éléments nous incitent à penser que les nanoparticules synthétisées non recuites présentent un certain désordre cristallin et un état d'oxydation avancé. Plus l'oxydation est importante, plus la structure de type cœur-coquille apparaît. Par recuit sous hydrogène, il est toutefois possible de diminuer cette couche d'oxyde, et de produire la phase  $L1_0$ .

## **Chapitre 4**

# **Résonance ferromagnétique**





## 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les mesures magnétiques que nous avons effectuées sur nos échantillons grâce à la technique de résonance ferromagnétique.

Les spectroscopies de résonances magnétiques sont des techniques courantes d'analyse en physique du solide. Que l'on fasse résonner des noyaux ou des électrons, le principe physique reste le même, à savoir l'excitation électromagnétique d'une transition du système entre deux états d'énergie de spin séparés par un champ magnétique. En faisant varier le champ appliqué ou la fréquence de l'onde excitatrice, il est possible de mesurer cette énergie, qui est souvent perturbée par l'environnement local des spins c'est-à-dire la structure et la chimie locale d'un matériau.

L'effet Zeeman est la traduction quantique de l'interaction entre un champ appliqué avec un ensemble de moments magnétiques indépendants qui vont tendre à s'orienter dans celui-ci, afin de minimiser leur énergie. Une manière courante de concevoir ce problème est de prendre le modèle classique des moments magnétiques, qui vont avoir un mouvement de précession autour du champ appliqué. Si l'on applique un petit champ oscillant à une fréquence égale à la fréquence de précession dite de Larmor, et perpendiculaire au champ appliqué, le moment magnétique va accroître l'amplitude de sa précession ; il se produit une résonance.

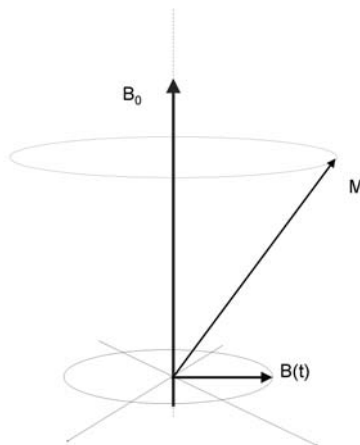


Figure 4-1. Mouvement de précession de l'aimantation dans un champ  $B_0$  où règne aussi un champ tournant  $B(t)$  perpendiculaire à  $B_0$ .

Dans le cas d'un solide ferromagnétique, il existe un fort couplage entre les différents électrons, s'observant notamment par l'apparition sans champ magnétique extérieur, d'une différence de population entre les états de spins haut et bas étant à l'origine d'un moment magnétique spontané. Cette énergie étant en règle générale bien plus intense que l'énergie Zeeman, les moments magnétiques restent fortement couplés par l'interaction d'échange. C'est l'aimantation totale de l'échantillon de matière ferromagnétique qui va présenter un mouvement de précession en présence d'un champ appliqué. D'un point de vue

microscopique, on peut apparenter la résonance ferromagnétique à une excitation des ondes de spins du matériau.

La présence d'autres interactions magnétiques, telles que l'anisotropie magnétocristalline ou encore le champ démagnétisant, vont modifier le comportement de l'aimantation dans le champ. La mesure de la résonance permet donc a priori de remonter à ces valeurs. Ainsi, grâce à l'étude de la résonance ferromagnétique, il est possible d'avoir une idée sur la manière dont sont distribués les champs internes au matériau.

Dans un premier temps nous nous intéresserons aux aspects théoriques mis en jeu pour l'étude d'un système de nanoparticules par résonance ferromagnétique en température. Puis nous développerons les calculs numériques réalisés pour un système de nanoparticules magnétiques tel que celui que nous avons élaboré. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures, avant de présenter les résultats proprement dits.

## 4.2 Principe de la résonance Ferromagnétique

La résonance ferromagnétique est la résonance magnétique d'électrons couplés ferromagnétiquement. Dans un premier temps, nous allons voir quelles sont les grandeurs mises en jeu dans la résonance magnétique, puis nous étudierons le cas particulier d'un solide ferromagnétique. Nous expliquerons enfin comment évolue la physique d'un tel phénomène pour un ensemble de nanoparticules.

### 4.2.1 Théorie de la résonance magnétique

Soit un système possédant un moment magnétique  $\vec{\mu}$  auquel est associé un moment angulaire  $\vec{J}$  tel que  $\vec{\mu} = \gamma_0 \vec{J}$ , et soumis à un champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

Son Hamiltonien est donné par l'énergie Zeeman :

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (4-1)$$

L'évolution de l'observable moment magnétique  $\hat{\vec{\mu}}$  est donnée par l'équation d'évolution dans le temps :

$$\frac{\partial \langle \hat{\vec{\mu}} \rangle}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\vec{\mu}}, H] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{\vec{\mu}}}{\partial t} \right\rangle \quad (4-2)$$

Supposant que l'aimantation à une norme constante, il vient :

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma_0 \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4-3)$$

C'est l'équation du gyroscope.

Cette équation peut aussi être obtenue classiquement en partant du principe de la conservation du moment angulaire :

$$\frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \vec{\tau} \quad (4-4)$$

Où  $\vec{\tau}$  est un couple de force. Or à un moment magnétique plongé dans un champ magnétique, on associe un couple de force :

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4-5)$$

On retrouve ainsi l'équation (4-3)

Afin de résoudre cette équation, on se place dans un référentiel tournant à la pulsation  $\vec{\omega}_L$  par rapport au référentiel du laboratoire, orienté dans la direction et le sens du champ magnétique appliqué. Ce changement de référentiel fait apparaître le terme  $\vec{\omega}_L \times \vec{\mu}$  dans le second membre de l'équation :

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma_0 \vec{B} \times \vec{\mu} + \vec{\omega}_L \times \vec{\mu} \quad (4-6)$$

Cette équation montre que le moment magnétique est immobile si

$$\vec{\omega}_L = \gamma_0 \vec{B} \quad (4-7)$$

Cette pulsation est appelée pulsation de Larmor.

Appliquons maintenant un champ magnétique  $\vec{b}(t)$  oscillant à une pulsation  $\omega_0$ , perpendiculaire au champ magnétique  $\vec{B}$  selon l'axe  $O\vec{z}$  tel que :

$$b_x(t) \approx b_y(t) \ll B \quad (4-8)$$

On pose

$$\vec{\omega}_0 = \gamma_0 \vec{B}_0 \quad (4-9)$$

Puisque le champ oscillant est faible,  $\vec{\mu}$  est pratiquement aligné avec  $\vec{B}$ , et donc

$$\mu_x \approx \mu_y \ll \mu_z \approx |\vec{\mu}| = \mu$$

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = \gamma_0 \vec{\mu} \times [\vec{B} + \vec{b}(t)] \quad (4-10)$$

Les solutions d'un tel système peuvent s'écrire grâce au tenseur de susceptibilité de Polder<sup>108</sup> (voir *Figure 4-2*) :

$$\vec{\mu} = \bar{\chi} \vec{B} \text{ et } \bar{\chi} = \begin{pmatrix} \chi & i\chi_a & 0 \\ -i\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_0 \end{pmatrix} \quad (4-11)$$

$$\text{avec } \chi = \frac{B^2}{B^2 - B_0^2} \chi_0 \quad (4-12)$$

$$\chi_a = \frac{B.B_0}{B^2 - B_0^2} \chi_0 \text{ et } \chi_0 = \frac{\mu}{B} \quad (4-13)$$

$\chi_0$  est la susceptibilité statique du matériau.

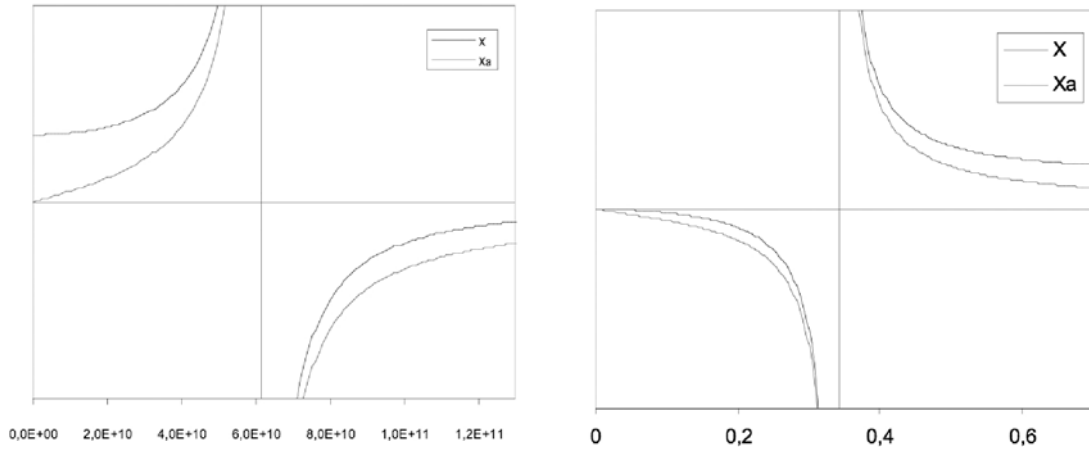


Figure 4-2. Paramètres du tenseur de Polder en fonction du champ appliqué (en Tesla) pour une fréquence de résonance constante à droite, et de la fréquence de résonance (en Hz) pour un champ constant à gauche.

Ainsi, lorsque la pulsation du champ oscillant devient proche de la pulsation de Larmor, sa susceptibilité dynamique diverge et le moment magnétique entre en résonance. Grâce au tenseur de susceptibilité de Polder nous pouvons calculer pour une polarisation donnée du champ magnétique oscillant, la susceptibilité complexe du système<sup>109</sup>. L'absorption de l'onde magnétique excitatrice est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité complexe, c'est-à-dire proportionnelle à  $\chi_a$ . Si l'on intègre la partie réelle de la susceptibilité complexe, on obtient une grandeur qui est égale à la susceptibilité statique  $\chi_0$ .

#### 4.2.2 Description du dispositif expérimental.

Le phénomène de résonance ferromagnétique se produit grâce à deux éléments : un champ magnétique, et un champ électromagnétique. La mesure de la résonance ferromagnétique s'effectue en regardant l'absorption de l'onde électromagnétique par l'échantillon plongé dans le champ magnétique.

Du fait de la faible masse des électrons, le rapport gyromagnétique, qui intervient dans la détermination de la précession de Larmor, donne des fréquences qui sont de l'ordre de la dizaine de GHz pour un champ d'un tesla. Or les ondes électromagnétiques de quelques gigahertz sont des micro-ondes, et nécessitent l'utilisation de guides d'ondes, ne transmettant une onde électromagnétique que pour une bande de fréquence étroite. Pour ce qui est de la source de champ magnétique, un champ de quelques Tesla est généré par un électro-aimant,

qui va supporter des changements de courant appliqué. Ainsi, les dispositifs de RPE travaillent à fréquence constante et à champ magnétique variable.

Nous avons utilisé trois dispositifs expérimentaux : un dispositif de type BRUKER fonctionnant en bande X (9,3GHz) fonctionnant de 300K à 1000K, un dispositif BRUKER ELEXSYS avec une cavité haute sensibilité cylindrique fonctionnant à basse température (5K-300K), fonctionnant en bande X (9,3GHz) et en bande Q (34GHz).

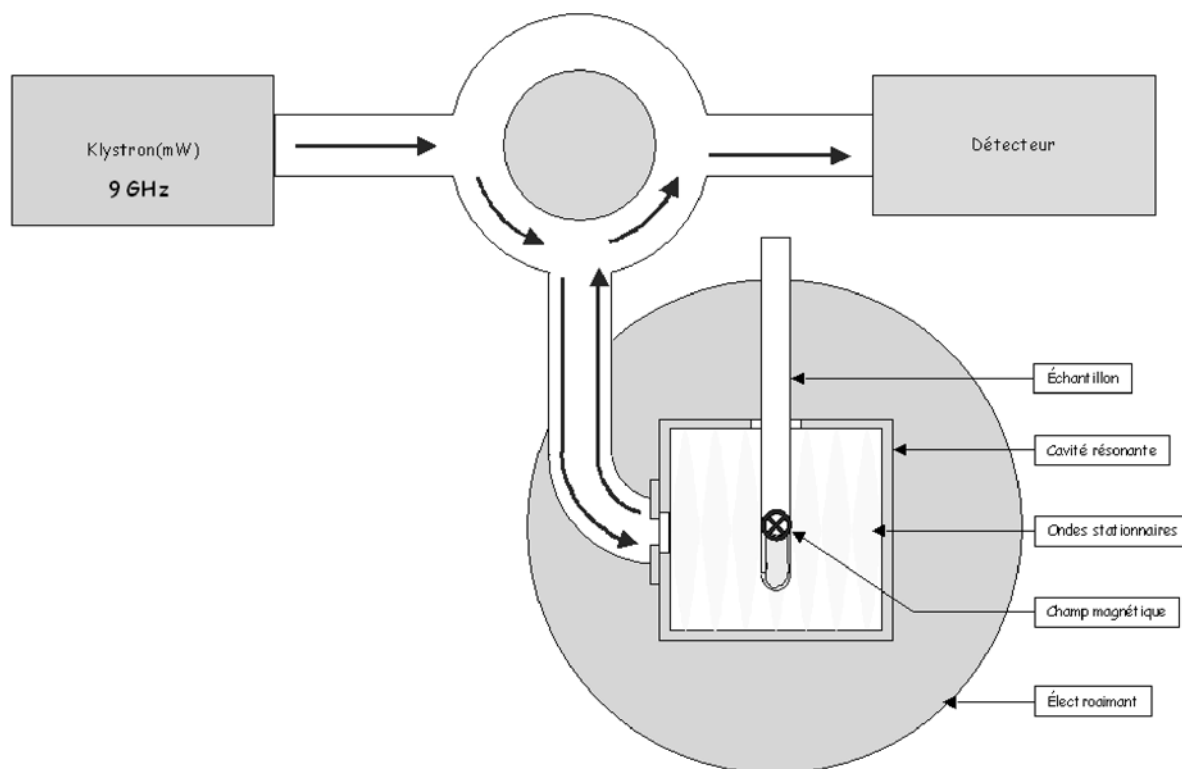


Figure 4-3. Schéma du dispositif expérimental de résonance ferromagnétique

Afin de mesurer expérimentalement la courbe de la résonance ferromagnétique de nos échantillons, on utilise trois appareils :

- Un électro-aimant qui génère un champ magnétique variable, nécessaire à la précession des moments magnétiques.
- Un deuxième électro-aimant qui va faire osciller le champ magnétique autour de la valeur imposée par l'électro-aimant principal, nécessaire à la mesure de la dérivée de l'atténuation du champ électromagnétique appliqué. Ainsi on mesure effectivement non pas l'absorption, mais la dérivée de l'absorption en fonction du champ magnétique appliqué.
- Un Klystron, qui est un générateur de micro-ondes à une fréquence donnée, dont la composante magnétique stationnaire sert de champ magnétique excitateur. Nous avons utilisé deux type de fréquence, la bande X et la bande Q.

Les spectres de résonance ferromagnétique obtenus sont des représentations de l'évolution de l'absorption de l'onde excitatrice par rapport au champ appliqué.

Les dispositifs basse température que nous avons utilisés sont présents au laboratoire IPMC/SB de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Le dispositif haute température utilisé est un Bruker, installé au Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures, adjoint d'une cellule haute température optimisée au sein de ce laboratoire. Il consiste en une résistance de tungstène, en forme de solénoïde, maintenue dans un tube en quartz sous flux de gaz Formier (mélange  $N_2/H_2$  à 5%). Le tube contenant l'échantillon au centre de la résistance, également en quartz, est rempli d'argon ultra pur, et protégé de l'extérieur par un capuchon en caoutchouc. Le tout se trouve centré dans une cavité résonnante. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à proximité du tube contenant l'échantillon.

### 4.2.3 Résonance ferromagnétique

Nous allons maintenant nous intéresser à un système ferromagnétique, et intégrer les termes d'énergie que nous avons détaillés dans le premier chapitre. Par ailleurs, puisque le ferromagnétisme implique des mouvements collectifs de moments magnétiques, dans la suite du problème, nous raisonnerons sur l'aimantation  $\vec{M}$ .

Nous avons vu précédemment qu'il existait quatre termes d'énergie dans les systèmes que nous avons étudiés : L'énergie Zeeman, que nous avons introduite dans le cas idéal, l'énergie magnétostatique, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'énergie d'échange.

L'énergie d'échange est le terme prépondérant de l'énergie. Cependant, nous avons vu que l'interaction d'échange était isotrope, et que c'était le champ cristallin qui provoquait l'orientation du moment magnétique dans l'espace. Aussi, cette énergie va uniquement contribuer dans l'apparition d'une aimantation spontanée. C'est cette aimantation qui va apparaître dans l'équation de précession de la résonance ferromagnétique. Pour les autres termes d'énergie qui sont anisotropes, ils vont perturber la précession de l'aimantation, car ils auront tendance à vouloir laisser l'aimantation dans une direction préférentielle qui n'est pas forcément celle du champ appliqué. On peut donc donner l'expression de l'énergie magnétique qui va intervenir dans le cas de la résonance magnétique :

$$E = -\vec{B}_0 \cdot \vec{M} + \sum K_n \Phi_n(\theta_M, \phi_M) + \frac{1}{2} \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{N} \cdot \vec{M} \quad (4-14)$$

L'orientation de l'aimantation est donnée par les angles  $(\theta_0, \phi_0)$  qui minimisent l'énergie libre du système. On peut considérer, si les termes anisotropes ne sont pas trop importants, que l'hamiltonien est équivalent à celui d'une interaction Zeeman pure. C'est le cas du ferromagnétique doux. Au lieu du champ appliqué, apparaît un terme de champ effectif :

$$\mathbf{H} = -\vec{M} \cdot \vec{B}_{eff} \quad (4-15)$$

Il est possible de déduire de la valeur de  $\vec{B}_{eff}$

$$\vec{B}_{eff} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{M}} \quad (4-16)$$

Ce champ effectif peut aussi être vu comme la somme du champ appliqué et des champs internes associés aux énergies d'anisotropie magnétocristalline  $\vec{B}_{MC}$ , ainsi qu'au champ démagnétisant  $\vec{B}_D$ .

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{MC} + \vec{B}_D \quad (4-17)$$

Dans le cas d'une anisotropie axiale, le champ d'anisotropie magnétocristalline prend cette forme :

$$\vec{B}_{MC} = 2 \frac{K_2}{M} \vec{e}_{facile \text{ aimantation}}$$

$K_2$  est la constante d'anisotropie magnétocristalline d'ordre 2, et  $\vec{e}_{facile \text{ aimantation}}$  est la direction de facile aimantation donnée par l'anisotropie magnétocristalline.

Si l'on se place en coordonnées sphériques, il est possible<sup>4</sup> d'exprimer ce champ effectif en fonction de l'énergie magnétique du système de la manière suivante :

$$B_{eff} = \frac{1}{M \sin \theta_0} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_M^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi_M^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_M \partial \varphi_M} \right)^2 \right] \quad (4-18)$$

Les angles  $\theta_M$  et  $\varphi_M$  sont les angles en coordonnées sphériques de l'aimantation par rapport au champ appliqué. Quand la fréquence de Larmor associée à ce champ effectif devient égale à la fréquence micro-onde de l'onde excitatrice, nous sommes alors en condition de résonance. Dans le cas de nanoparticules d'anisotropie axiale, le champ de résonance prend cette forme<sup>110</sup> :

$$B_{res} = B_0 \left( 1 - \left( \frac{B_{MC}}{B_0} \right)^{1.25} \right)^{0.44} \quad (4-19)$$

Misra *et al* ont montré que l'intensité de la raie de résonance est directement proportionnelle à l'aimantation du matériau<sup>111</sup>.

#### 4.2.4 Relaxation et résonance ferromagnétique

Jusqu'à présent nous n'avons pas considéré l'évolution temporelle des états excités. Or l'énergie électromagnétique absorbée par le système durant la résonance doit être dissipée, sinon le système devient saturé. Cette énergie est dispersée dans le système via des processus



de relaxation. Ces processus sont complexes puisqu'ils mettent en jeu les fluctuations locales de l'état du système telles que les vibrations thermiques du réseau ou encore les fluctuations des densités électroniques, les fluctuations d'ondes de spins... L'influence de ces fluctuations se traduit par un temps de relaxation, qui est une grandeur phénoménologique. Traditionnellement, on peut distinguer deux types de relaxation : une relaxation de type spin-réseau auquel on associe  $T_1$  et une relaxation de type spin-spin auquel on associe  $T_2$ . Dans un cas, le réseau cristallin va permettre à un état excité de spin de se désexciter, dans le second, les états de spins voisins vont perdre leur cohérence du fait des fluctuations du champ local. Dans le cas d'un solide ferromagnétique, les entités excitées sont des ondes de spins, qui vont interagir avec les phonons pour produire une relaxation spin-réseau, ou entre elles pour produire une relaxation spin-spin. Plus le temps de relaxation est court moins l'énergie de transition excitée par l'onde électromagnétique sera bien définie, et plus la raie d'absorption sera large. À l'inverse, plus ce temps de relaxation est grand, plus la raie est étroite.

Pour ce qui est de l'intensité de la raie, celle-ci n'est pas infinie. Elle dépend de la puissance de l'onde excitatrice, ainsi que de la population de spins pouvant changer d'état d'énergie. L'onde excitatrice provoque une transition d'état de haute énergie vers un état de basse énergie, et vice-versa. Du fait des processus de relaxation, une certaine quantité de spins excités par l'onde électromagnétique va spontanément se désexciter et revenir à leur état de basse énergie, faisant ainsi pencher la balance de l'interaction onde électromagnétique - spin vers l'absorption. À l'équilibre thermique, on conserve constamment une différence de population entre les états de spin haut et bas, ce qui permet d'observer le phénomène de résonance en continu. Lorsqu'on augmente la puissance ( $P$ ) de l'onde excitatrice, il est possible d'atteindre un régime dit de saturation, dans lequel le processus de relaxation est trop lent pour maintenir l'équilibre. Dans ce cas, l'intensité ( $I$ ) de la raie de résonance diminue lorsque la puissance augmente. L'exploitation de la courbe  $I(P)$  permet d'évaluer le temps de relaxation spin-réseau<sup>112</sup>. Ce régime n'est toutefois jamais atteint dans nos expériences.

Dans la suite de notre présentation de la technique de la résonance ferromagnétique, nous tiendrons compte de ce phénomène de relaxation par un terme de relaxation dans l'équation du gyroscope magnétique amorti. Pour cela, il existe plusieurs formalismes<sup>109</sup>, mais nous nous limiterons à l'utilisation du formalisme de Landau-Lifshitz :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma_0 \vec{M} \times \vec{B}_{eff} - \frac{\lambda}{|\vec{M}|^2} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) \quad (4-20)$$

avec  $\lambda > 0$

L'absorption résonnante dépend du comportement de l'aimantation en fonction du champ appliqué. Si on a une onde magnétique excitatrice polarisée linéairement selon l'axe  $O\vec{x}$

appliquée sur un matériau magnétique parfaitement doux, c'est-à-dire dont l'aimantation  $M$  est constante, et orienté selon le champ appliqué, on a alors comme valeur de la susceptibilité imaginaire :

$$\chi'' = \frac{1}{\pi} \frac{B_0^2 \Delta_B \left[ (B_0^2 + \Delta_B^2) B_{eff}^2 + B_0^4 \right]}{\left[ (B_{eff} - B_0)^2 B_0^2 + \Delta_B^2 B^2 \right] \left[ (B_{eff} + B_0)^2 B_0^2 + \Delta_B^2 B_{eff}^2 \right]} \quad (4-21)$$

avec  $B_0$  le champ résonnant,  $B_{eff}$  est le champ effectif et  $\Delta_B$  la largeur de la raie :

$$\Delta_B = \frac{\lambda B_0}{|\gamma M_0|} \quad (4-22)$$

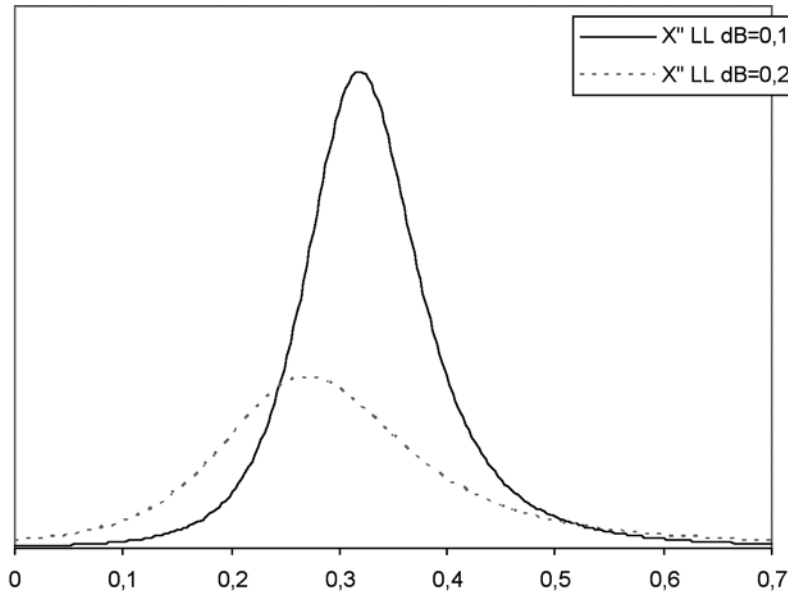


Figure 4-4. Raies de résonance de différentes largeurs selon le champ appliqué (en Tesla). Le champ résonnant, correspondant au maximum de l'intensité, augmente lorsque la largeur des raies diminue, un comportement caractéristique de la résonance ferromagnétique.

Sachant que l'on mesure la dérivée de l'absorption, la courbe donnée par l'expérience de résonance ferromagnétique prend la forme présentée Figure 4-5.

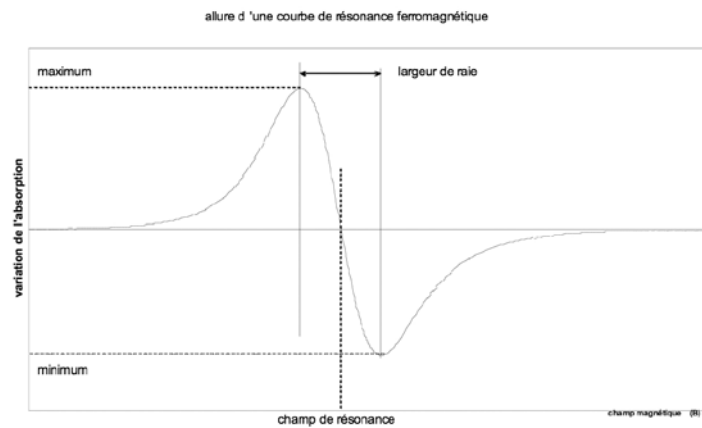


Figure 4-5. Définition des grandeurs mesurables sur une raie de résonance ferromagnétique.

Il est aussi possible de déterminer l'intensité de la raie en faisant une double intégration comme présenté Figure 4-6.

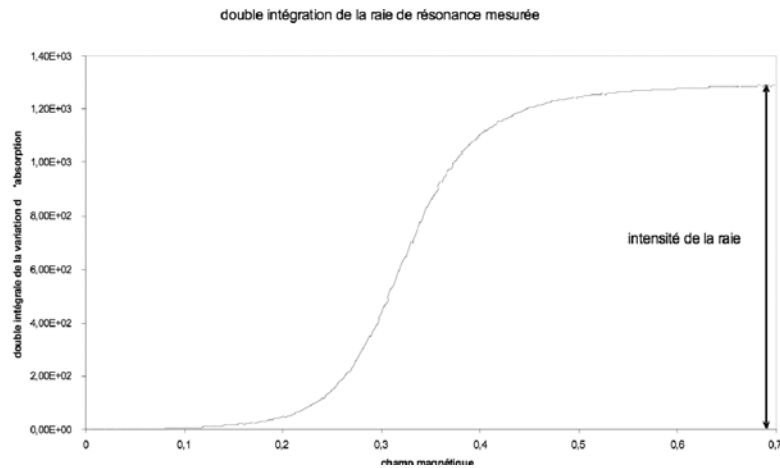


Figure 4-6. Définition de l'intensité d'une raie de résonance ferromagnétique.

## 4.2.5 Le cas d'un ensemble de nanoparticules ferromagnétiques

Les nanoparticules magnétiques ne sont pas toutes identiques, et orientées dans la même direction. Il n'existe donc pas un seul champ de résonance, et une seule largeur de raie. Ainsi, lorsque l'on mesure la résonance ferromagnétique d'un tel ensemble, nous récupérons en fait la somme d'autant de spectres d'absorption qu'il y a de particules. De plus, les grandeurs magnétiques varient en fonction de la température. Nous avons vu que l'aimantation ainsi que l'anisotropie magnétocristalline tendaient à diminuer lorsque la température diminue, jusqu'à la température de Curie. Qui plus est, au-delà d'une certaine température, la température de blocage, se produit l'effet superparamagnétique.

### 4.2.5.1 Influence de la distribution sur la raie de résonance :

Trois paramètres peuvent être mesurés sur les courbes : la largeur de raie, le champ résonnant apparent, et la forme de la raie. Tous trois dépendent de l'hétérogénéité de l'ensemble de nanoparticules. L'influence des différentes grandeurs est complexe, et il n'est pas aisé de déterminer directement quel effet donne tel résultat. Cependant, on peut esquisser quelques vérités :

- Une anisotropie plus importante contribue à des raies plus larges. En fait, plus l'anisotropie est grande, plus la différence du champ effectif entre deux orientations est grande.
- Une distribution en taille importante produit nécessairement une distribution des propriétés magnétiques plus large, et donc une augmentation de la largeur de raie.
- L'aimantation influence directement la largeur de raie dans la formule de Landau et Lifshitz (4-22), et tend à la réduire. Cependant une plus grande aimantation tend à augmenter le terme d'anisotropie dû au champ démagnétisant, et donc la largeur de raie.

Toutes les particules produisent une résonance ferromagnétique avec une largeur de raie qui leur est propre. C'est la somme de toutes les conditions de résonance qui donne un spectre mesurable expérimentalement.

#### 4.2.5.2 Influence de la température sur les raies de résonance

On distingue trois phénomènes fondamentaux qui interviennent dans l'évolution de la raie de résonance ferromagnétique avec la température :

- L'évolution de la différence de peuplement des niveaux d'énergie mis en jeu dans le processus d'absorption avec l'onde excitatrice.
- La relaxation de l'excitation magnétique qui dépend des fluctuations thermiques.
- La variation des grandeurs magnétiques avec la température.

La première affirmation tient du fait que plus la température est élevée, plus la différence de peuplement entre deux niveaux d'énergie diminue. L'absorption diminue d'autant. Il est assez difficile de déterminer quelle grandeur influence la relaxation ferromagnétique, et il est assez difficile de déterminer précisément quelle est l'influence de la température sur celle-ci. D'une manière générale, on peut dire que la relaxation ferromagnétique diminue avec la température, c'est-à-dire que la largeur de raie augmente avec la température du fait des processus de relaxation ferromagnétiques<sup>112</sup>. Pour ce qui est des grandeurs magnétiques, nous avons vu qu'elles n'étaient pas du tout constantes.

##### **4.2.5.2.1 *superparamagnétisme***

Par ailleurs, nous avons vu que le superparamagnétisme introduit également un processus de relaxation magnétique. Les fluctuations thermiques désorientent l'aimantation. Au-dessus de la température de blocage, on voit apparaître un comportement paramagnétique suivant la loi de Langevin. La température de blocage dépend du temps que prend une mesure. On peut associer ce temps à la période associée à la fréquence de Larmor, soit environ  $10^{-9}$ s. Si la température est inférieure à la température de blocage, on observe alors des moments qui ont une direction privilégiée dans l'espace. La désorientation progressive des moments magnétiques se fait par relaxation ferromagnétique, processus qui intervient dans la résonance ferromagnétique.

Dans le cas de la résonance ferromagnétique, on admet que la température de blocage est atteinte quand l'égalité suivante est satisfaite :

$$T = \frac{KV}{k_B} \quad (4-23)$$

Au-dessous de la température de blocage, le temps de relaxation est plus long que le temps de mesure, et certains moments n'ont pas le temps de s'orienter correctement dans le champ. Globalement, du fait que les moments magnétiques sont orientés aléatoirement, la somme des

aimantations est nulle, et l'échantillon aura en apparence une aimantation très faible, due uniquement aux quelques moments qui ont tout de même réussi à s'orienter dans le champ. Ainsi, si la température diminue, l'intensité de la raie de résonance doit elle aussi diminuer. Au-dessus de la température de blocage, nous avons un comportement qui se rapproche d'un comportement paramagnétique. À haute température, bien au-delà de la température de blocage, la variation de la susceptibilité statique doit être similaire à une loi de Curie, avec comme moment magnétique la somme des moments magnétiques présents dans la particule :

$$\mu \equiv J = \sum_{\text{particules}} j \text{ et } \chi = \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} \propto \frac{\mu^2}{T} \quad (4-24)$$

L'évolution de l'aimantation d'un ensemble de nanoparticules est résumée Figure 4-7.

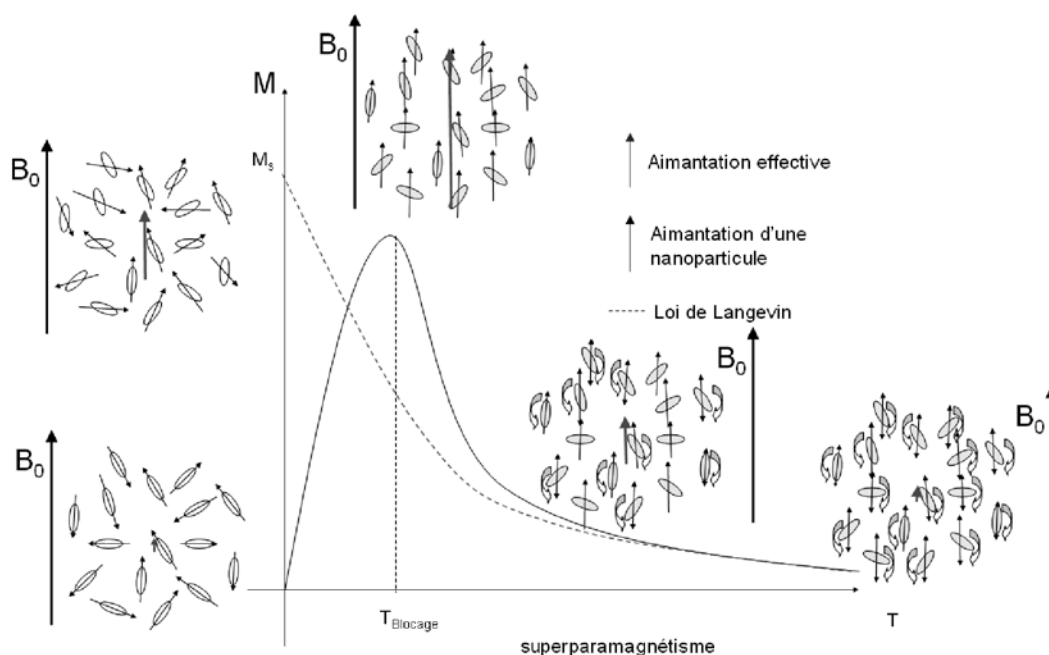


Figure 4-7. Evolution de l'aimantation en fonction de la température. Blocage des aimantations à basse température, qui s'annulent deux à deux pour laisser une aimantation effective nulle, et évolution à haute température comme un matériau paramagnétique suivant la loi de Langevin. On notera la diminution de la norme de l'aimantation des nanoparticules avec la température. Les doubles flèches schématisent l'effet du superparamagnétisme.

#### 4.2.5.2 Température de Curie, intensité et largeur des raies

Au voisinage de la température de Curie, on a une diminution drastique de l'aimantation et de la constante d'anisotropie magnétocristalline. Ceci a pour effet de diminuer d'autant les largeurs de raies et de faire tendre le champ de résonance vers le champ de Larmor. Par ailleurs, du fait que de moins en moins de moments magnétiques participent à l'aimantation des nanoparticules, on doit observer une diminution importante de l'intensité de la raie. Les moments magnétiques devenant indépendants de l'aimantation de la nanoparticule produisent une résonance paramagnétique, mais du fait de la haute température, la différence de population est trop faible pour permettre de voir une absorption qui leur serait due.

L'utilisation d'un programme de calcul devient inévitable si l'on veut comprendre précisément quels sont les paramètres qui influencent la largeur de raie et le champ de résonance observé expérimentalement.

### 4.3 Calcul numérique

Afin de comprendre quel est le rôle des différentes grandeurs, nous avons élaboré un programme informatique en FORTRAN, et repris la trame de la méthode de calcul développée par Berger *et al*<sup>113</sup>.

#### 4.3.1 Principe du calcul

Une distribution en taille et en forme des nanoparticules, dotées d'une aimantation et d'une anisotropie magnétocristalline est élaborée. Le champ de résonance est calculé pour chaque particule prise individuellement. On somme ensuite les différentes contributions, avec pour résultat une raie de résonance d'une forme complexe, à comparer aux données expérimentales.

On simule la forme des nanoparticules par des ellipsoïdes de révolution. La génération de la distribution de taille et de forme se fait à partir de distributions lognormales générées aléatoirement pour les deux axes des ellipsoïdes. Un facteur de corrélation doit être introduit entre les deux distributions afin de produire une distribution proche de celle mesurée par MET.

Chaque particule est caractérisée par son orientation dans l'espace ( $\theta_D$  et  $\varphi_D$ ) et par l'orientation de ses axes cristallins ( $\theta_{MC}$  et  $\varphi_{MC}$ ) par rapport au champ appliqué. L'aimantation induite est orientée selon la direction présentant un minimum énergétique ( $\theta_M$  et  $\varphi_M$ ). Les paramètres à faire varier pour obtenir ce minimum sont au nombre de 6 et correspondent aux angles formés par le champ magnétique et respectivement l'axe de facile aimantation, une direction cristallographique, et un axe de l'ellipsoïde. La quantité d'opérations à réaliser pour un ensemble de 1000 particules, où le champ cristallin, l'aimantation et le champ démagnétisant pourraient avoir 900 orientations différentes (30 selon  $\varphi$  et 30 selon  $\theta$ ) produirait  $30^6 \cdot 1000 = 7,29 \cdot 10^9$  conditions différentes à explorer. Comme le temps de calcul est prohibitif, nous sommes obligés de prendre en compte certaines approximations.

Nous avons vu au chapitre 1 qu'il était possible de décrire l'évolution de la valeur moyenne de la constante de l'anisotropie magnétocristalline en fonction d'une fonction de Langevin d'ordre supérieur à 1. Dans ce cas, cette fonction est la résultante d'orientations aléatoires, dépendant de la température, de moments magnétiques par rapport à une direction d'énergie

magnétique minimale. Or, notre système est constitué d'une multitude d'orientations cristallines par rapport au champ magnétique appliqué le long duquel s'orientent les aimantations des nanoparticules si le champ cristallin est assez faible. D'un point de vue physique, les deux cas sont identiques, et il est possible d'exprimer la moyenne des orientations par les équations (1-49) et (1-50).

Toutefois, ce calcul n'est valable que dans le cas où l'effet Zeeman est l'effet dominant par rapport aux autres énergies, car il nécessite l'existence d'une direction privilégiée unique<sup>25</sup>.

Ces équations sont auto-consistantes car l'énergie magnétique est calculée à partir de la valeur de l'anisotropie magnétocristalline moyennée par les formules de Langevin d'ordre 2 et plus, fonctions qui dépendent de cette même énergie magnétique. Aussi, il est nécessaire de faire converger le terme d'énergie ainsi que le terme d'anisotropie, ce qui rajoute une couche de calcul. Cependant, l'utilisation de telles formules permet de simplifier grandement l'évaluation de la distribution de l'anisotropie magnétocristalline, puisque ce terme moyen peut être pris pour remplacer une distribution d'une infinité de nanoparticules de formes identiques dont les axes cristallins sont orientés aléatoirement.

Du fait que nous avons fixé la forme des nanoparticules comme étant des ellipsoïdes de révolution, nous pouvons assimiler l'effet de l'interaction dipolaire à une interaction d'anisotropie axiale, ce qui permet de prendre uniquement la valeur moyenne des interactions dipolaires selon le même principe que l'anisotropie magnétocristalline.

Ainsi, d'un système à 6 variables, nous limitons le calcul à un problème à 2 variables. Le champ auquel se rapporte le calcul de l'énergie minimale devrait normalement être le champ appliqué. Cela donnerait encore une équation autocohérente, chose que nous évitons en prenant comme champ appliqué le champ de Larmor. Une fois l'orientation d'énergie minimale obtenue, il est possible de calculer le champ effectif grâce à la formule (4-18).

Le calcul de la largeur de raie se fait par l'introduction d'un terme proportionnel à l'anisotropie magnétocristalline auquel on ajoute une constante faisant office de largeur de raie intrinsèque.

Une fois les largeurs de raie et les champs résonnants calculés, ces données sont réinjectées dans la formule de Landau et Lifshitz, permettant ainsi de calculer l'allure de la raie d'une nanoparticule « moyenne » d'une forme donnée. La somme de toutes ces raies donne le spectre final.

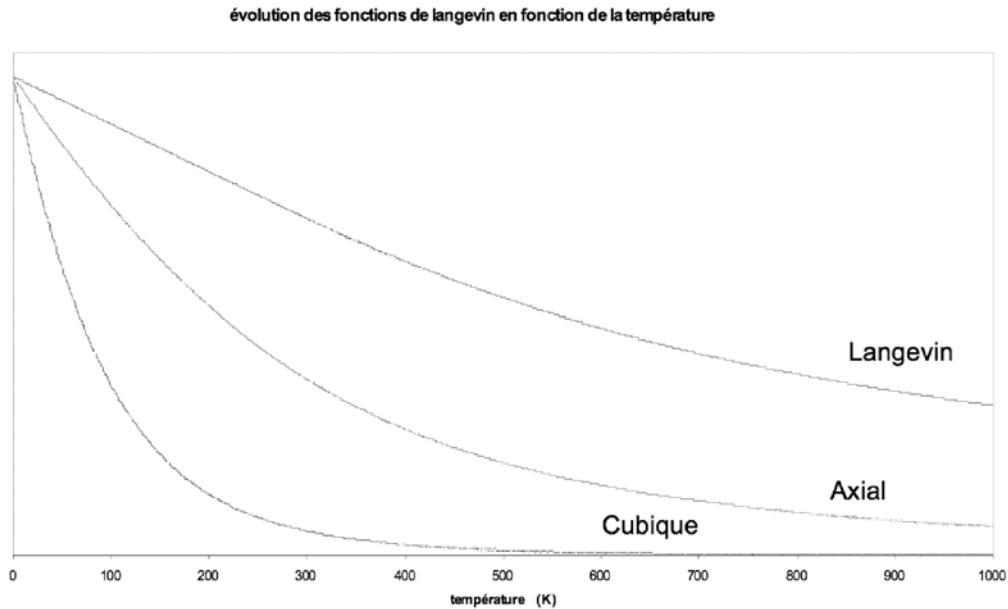


Figure 4-8. Variation des fonctions de Langevin d'ordre 1 (Cubique), 2 (axial) et 4 (Langevin). Ces courbes sont tracées pour un diamètre de particule de 3,5nm et une aimantation de  $1.10^6 \text{ A.m}^{-2}$

### 4.3.2 Résultats du calcul numérique sur l'évolution des raies de résonances

L'utilisation du calcul pour simuler les raies de résonance ferromagnétique que nous avons observées n'est pas encore aboutie, car le nombre de paramètres à faire varier est assez important. Toutefois, nous présentons ici l'influence des variables mises en jeu dans le calcul des largeurs de raies.

Jeux de paramètres :

T= 80. ; Tcurie=933.			
-----			
M= 1.20 ;	dM= 0.00 * e+6 ;	K= 8.50 ;	dK= 0.00 * e+4 ; cubique
-----			
X0= 3.200 ;	dX= 0.180 ;	Z0= 3.80 ;	dZ= 0.180(nm) ; Rho=0.80
-----			
n_theta= 28 ;	n_phi= 28 ;	n_ess= 800	
dB0= 1500.00 ;	dB1= 20.00 Gs ;	forme : 2	

T est la température de calcul, Tcurie est la température de Curie, M est l'aimantation en  $10^6 \text{ A.m}^{-2}$ , K est la constante d'anisotropie magnétocristalline d'ordre 2 (on se place dans le cas d'une anisotropie axiale) en  $10^4 \text{ J.m}^{-3}$ , dM et dK sont des largeurs de distribution des valeurs de l'aimantation et d'anisotropie. x0 est la taille de la nanoparticule dans son plan de révolution selon l'axe Z. z0 est la taille de la nanoparticule selon son axe de révolution. dx et dz traduisent les largeurs de distributions des tailles de particules intervenant dans le calcul des lognormales servant à modéliser ces distributions. Rho est le facteur de corrélation. n\_theta, n\_phi sont les nombres d'orientations possibles des paramètres selon les angles  $\theta$  et  $\varphi$  sphériques, n\_ess est le nombre de nanoparticules à partir desquelles la distribution en taille est calculée. dB0 et dB1 sont les paramètres servant à définir la largeur intrinsèque de la sorte :



$$\Delta B = dB 0. f(T) + dB 1 \quad (4-25)$$

$f(T)$  est une fonction de Langevin d'ordre correspondant à la symétrie magnétique des nanoparticules.

Le temps de calcul peut très vite devenir important dans le calcul des raies de résonances. Le gain se fait essentiellement sur la diminution des « accidents » qui peuvent être présents sur la courbe, comme montré *Figure 4-9*.

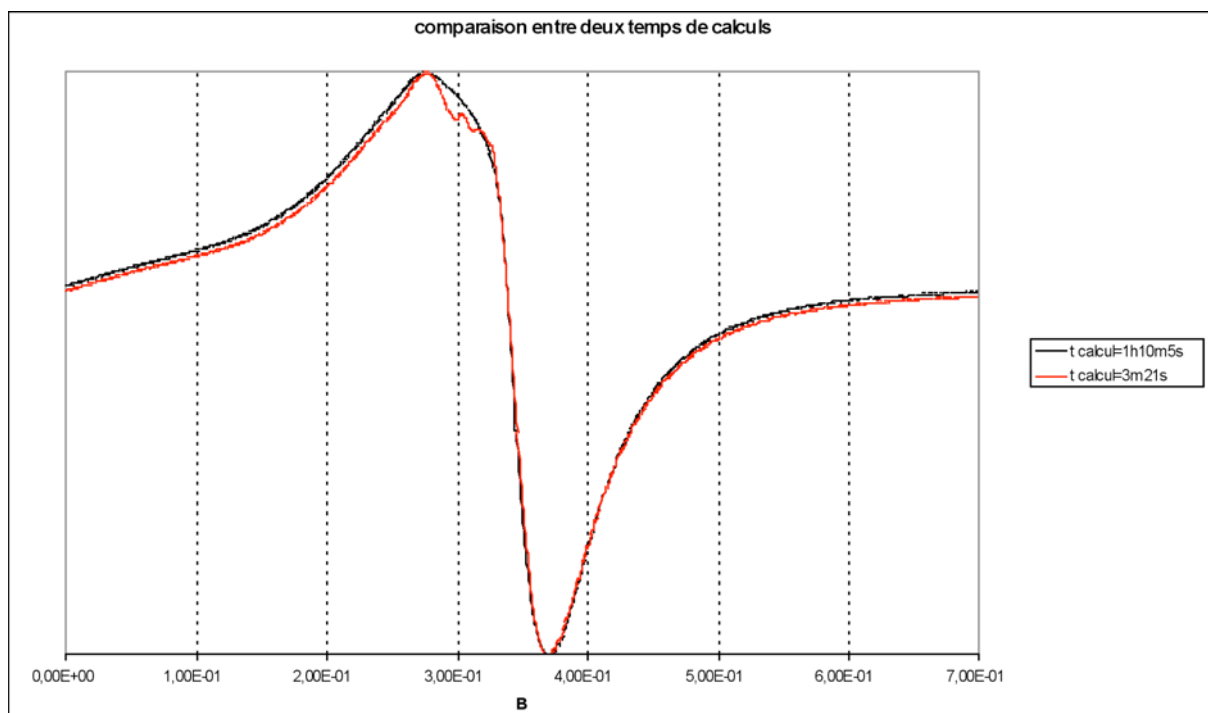


Figure 4-9. Comparaison entre deux calculs dont les paramètres physiques sont similaires. La courbe rouge est calculée avec  $n_{the}=n_{phi}=28$  et  $n_{ess}=800$ . La courbe noire :  $n_{the}=n_{phi}=50$  et  $n_{ess}=2000$

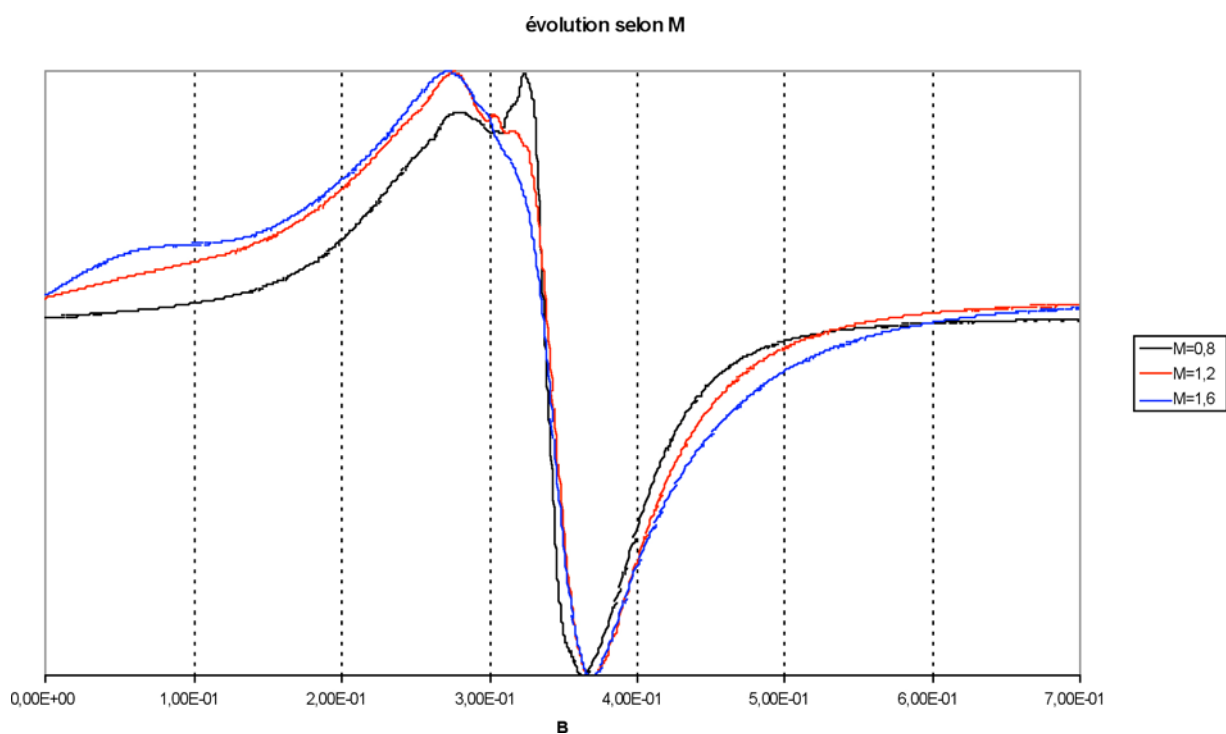


Figure 4-10. L'évolution selon la valeur de l'aimantation se limite à l'augmentation de la largeur de raie.

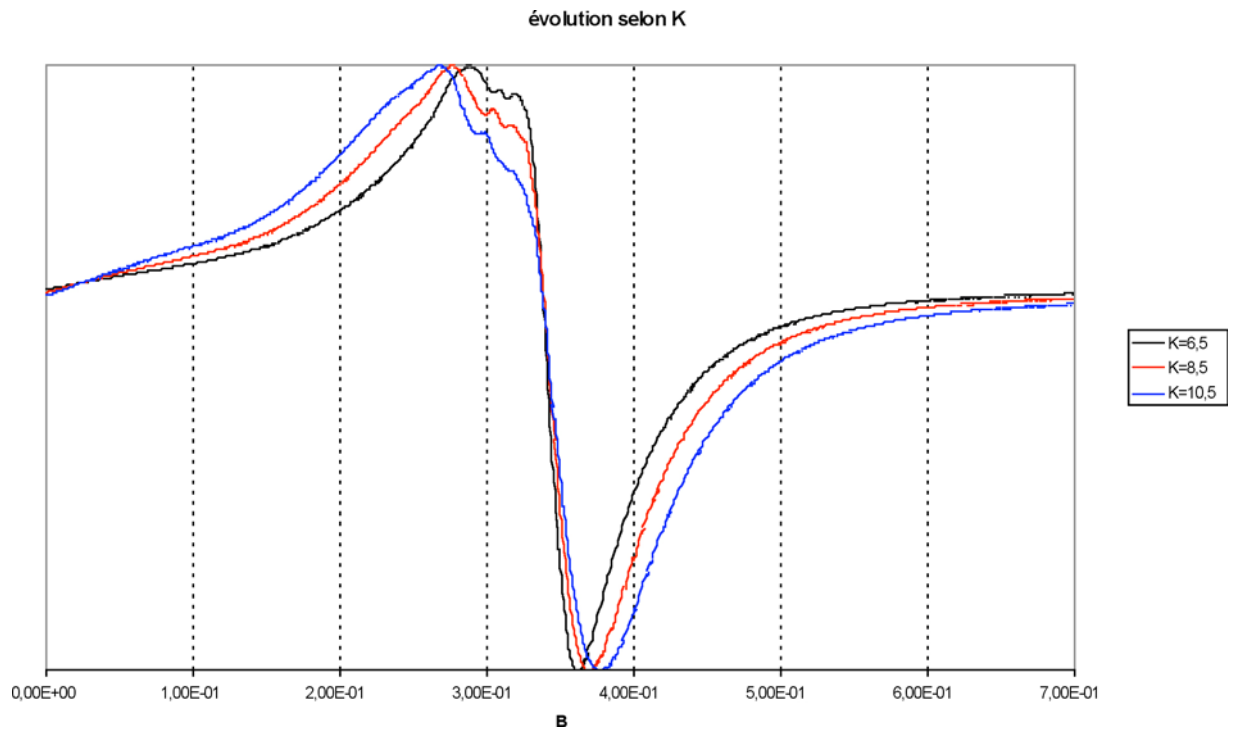


Figure 4-11. L'évolution de l'anisotropie influence grandement la largeur de raie, ainsi que le champ de résonance.

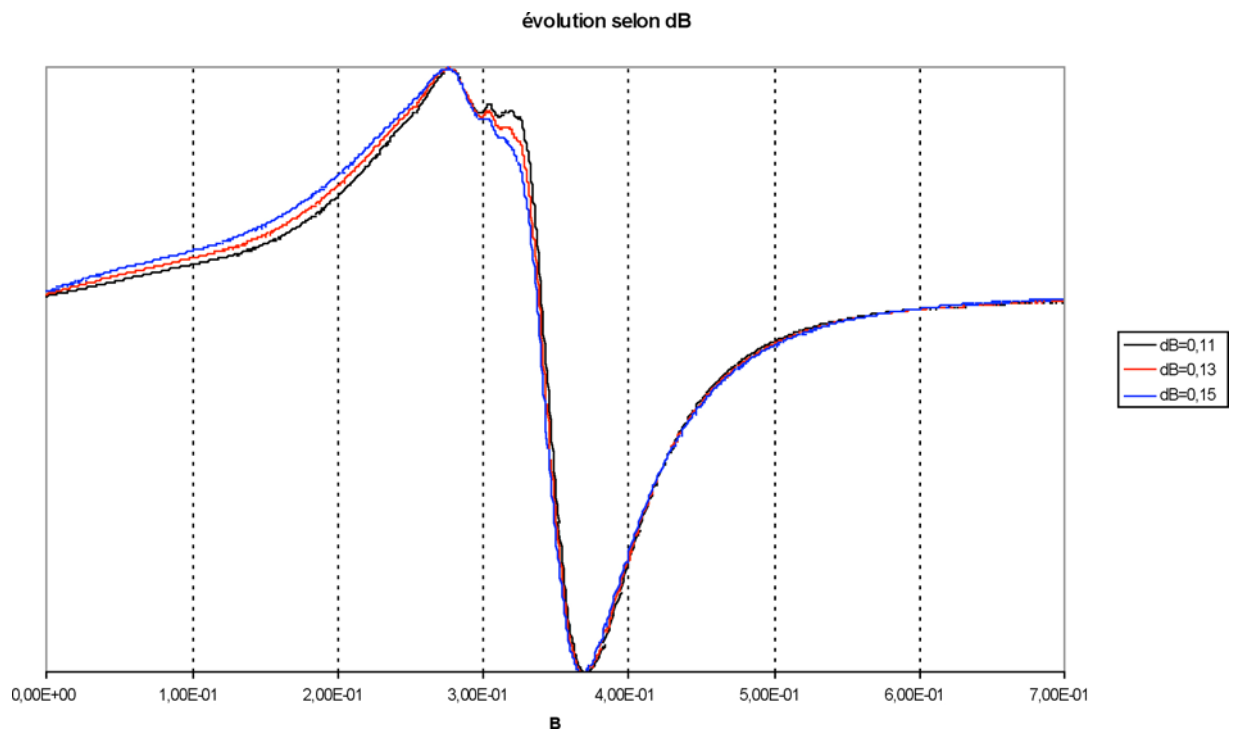


Figure 4-12. L'influence de la largeur de raie intrinsèque est minime. Son influence se fait surtout sentir dans l'évolution en fonction de la température des raies de résonances.

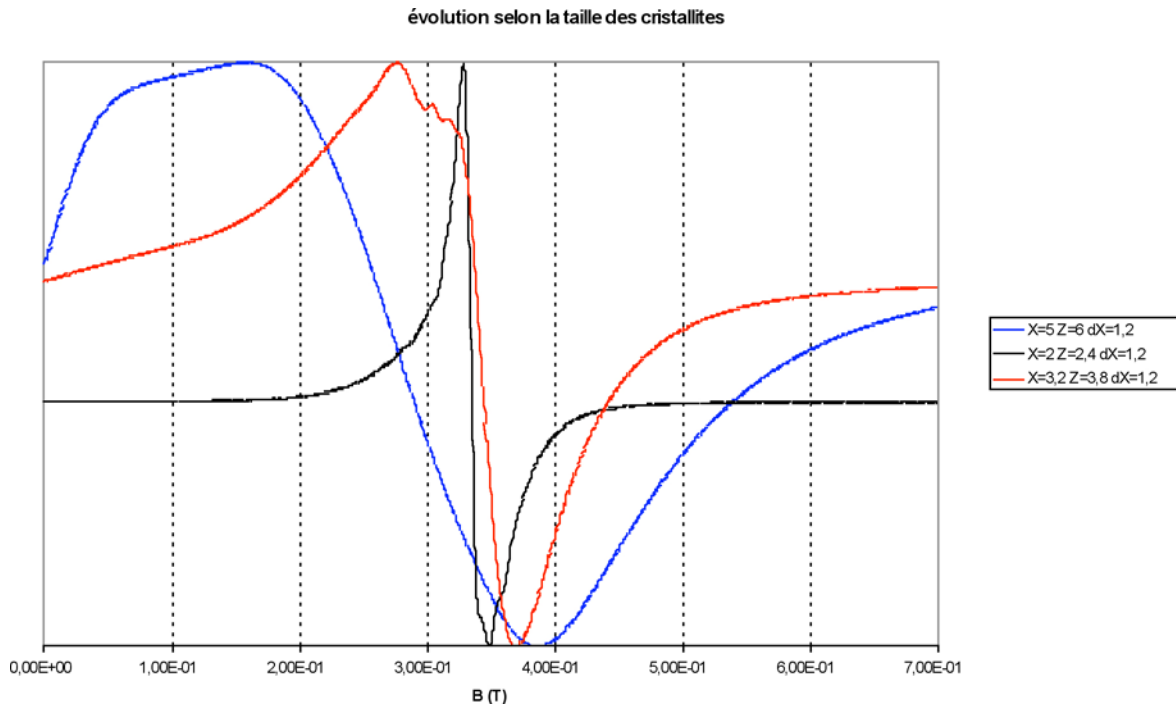


Figure 4-13. L'influence de la taille des nanoparticules sur les raies de résonances est prononcée.

Étant donné que tous les paramètres que nous avons fait varier influencent la largeur de raie, la seule solution permettant de découpler l'influence de la taille et l'influence de l'anisotropie magnétocristalline est de faire varier la température.

## 4.4 Résultats expérimentaux

### 4.4.1 Échantillons

Nous avons caractérisé trois échantillons, le  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm, le  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm et le Pd+oxyde de fer. Les nanoparticules synthétisées sont au départ sous forme de suspension colloïdale dans de l'hexane. Or la température d'ébullition de l'hexane est trop basse pour permettre une étude à haute température. (La température de Curie du matériau massif est de 750 K pour le  $\text{FePd}$   $L1_0$  par exemple). Si l'on se contente d'évaporer le solvant pour obtenir une poudre de nanoparticules, un autre problème se pose car le recuit provoquerait une coalescence, et un accroissement de la taille des nanoparticules avec la température, rendant impossible toute conclusion sur les propriétés magnétiques de nanoparticules d'une taille donnée.

Afin de se libérer des problèmes de coalescence, nous avons décidé d'utiliser une poudre de  $\text{SnO}_2$  ultra-pure de haute surface spécifique comme substrat, afin de profiter de sa grande surface spécifique et de sa stabilité thermique.

### 4.4.2 Résonance ferromagnétique *in situ* de nanoparticules de FePd

L'échantillon  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm a été analysé pour des températures allant de 20 à 850 K, en effectuant plusieurs montées et descentes en température. Nous allons voir comment il est

possible grâce à ces mesures de déterminer un modèle précis du comportement magnétique de nos nanoparticules, et notamment la mise en évidence de la transition A1-L1<sub>0</sub>.

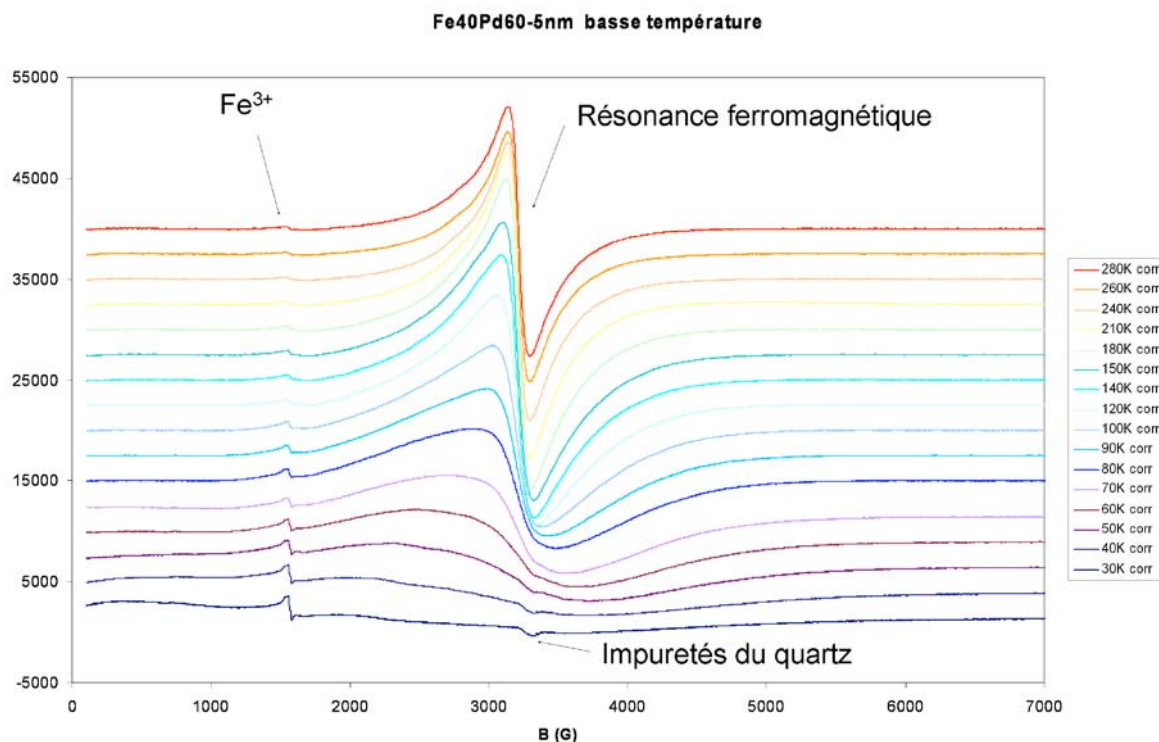


Figure 4-14. Variation de la résonance ferromagnétique de l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm en fonction de la température, dans la gamme 20-280K

La courbe basse température du Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm montre deux signaux bien définis. Le premier signal situé vers 1500 G correspond à des centres paramagnétiques d'ions Fe<sup>3+</sup> <sup>114</sup>, impuretés présentes en très faible concentration, dont la contribution est négligeable dans notre étude. Le deuxième signal provient des nanoparticules. On observe également, pour T<50 K, la présence d'un pic de faible intensité au champ de résonance 3300 G provenant d'impuretés résiduelles du tube en quartz.

Une première observation est l'augmentation considérable de la largeur de raie lorsque la température diminue. À cette augmentation de largeur de raie est associée une diminution du champ résonnant, en accord avec la théorie présentée paragraphe 4.2.3.

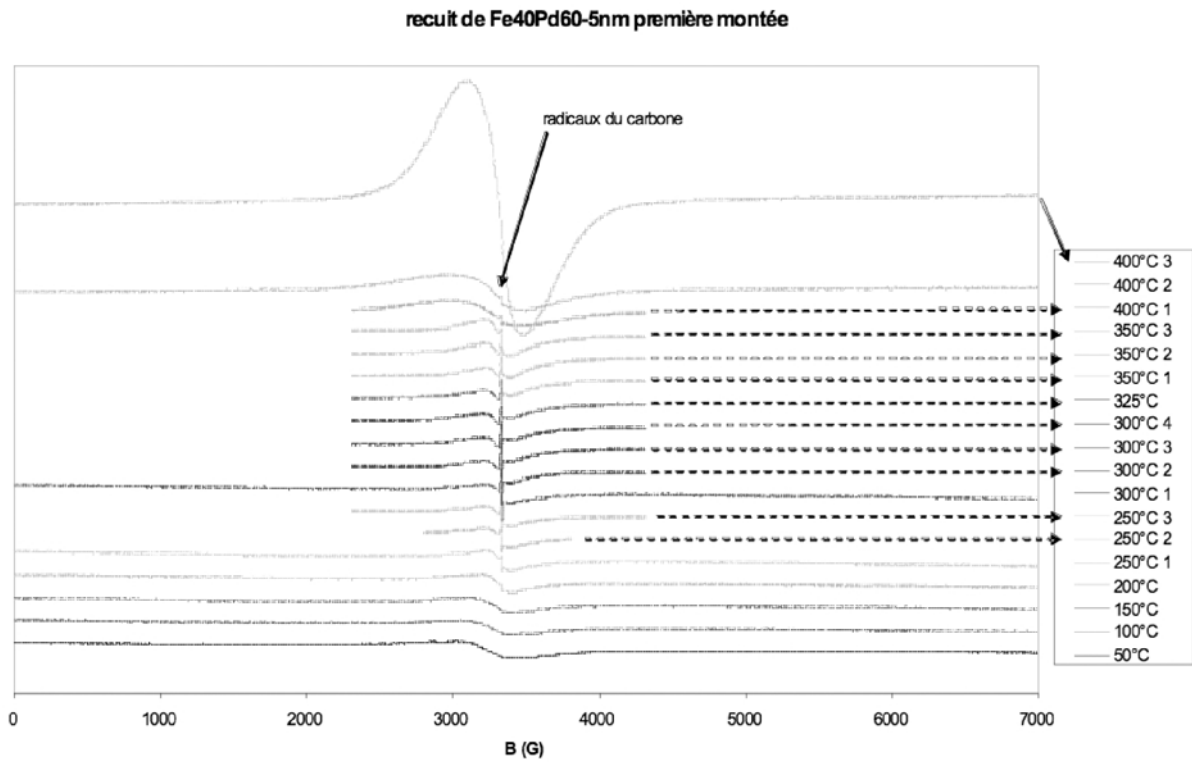


Figure 4-15. Évolution des raies de résonance lors de la première montée en température.

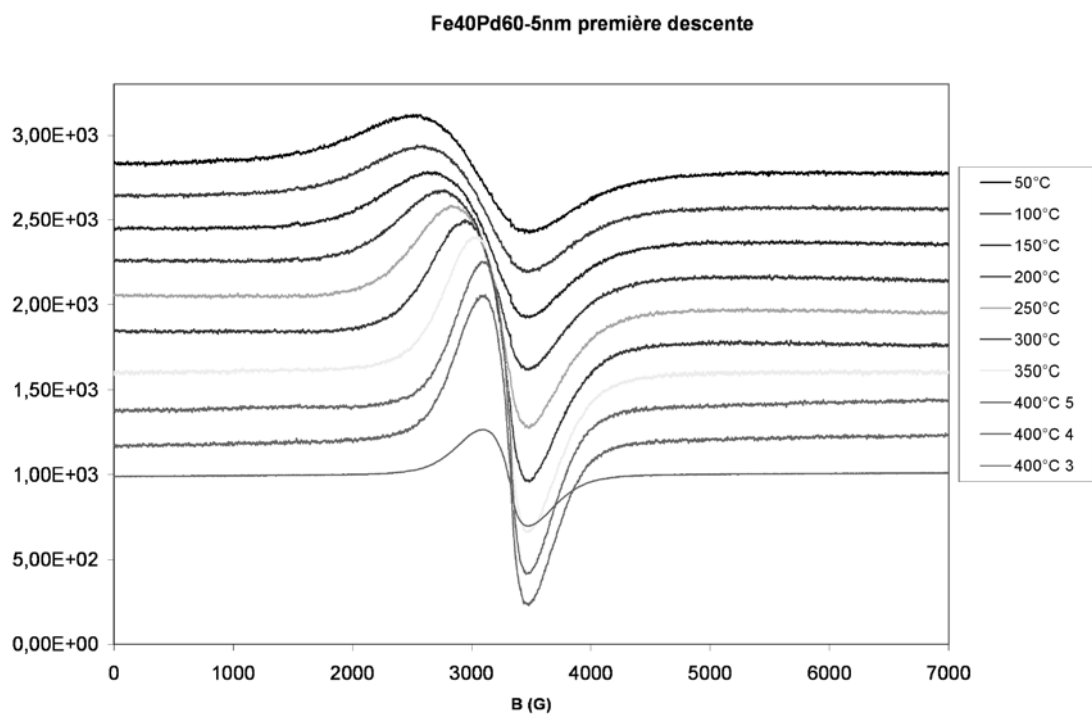


Figure 4-16. Évolution des raies de résonance lors de la première descente en température faisant suite à la première montée.

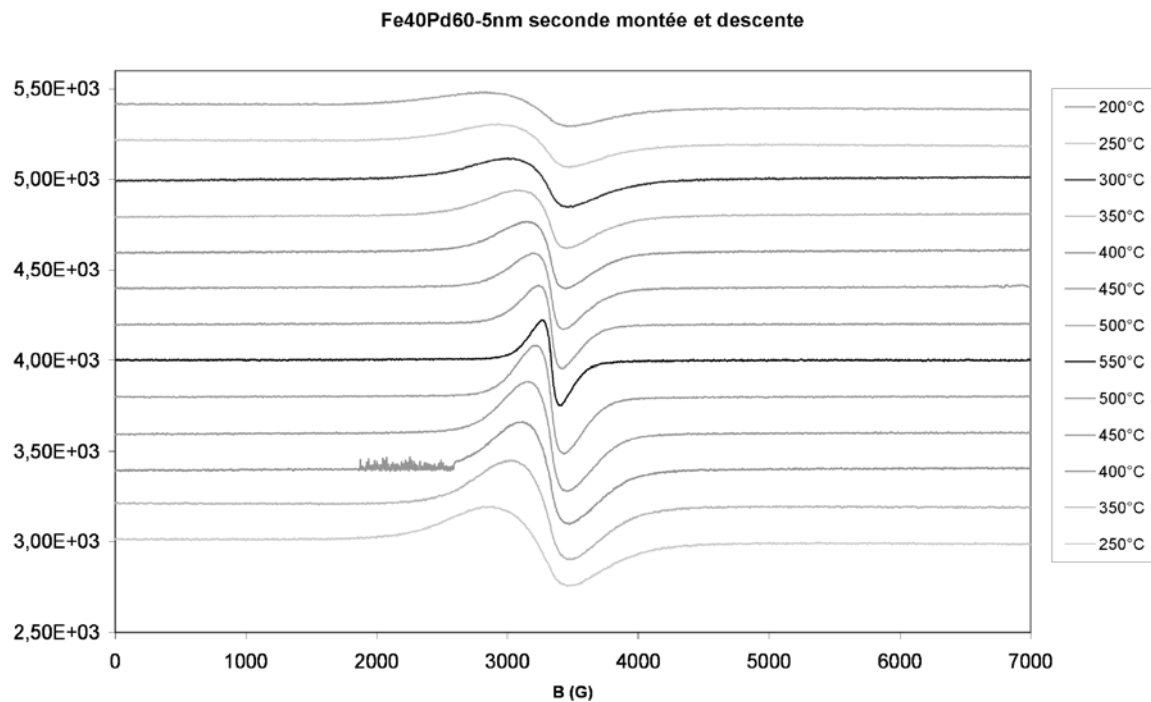


Figure 4-17. Variation de la résonance ferromagnétique de l'échantillon  $Fe_{40}Pd_{60}$ -5nm en fonction de la température, mesurée suite à la première descente.

À plus haute température, on remarque que s'opèrent de nombreux changements tant sur la forme que sur la largeur de raie ou encore l'intensité. Plusieurs mesures ont été faites à des températures identiques permettant de voir l'évolution au cours du temps de la raie. Le temps écoulé entre chaque mesure est d'environ 15 minutes.

#### 4.4.2.1 Évolution de l'intensité en fonction de la température

Afin de discuter de l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température, nous pouvons tracer en fonction de la température les grandeurs  $I$  et  $\sqrt{T \cdot I}$ ,  $I$  étant obtenue par la double intégration de la raie de résonance. L'intensité  $I$  est proportionnelle à l'aimantation dans le cas d'un solide ferromagnétique (cf 4.2.3), alors que  $\sqrt{T \cdot I}$  permet de remonter à l'expression du moment magnétique à partir de la loi de Curie, sachant que  $I$  est proportionnel à la susceptibilité statique. Ainsi,  $\sqrt{T \cdot I}$  est proportionnel à l'aimantation dans le cas d'un régime superparamagnétique.

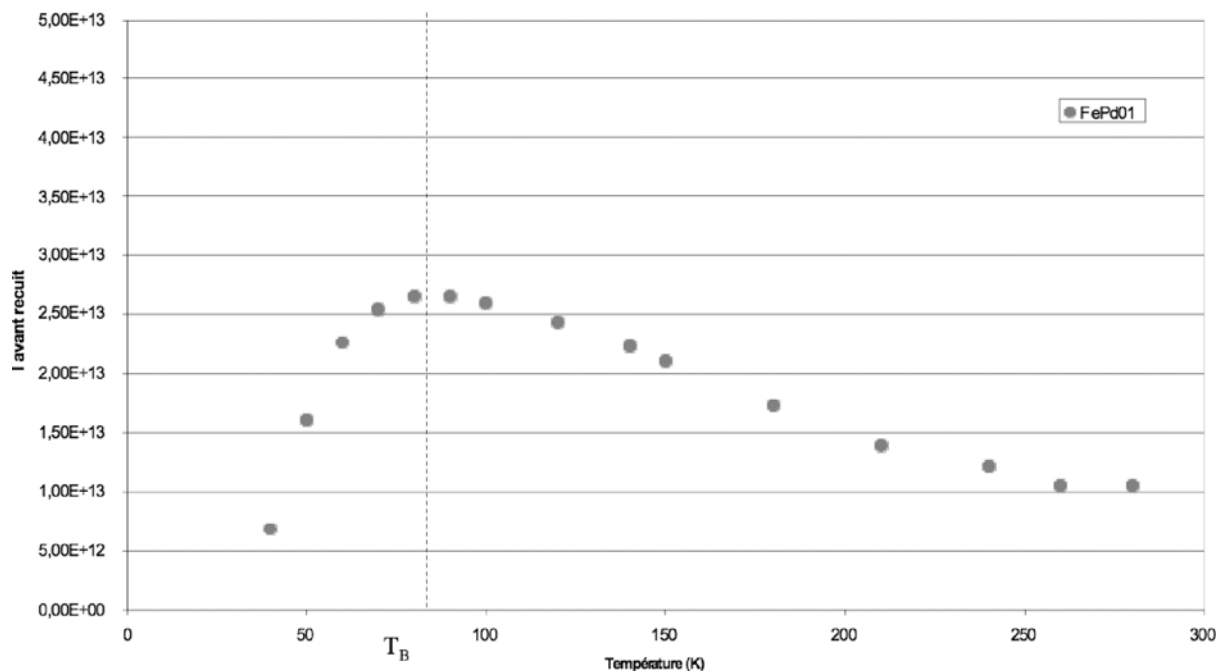


Figure 4-18. Évolution de l'intensité en fonction de la température entre 40 et 300 K

La variation en température de  $I$  à basse température fut la première mesure réalisée. Elle permet de mettre en évidence la transition d'un régime ferromagnétique à basse température, vers un régime superparamagnétique à haute température. La transition entre les deux régimes se produit au voisinage de la température de blocage  $T_B$  pour laquelle la susceptibilité atteint un maximum. Nous évaluons  $T_B$  à 80 K avant recuit sur les courbes de basse température. La courbe à basse température est caractéristique d'un refroidissement à champ nul.

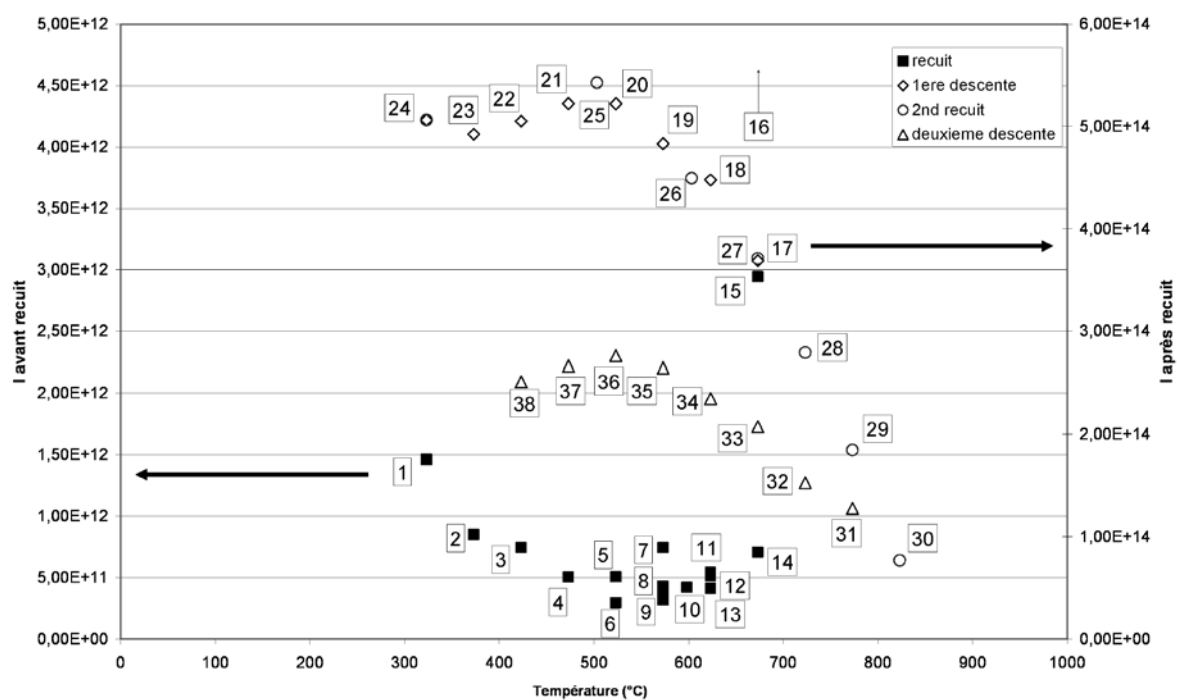


Figure 4-19. Les formes pleines sont associées à l'échelle de gauche, les formes vides à l'échelle de droite. L'indexation des points suit l'ordre chronologique de la prise des mesures.

À haute température, on constate une évolution irréversible de l'intensité suite au recuit dès 673K, suivie d'une évolution réversible sur toute la gamme de température si la température de recuit n'est pas trop élevée. Si cette température de recuit est très élevée, l'évolution de l'intensité reste similaire à celle observée avant recuit. On peut s'apercevoir que l'intensité augmente progressivement en fonction de la température juste avant 673 K, ce qui est en contradiction avec une évolution classique de l'aimantation en fonction de la température. Cet effet commence à 523 K et atteint son paroxysme pour 673 K. Il est susceptible d'être la conséquence de plusieurs phénomènes :

- Une augmentation soudaine du nombre de moments magnétiques présents dans les nanoparticules. Cette augmentation pourrait venir d'un changement de phase, depuis une phase non magnétique vers une phase magnétique.
- Un changement de la température de Curie, du fait de la présence de nouvelles phases magnétiques. Si la température de Curie augmente, on obtient une quantité plus importante de moments magnétiques participant à l'aimantation.
- Un passage d'un régime superparamagnétique à un régime ferromagnétique. Cela revient à considérer que l'intensité est égale à l'aimantation à saturation, et donc plus proportionnelle à  $\sqrt{T \cdot I}$ .

Lors du second recuit, on retrouve des valeurs similaires à celles observées durant la première descente. L'intensité diminue de manière continue jusqu'à la température maximale mesurée. La deuxième descente adopte un comportement identique à la première descente, si ce n'est que l'intensité diminue un peu. Ce phénomène traduit une perte de moments magnétiques, qui se fait plus graduellement. Toutefois, l'évolution de l'intensité après recuit est très différente de celle avant recuit. Si l'on suppose que cette différence vient du fait que l'on a observé une transition A1-L1<sub>0</sub>, alors les largeurs de raies devraient être affectées.

#### 4.4.2.2 Évolution de la largeur de raie en fonction de la température.

L'évolution de la largeur de raie et du champ résonnant nous donne aussi de précieuses indications sur le comportement magnétique des nanoparticules.



évolution de la largeur de raie de l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm

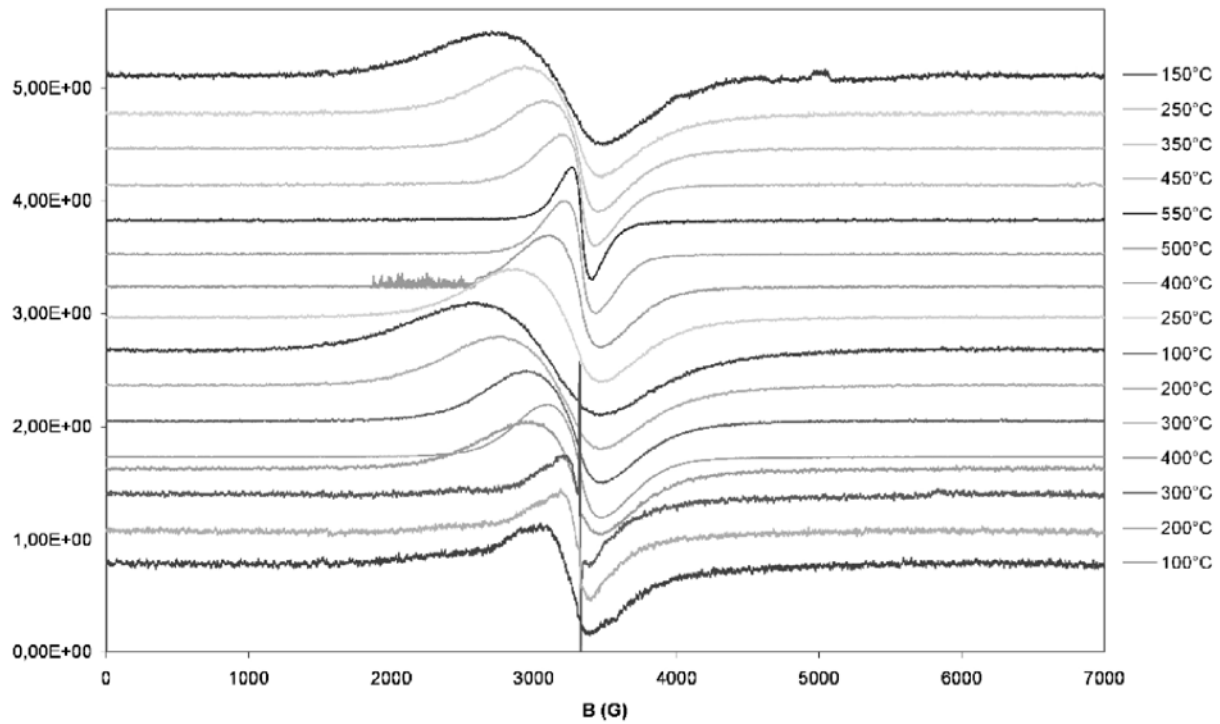


Figure 4-20. Évolution des pics normalisés de l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm en fonction de la température

FePd 01 basse température

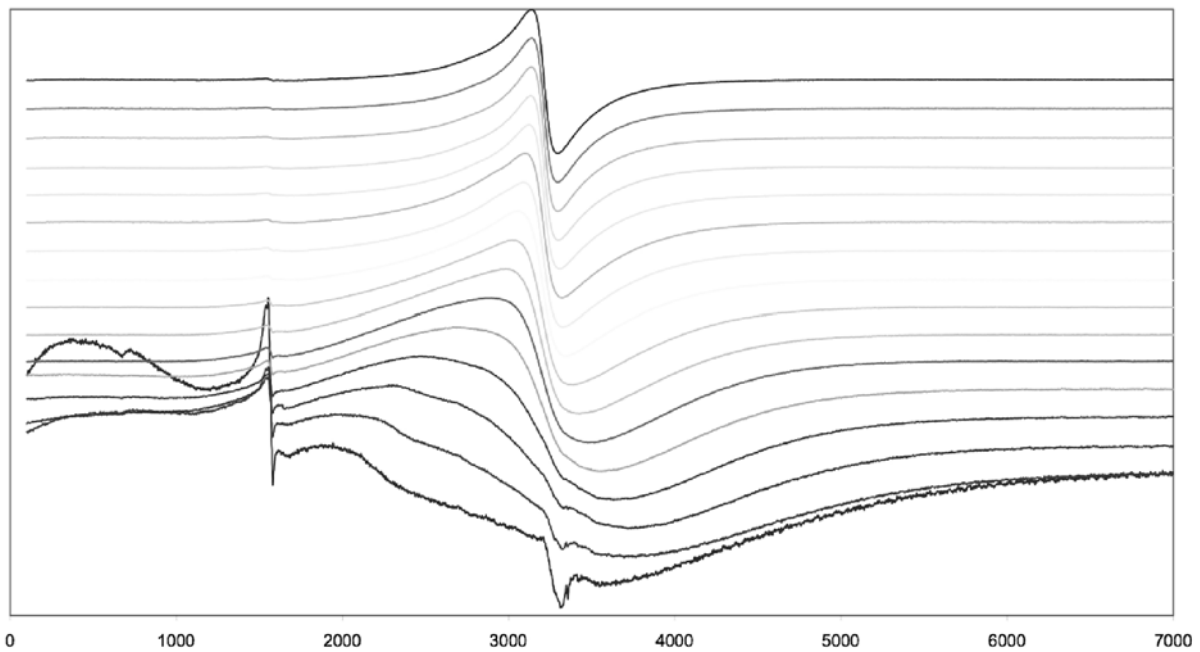


Figure 4-21. Evolution des largeurs de raies à basse température pour l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm. Les hauteurs des raies de résonances sont normalisées

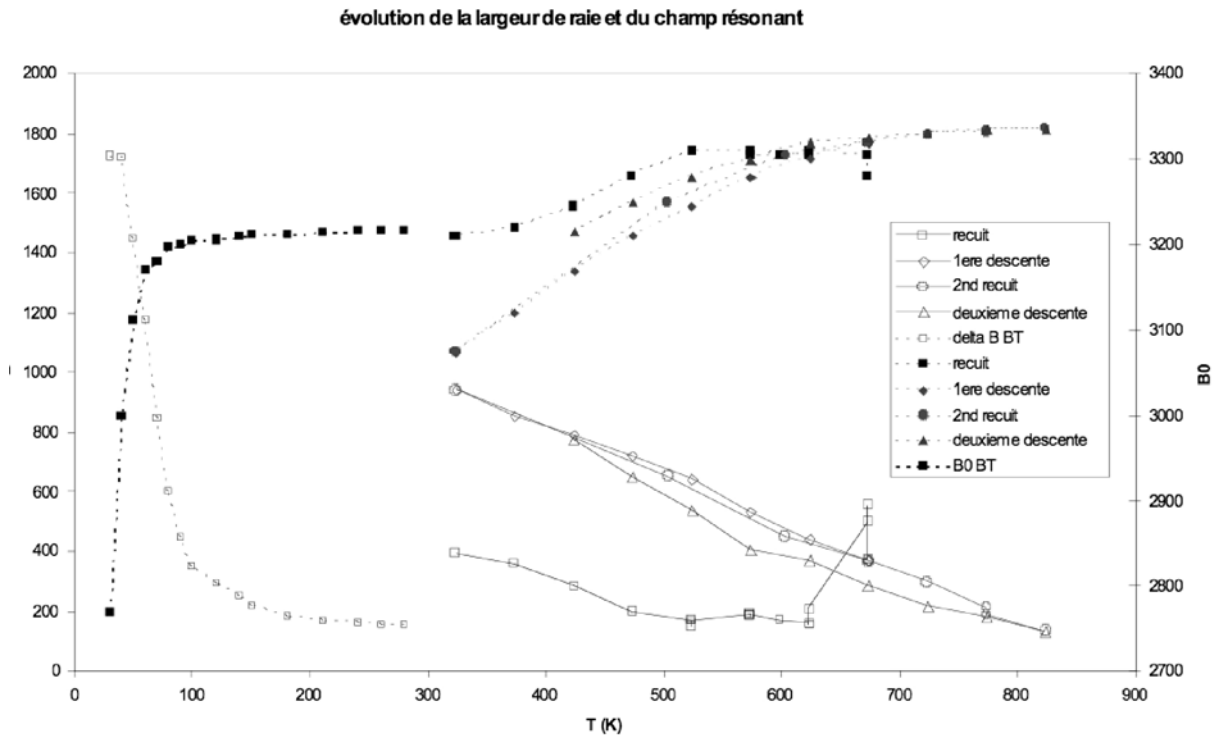


Figure 4-22. Évolution de la largeur de raie (symboles vides) et du champ résonnant (symboles pleins). On notera que les raies de résonances dépendent de la cavité et de la fréquence, qui sont toutes les deux différentes entre les mesures à basse et à haute température

Dans la suite de cette étude, on distinguera trois cas : Les mesures faites à basse température (5 à 280 K), les mesure faites à haute température avant la transition (de 323 à 673 K), et les mesures faites à haute température après la transition (entre 323 et 823 K). Cette transition correspond à l'augmentation importante de l'intensité à 400°C (673 K).

Les raies de résonance montrent un comportement assez différent entre la basse et la haute température. La largeur de raie à 280 K à basse température est plus petite que celle à 323 K de la haute température avant la transition. Par ailleurs, le champ résonnant tend vers un plateau à basse température au fur et à mesure que la température augmente, puis croît linéairement à haute température, avant ou après la transition, jusqu'à tendre vers une autre constante.

On observe une augmentation nette sur la largeur durant la transition s'opérant à 673 K. La partie constante de l'évolution de la largeur de raie en température avant transition correspond à l'augmentation progressive de l'intensité dans le temps observée Figure 4-19. Nous attribuons cette singularité à un changement de phase. Lors de la première descente, après la transition, la largeur de raie est très différente de celle d'avant la transition. Même si lors de la deuxième descente, on remarque que la raie est toutefois un peu moins large, nous considérons, en accord avec l'évolution de l'intensité que la phase observée reste la même. Le changement de comportement de la largeur de raie en fonction de la température nous permet de dire que cette transition observée traduit aussi une transition superparamagnétique-

ferromagnétique, conformément aux observations de Hsu *et al*<sup>115</sup>. Les auteurs ont en effet montré en comparant des nanoparticules de différentes tailles qu'un comportement à peu près linéaire de la largeur de raie de résonance de petites particules était caractéristique d'un caractère ferromagnétique. A l'inverse, une décroissance importante de la largeur de raie au fur et à mesure que la température augmente, ressemblant à l'évolution de la largeur de raie à basse température traduit un comportement superparamagnétique. La partie se situant avant la transition montre une largeur de raie qui semble évoluer de la même manière que l'évolution à basse température, mais à une température plus élevée. Une telle différence traduit une évolution des nanoparticules entre les mesures à basse température, et celles faites à haute température, vieillissement que nous associons à une oxydation des nanoparticules les plus petites, laissant seulement les plus grosses en régime bloqué, ayant pour résultat une augmentation de la température de blocage.

La transition provoque une augmentation importante de la largeur de raie. Cette augmentation est associée à une augmentation de l'anisotropie magnétocristalline, augmentation que nous associons à l'apparition d'une phase  $L1_0$ . L'apparition de cette phase est la conséquence de la réduction du cœur provoquée par la température.

Il est possible en utilisant la formule (4-19) pour tracer l'anisotropie effective en fonction de la température à partir du champ de résonance, l'anisotropie effective étant donnée par la formule :

$$\overrightarrow{B_{res}} = \overrightarrow{B_{eff}} - \overrightarrow{B_0} = 2 \frac{K_{eff}}{M} \vec{e}_{facile \text{ aimantation}} \quad (4-26)$$

C'est-à-dire qu'au lieu du champ d'anisotropie magnétocristalline, il s'agit du champ effectif auquel on aurait enlevé le champ appliqué, soit un champ magnétique traduisant l'anisotropie générale de l'échantillon.  $K_{eff}$ , une grandeur comparable à l'anisotropie magnétocristalline, est la constante qui caractérise ce champ d'anisotropie. Ce terme contient l'influence de l'anisotropie magnétocristalline.

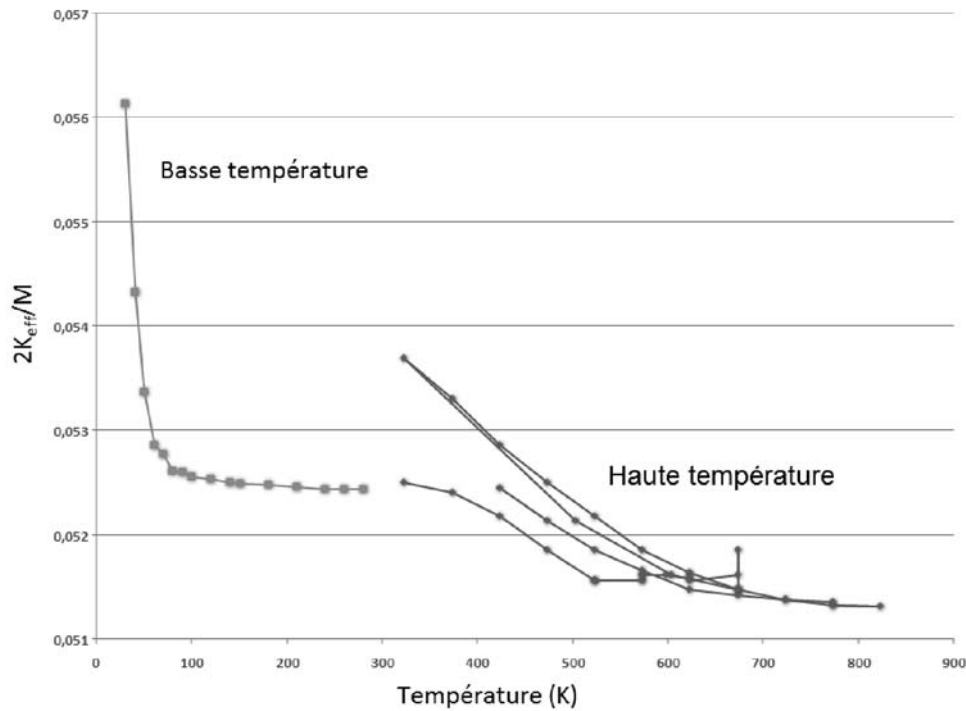


Figure 4-23. Evolution du rapport  $2\frac{K_{eff}}{M}$  en fonction de la température. On gagne un facteur 2 lors du recuit.

Bien qu'une telle variation soit une approximation de la réalité, il reste possible de voir qu'un tel rapport est très différent selon que l'on regarde l'évolution à basse température ou l'évolution à haute température après recuit. Entre autres, nous observons une diminution de ce rapport suite à la transition. Cette transition produit donc soit une diminution de la constante d'anisotropie, soit une augmentation de l'aimantation. Une diminution de l'anisotropie magnétique est en contradiction avec un régime bloqué après la transition puisque la température de blocage ne dépend que de la constante d'anisotropie et du volume. Nous considérerons que ce comportement constitue une preuve de plus de l'augmentation de l'aimantation des nanoparticules suite à cette transition.

#### 4.4.2.3 Détermination de la température de Curie.

Il est théoriquement possible d'évaluer la température de Curie de cette phase, en extrapolant l'évolution de son aimantation vers les hautes températures. Cependant, il n'est pas possible de déterminer correctement une température de Curie avant la transition magnétique. Seule la température de Curie après cette transition a pu être déterminée.

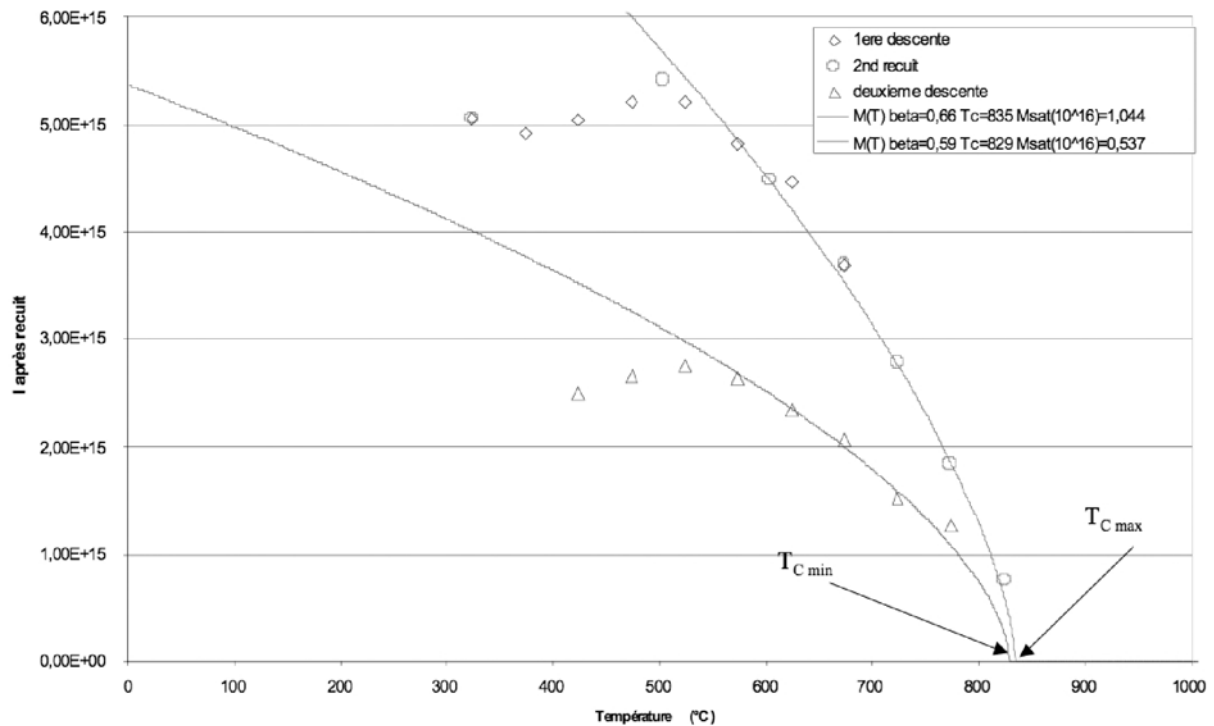


Figure 4-24. Évaluation de la température de Curie. On trouve des valeurs similaires pour le second recuit et la deuxième descente. De plus, on peut évaluer quantitativement la baisse de l'aimantation à saturation lors de la deuxième descente.

Mise à part l'aimantation à saturation, les deux ajustements sur les courbes mesurées lors du deuxième recuit et de la deuxième descente sont similaires (Figure 4-24). Le fait que l'on ait une diminution d'intensité pourrait s'expliquer par le fait que le cœur des nanoparticules s'oxyde partiellement à haute température. Une diminution de la taille du cœur ferromagnétique au profit d'un oxyde magnétique dont les constantes d'anisotropies sont plus faibles ( $K_1 = -1,35 \cdot 10^4 \text{ J.m}^{-3}$  et  $K_2 = -2,80 \cdot 10^3 \text{ J.m}^{-3}$  pour le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  d'anisotropie cubique par exemple), doit avoir pour effet une diminution de la largeur de raie, ce qui est observé. Les températures de Curie trouvées sont de 835 K et de 829 K, ce qui est bien plus élevé que la température de Curie de la phase  $\text{L1}_0$ , alors que la température de Curie est censée être au mieux égale et souvent plus faible pour des nanoparticules par rapport au matériau massif. En fait, les seuls cas d'augmentation importante de la température de Curie font état de l'apparition d'un couplage d'échange entre deux phases magnétiques<sup>42</sup>. Or il se trouve que dans l'hypothèse d'une structure de type cœur coquille, un tel couplage pourrait se produire entre le cœur et la coquille. La température de Curie de l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  est de 858 K, ce qui est un peu plus élevé que la température que nous obtenons.

Afin de préciser l'effet à haute température, une troisième série de montée et descente en température a été faite sur le même échantillon (Figure 4-25).

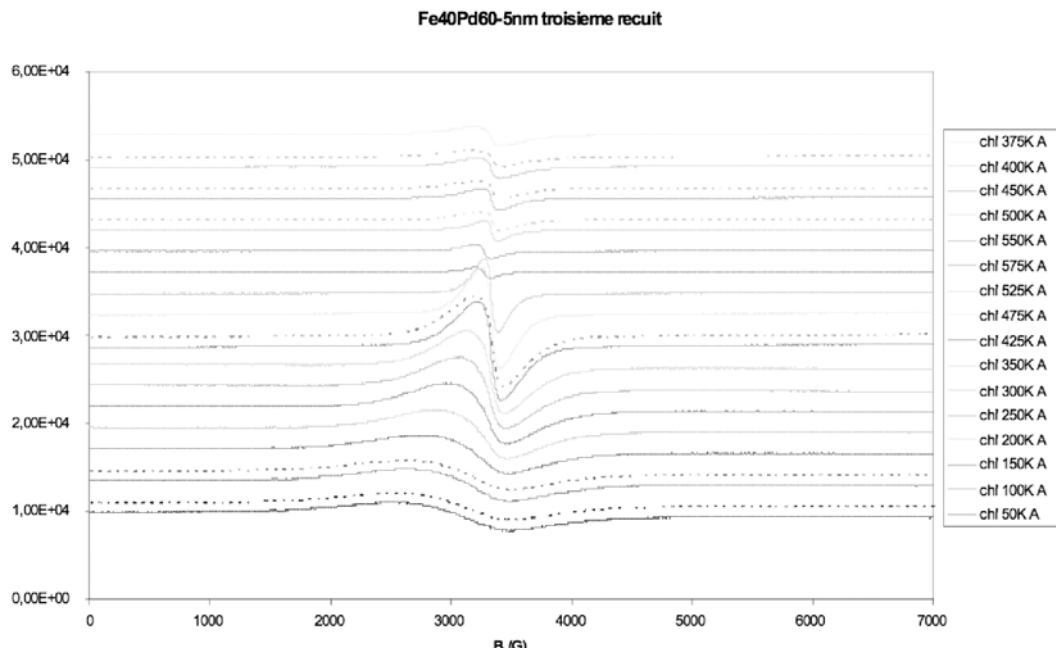


Figure 4-25. Évolution des largeurs de raies durant le troisième recuit. Les courbes prises avec l'échantillon tourné de 90° sont en pointillés, la courbe en tiret pointillé est prise pour une orientation de 180° par rapport au champ.

On constate sur la Figure 4-25 que la forme et l'intensité des raies sont légèrement différentes après un premier balayage du champ, et qu'un deuxième balayage dans les mêmes conditions permet de retrouver la forme et l'intensité initiales lorsque l'échantillon était orienté parallèlement dans le champ. Nous associons cet effet à une polarisation des nanoparticules par le champ statique appliqué.

L'intensité diminue à nouveau après « recuit », de même que la largeur de raie. C'est un processus similaire à celui que nous avons observé Figure 4-17.

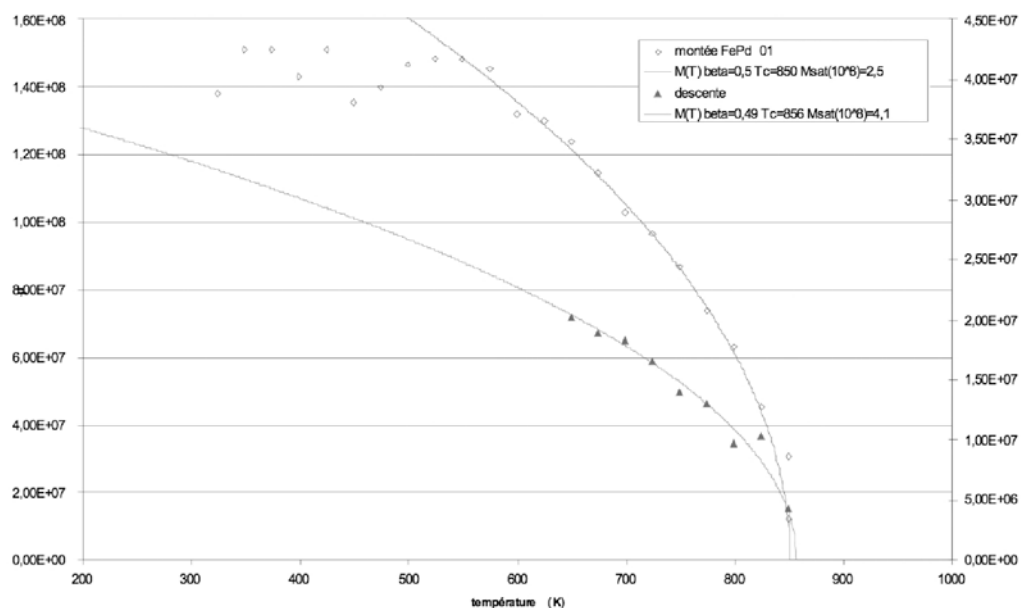


Figure 4-26. Variation de l'intensité en fonction de la température, équivalente à une quantité de moments effectifs présents dans l'échantillon. Suite aux différents recuits, on remarque que l'aimantation à saturation diminue encore.

Pour ces derniers recuits, on remarque la température de Curie semble augmenter pour atteindre des valeurs proches de celles de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le cœur devient de plus en plus pauvre en fer, et seule la phase d'oxyde de fer finit par résonner.

#### 4.4.2.4 Conclusion

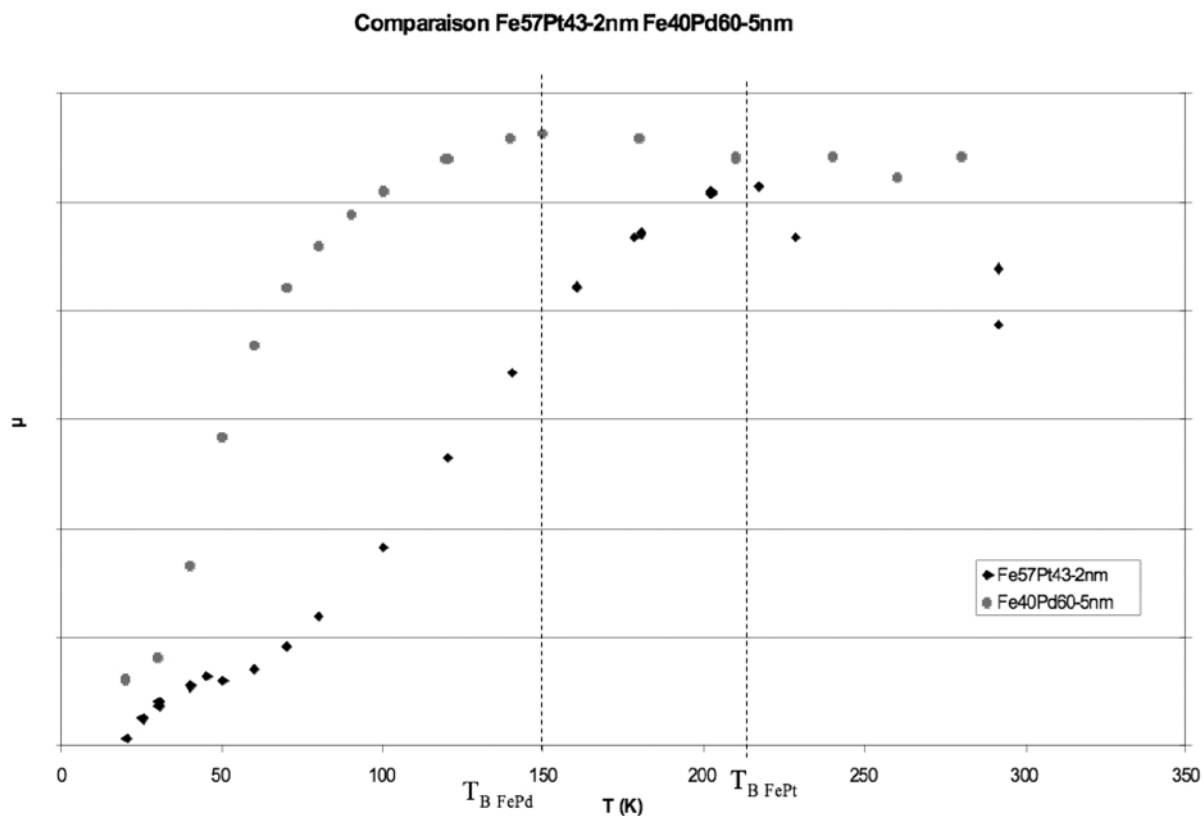
Suite à l'étude de l'échantillon  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm par résonance ferromagnétique, nous avons pu déterminer ses propriétés magnétiques, en accord avec ses propriétés structurales. Nous savons, grâce aux études structurales, que les nanoparticules métalliques que nous avons synthétisées par voie chimique présentent une part non négligeable d'oxyde amorphe, entourant un cœur d'alliage métallique ou bimétallique en phase A1. La résonance ferromagnétique que nous obtenons est celle de cet alliage, c'est-à-dire, dans le cas du  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm un ensemble de cristallites de 2,25 nm de diamètre, présentant une faible anisotropie magnétocristalline. On trouve que de telles particules présentent une température de blocage d'environ 80 K. La largeur de raie va diminuer au fur et à mesure que la température augmente, car l'effet de l'anisotropie magnétique est annulé par les fluctuations thermiques des moments magnétiques, c'est l'effet superparamagnétique.

Lorsque l'on atteint une température de 400°C, une augmentation spectaculaire de l'intensité est observée. Sans expliquer complètement ce phénomène, nous l'associons à une séparation nette des phases composant le cœur et la coquille, transformant la phase de cœur en phase, et augmentant la cristallinité de la coquille. La transition du cœur de la phase A1 vers la phase  $\text{L1}_0$  se traduit par une augmentation importante de l'anisotropie magnétocristalline, expliquant l'augmentation de la largeur de raie. Ainsi, le système magnétique a une température de Curie comparable à celle d'un oxyde et possède une forte anisotropie magnétocristalline provenant du cœur métallique. On suppose que cet effet est dû à un couplage d'échange entre le cœur et la coquille, à la manière de l'augmentation de la température de Curie lors du couplage de nanocristallites avec la matrice magnétique.

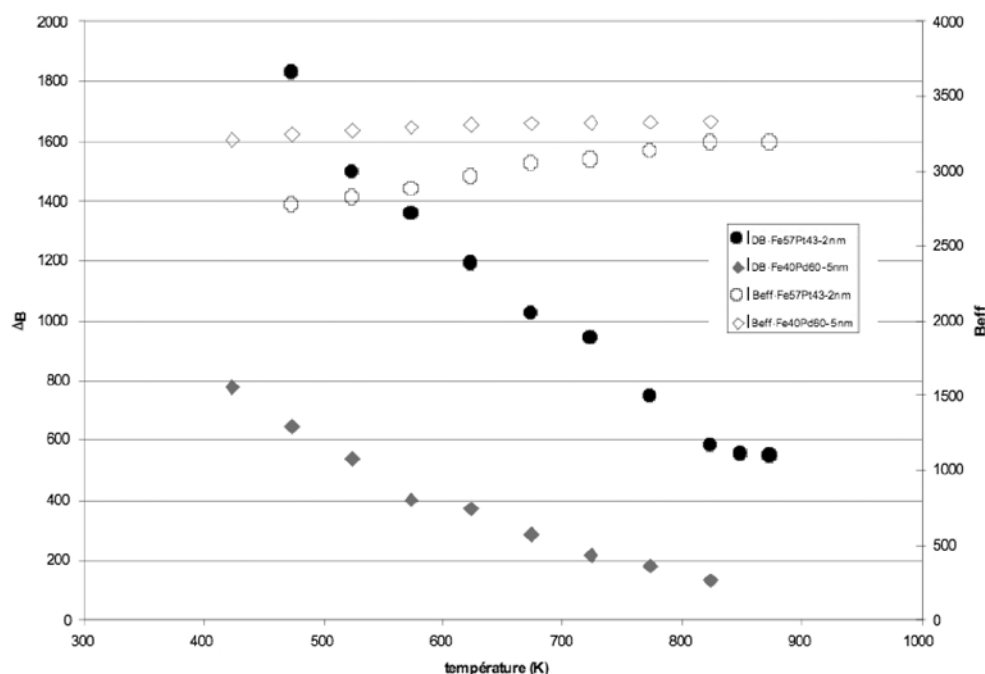
#### 4.4.2.5 Comparaison entre le FePd et le FePt

La différence entre les phases  $\text{FePtL1}_0$  et  $\text{FePdL1}_0$  est une anisotropie magnétocristalline plus importante dans la première que dans la deuxième. L'étude des nanoparticules de FePt en phase  $\text{L1}_0$  permettrait donc d'appuyer ou de rejeter le modèle présenté précédemment. Une telle étude montre une similitude entre l'évolution des largeurs de raies et des champs résonnants entre le FePt et le FePd. Dans le cas du  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm, nous n'avons observé aucun pic de résonance avant d'atteindre une température élevée, supérieure à 600°C, où s'opère une transition, similaire à celle observée pour le  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm, et donc supposée de nature A1- $\text{L1}_0$  avec l'apparition d'une coquille d'oxyde de fer. Le signal des nanoparticules de FePt dans la phase A1 a été obtenu après réduction des nanoparticules (dispersées dans  $\text{SnO}_2$ ) sous gaz

Formier à 250°C. On remarque sur la *Figure 4-27* que la température de blocage est supérieure pour les nanoparticules de FePt, malgré leur taille plus petite.



*Figure 4-27. Évolution de l'intensité en fonction de la température de l'échantillon Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm après réduction, comparé à l'échantillon Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm avant recuit*



*Figure 4-28. Variation comparée des largeurs de raie et des champs de résonance pour le Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm et le Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm.*

La largeur de raie est plus grande pour FePt que pour FePd, dans les phases A1 et L1<sub>0</sub>. Ceci est peut-être relié au fait que le couplage spin-orbite est plus fort avec le platine qu'avec le



palladium, qui se traduit par une anisotropie magnétocristalline plus forte dans les phases contenant du platine. Cet effet est d'autant plus visible que les nanoparticules de FePt sont deux fois plus petites que les nanoparticules de FePd. La température de Curie, ainsi que l'évolution du signal après des recuits ultérieurs est identique à celle de l'échantillon  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm. Seule la largeur de raie et le champ résonnant sont différents, tout comme les anisotropies magnétocristallines des phases  $\text{FePtL}_{10}$  et  $\text{FePdL}_{10}$ . L'anisotropie magnétocristalline des nanoparticules dépend du contenu du cœur. Cette comparaison permet donc de confirmer toutes les hypothèses proposées dans la conclusion sur le magnétisme de  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm, selon lesquelles les nanoparticules recuites présentent un couplage d'échange entre la phase anisotrope  $L_{10}$  et la phase à forte température de Curie d'oxyde de fer, de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4.4.3 Mesure d'une structure Cœur coquille : Pd + oxyde de fer

Nous avons vu durant l'étude structurale qu'il était possible de synthétiser des nanostructures de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ +Pd. Nous avons pris l'une de ces structures (l'échantillon nommé  $\text{Fe}_3\text{Pd01}$ ) et nous avons mesuré ses propriétés magnétiques par résonance ferromagnétique en bande X à basse et haute température, et en bande Q à basse température.

##### 4.4.3.1 Présentation des résultats

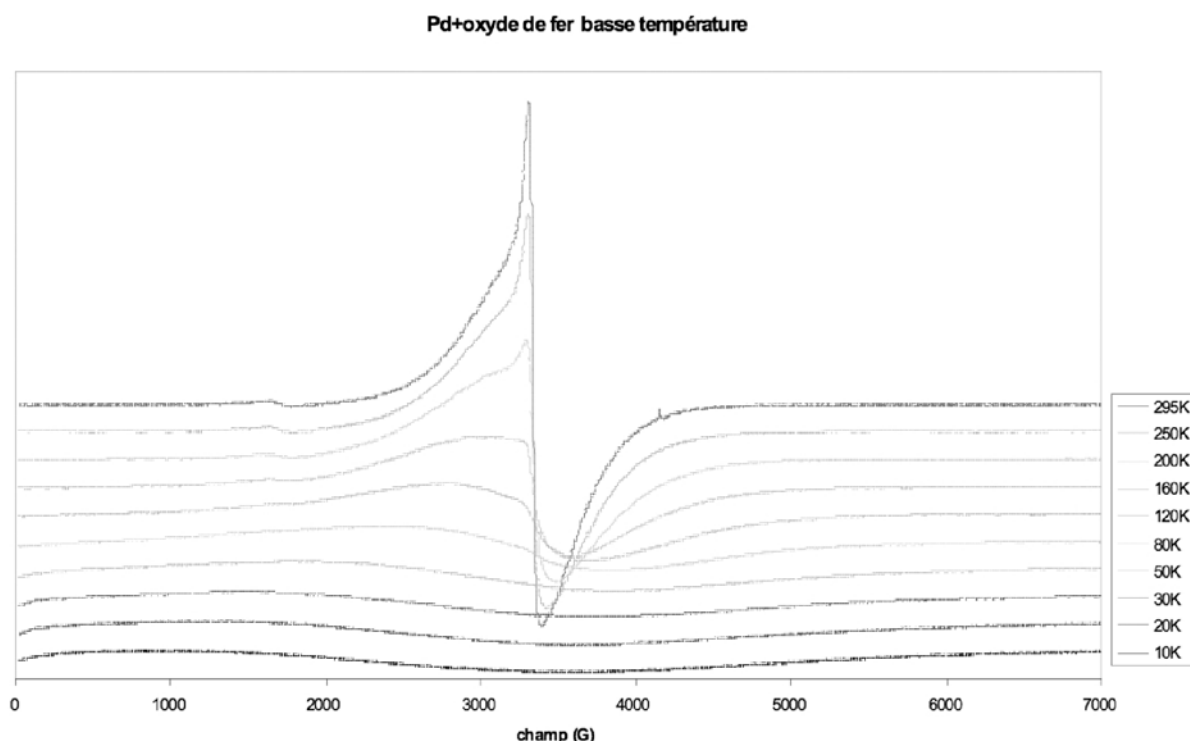


Figure 4-29. Evolution de la raie de résonance en fonction de la température de l'oxyde de fer.

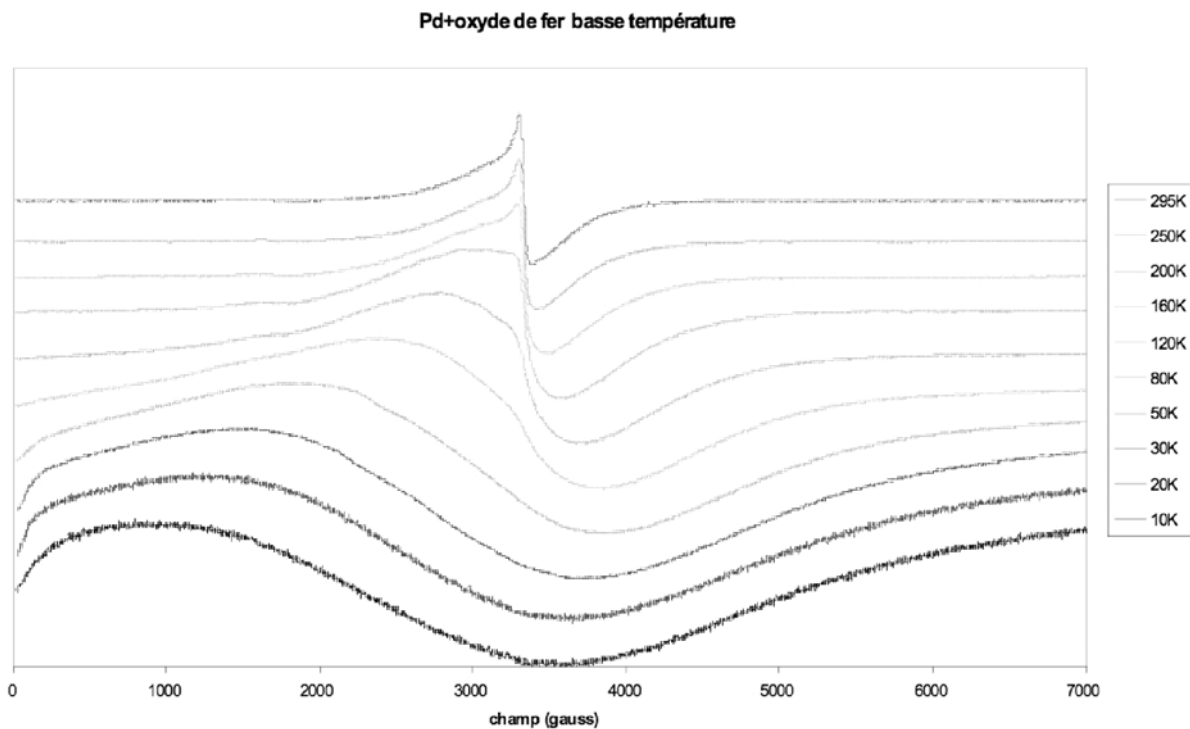


Figure 4-30. Même évolution que présenté Figure 4-29, avec les hauteurs des pics d'absorptions normalisées

À basse température, l'évolution de la largeur de raie semble similaire à celle du FePd et du FePt.

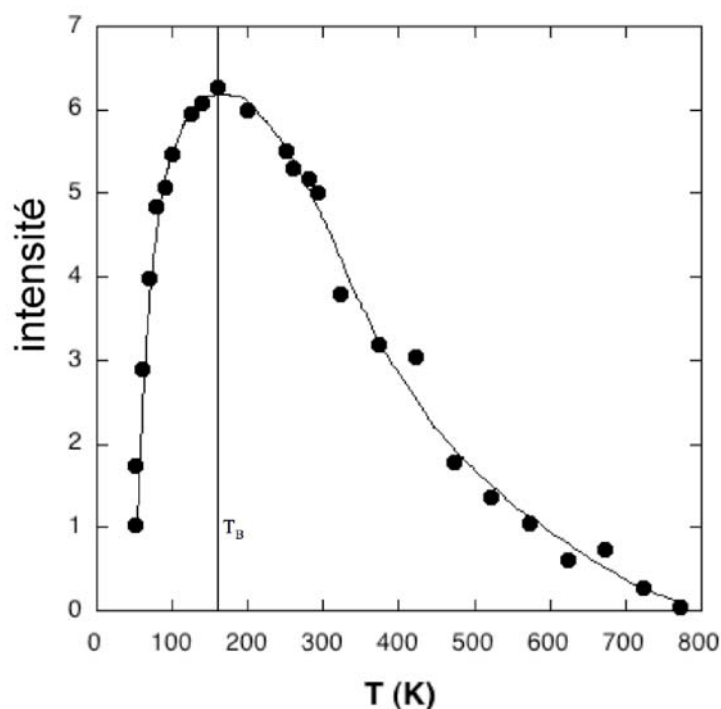


Figure 4-31. Variation de l'intensité en fonction de la température. On situe la température de blocage au maximum d'intensité, par analogie avec les courbes de susceptibilité obtenues en magnétométrie statique à champ nul.

Contrairement aux études précédentes, nous n'observons pas de transition brutale de l'intensité. Le fait de pouvoir déterminer la structure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  avant le recuit signifie que la séparation entre le cœur et la coquille s'est déjà opérée. Par ailleurs, on observe une

variation continue de l'intensité au-delà de la température de blocage. Nous sommes en régime superparamagnétique. On évalue  $T_B$  à 160 K. On trace alors  $\sqrt{T \cdot I}$

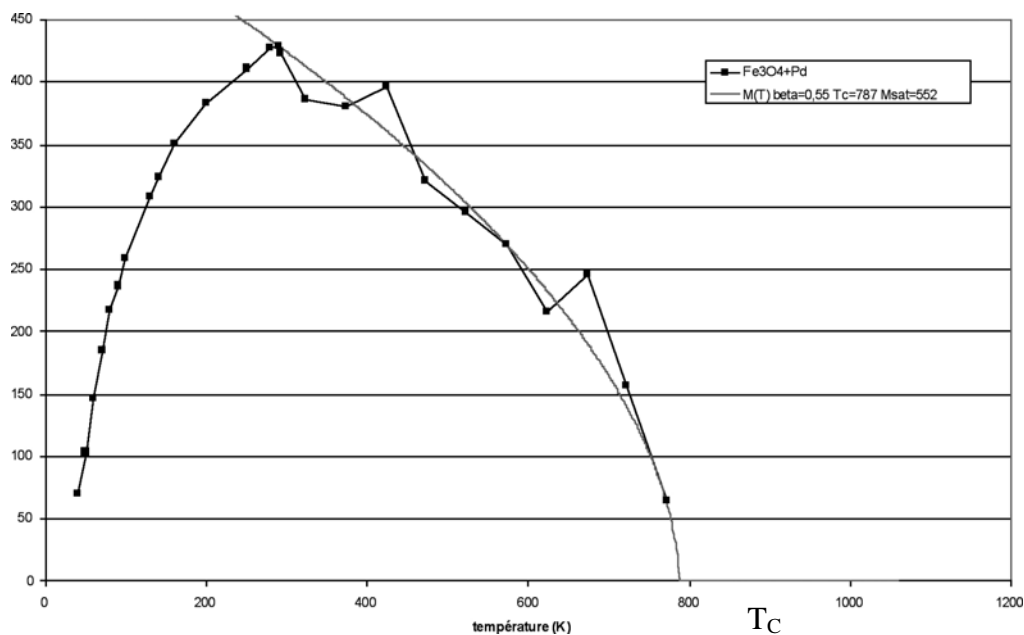


Figure 4-32. Évolution de l'aimantation en fonction de la température de l'échantillon Pd+oxyde de fer. On trouve une température de 787 K

Ce résultat conforte notre hypothèse que la température de Curie obtenue pour les nanoparticules de composition FePd et FePt est déterminée par la couronne d'oxyde entourant le cœur métallique des nanoparticules. Ici la couronne d'oxyde possède un cœur non magnétique, ce qui fait que son anisotropie est bien plus faible que dans le cas présent.

#### 4.4.3.2 Calcul numérique

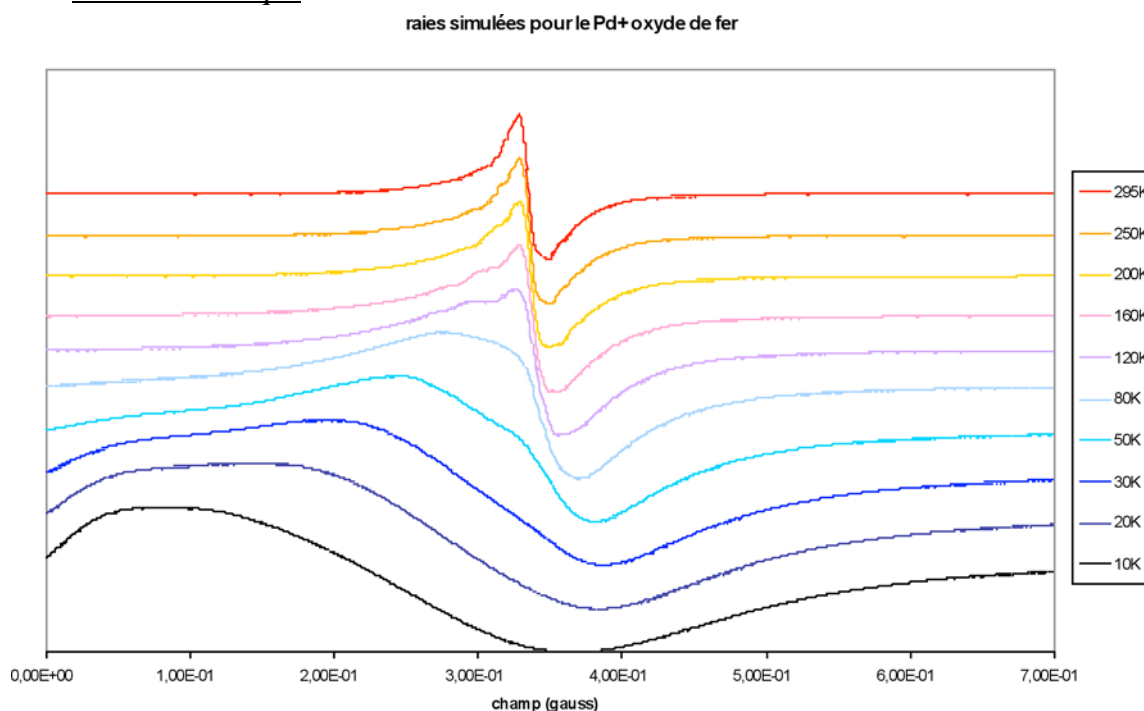


Figure 4-33. Evolution de largeurs de raies calculées selon la méthode évoquée au paragraphe 4.3. On peut remarquer que l'évolution du comportement de la raie de résonance est bien reproduite.

Les calculs numériques effectués s'appuient sur le modèle présenté dans le paragraphe 4.3. On peut noter que l'évolution présentée *Figure 4-30* est très similaire à celle observée *Figure 4-29*. De cette constatation, nous faisons l'hypothèse que le diamètre des domaines magnétiques est d'environ 3,5 nm.

#### 4.4.3.3 Effet du changement de fréquence sur les caractéristiques de la raie de résonance

Nous avons discuté dans la théorie de la résonance magnétique des nanoparticules du problème relatif à la distinction entre largeur de raie intrinsèque, qu'on peut mesurer sur une particule individuelle, et largeur effective de la raie inhomogène, décrivant l'ensemble de nanoparticules, dont les caractéristiques magnétiques et structurales sont distribuées. Une caractéristique de la largeur intrinsèque, dans l'hypothèse d'un mécanisme de relaxation du type Landau-Lifshitz, est sa variation linéaire en fonction du champ résonnant local. Pour tester cette hypothèse, nous avons mesuré le signal de résonance des nanoparticules de Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en bande X (9,3 GHz) et en bande Q (34 GHz) entre 10 et 300 K. La *Figure 4-34* montre que la largeur de raie vers 0 K est du même ordre pour les deux fréquences, alors que la différence s'accroît lorsque la température augmente. Sur la *Figure 4-35* sont reportées les variations de la largeur de raie  $B_{pp}$  et le champ  $B_{res}$  renormalisées par la fréquence excitatrice, pour illustrer clairement la transition de régime de relaxation qui s'opère lorsque la température augmente.

- Dans le régime dit « bloqué », compris entre 0 K et  $T_B$  ( $\approx 160$  K), le processus de relaxation est du type rétrécissement du champ d'anisotropie par le mouvement brownien des moments magnétiques. La relaxation intrinsèque a peu d'effet dans ce régime, et la décroissance de la largeur de raie est très bien décrite par le modèle de Kliava et Berger<sup>113</sup>, comme le montre la *Figure 4-31*.
- Au delà de  $T_B$ , dans le régime superparamagnétique, les effets d'anisotropie sont quasiment annulés, et on obtient une raie de résonance intrinsèque, homogène, dont la largeur est décrite par l'expression  $\lambda B_0 / |\gamma M|$ . Ainsi, lorsqu'on approche de la température de Curie, l'aimantation diminue et la largeur de raie augmente comme le montre *Figure 4-36*. Un comportement similaire a été observé dans des couches minces ferromagnétiques<sup>4</sup>.

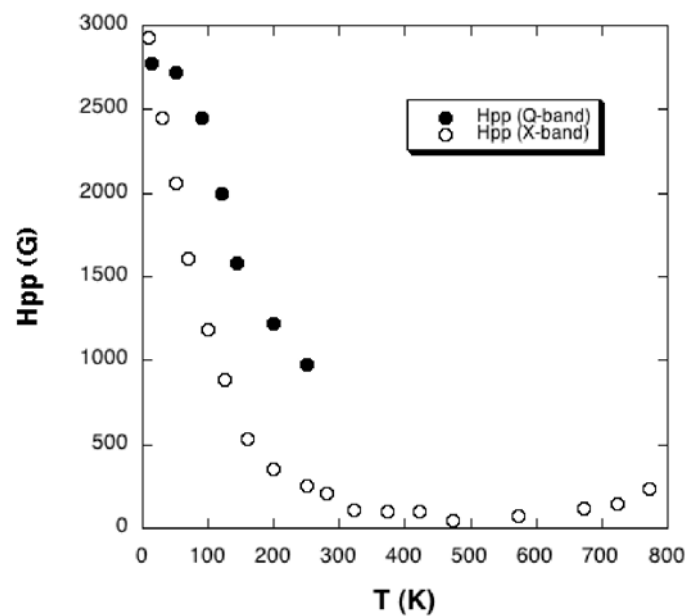


Figure 4-34. Variation de la largeur de raie en fonction de la température, en bande X et en bande Q

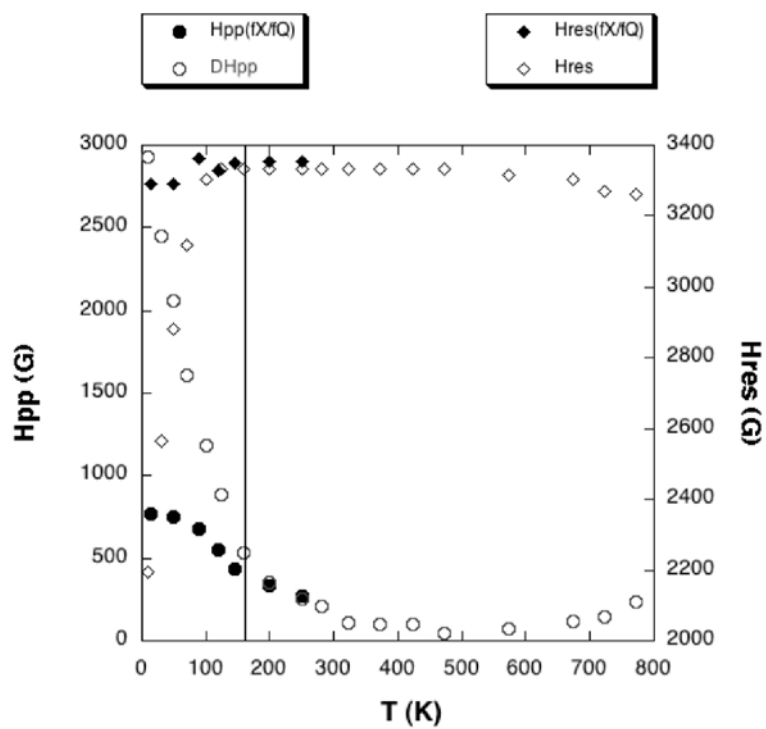


Figure 4-35. Le trait plein vertical sépare le régime bloqué du régime superparamagnétique. Sa position coïncide avec le maximum d'intensité de la résonance ferromagnétique observé Figure 4-31.

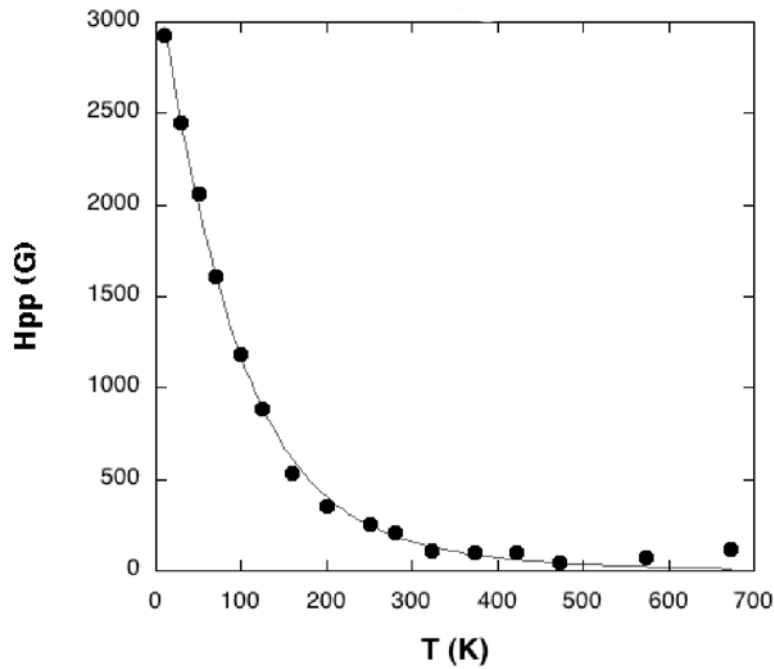


Figure 4-36. Variation de la largeur de raie due à la relaxation du champ d'anisotropie modélisée par la loi.

$$H_{pp} = H_0 L\left(\frac{MV}{k_B T}\right) G\left(\frac{KV}{k_B T}\right)^{113}$$

## 4.5 Conclusion

La technique de résonance ferromagnétique permet de mettre en évidence le comportement magnétique des nanoparticules à haute température. Plusieurs avantages sont à mettre en avant. Tout d'abord, elle permet d'observer le ferromagnétisme à des températures beaucoup plus élevées qu'avec des techniques classiques de résonance<sup>110</sup>. Par ailleurs, elle permet d'évaluer facilement par le comportement des raies et de l'intensité du signal plusieurs grandeurs magnétiques comme la température de Curie, l'aimantation et l'anisotropie.

L'utilisation du calcul numérique pour modéliser la forme des raies de résonance permet d'obtenir des informations précises sur nos nanoparticules, telles que la taille, la distribution en taille, l'aimantation, l'anisotropie magnétique...

Dans le cas des échantillons Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm et Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm, nous avons mis en évidence un couplage d'échange magnétique entre le cœur métallique anisotrope et la coquille d'oxyde, ayant pour conséquence une augmentation de la température de Curie, tout en conservant une anisotropie magnétocristalline importante.

Plusieurs questions restent toutefois en suspens. Tout d'abord, la phase ferromagnétique observée pour le Fe<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-5nm à température ambiante n'est pas clairement définie. Cela est d'autant plus étrange que le Fe<sub>57</sub>Pt<sub>43</sub>-2nm ne possède pas de résonance ferromagnétique avant recuit, à moins d'être réduit. Pouvoir contrôler l'atmosphère environnant les nanoparticules *in situ* serait un atout indéniable pour pousser plus loin les investigations.



## **Conclusion générale**





Au terme de notre étude, nous avons pu mettre en évidence à quel point était importante la maîtrise de la synthèse dans l'étude des nanoparticules. Il est en effet virtuellement possible de produire n'importe quel type de phases cristallines, et surtout celles que l'on ne souhaite pas. Le défaut de la synthèse par voie physique est qu'il est difficile de produire des dépôts homogènes. Or, l'homogénéité du système étudié est capitale si l'on veut connaître les propriétés magnétiques. La synthèse par voie chimique est susceptible de produire des nanoparticules de bonne qualité chimique et structurale, avec une distribution en taille relativement homogène, à condition de contrôler précisément les conditions de réaction. Ce fut le cas des échantillons  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm et  $\text{Fe}_{40}\text{Pd}_{60}$ -5nm. Les caractérisations structurales, en couplant la diffraction des rayons X, la diffraction électronique et la spectroscopie d'absorption X, nous ont permis de dresser une carte d'identité assez précise de nos nanoparticules, non sans difficultés. Nous avons en effet utilisé ces techniques à la limite de leur sensibilité. L'EXAFS est une technique de choix pour l'étude des nanoparticules, puisqu'elle permet de mettre en évidence les structures locales à des tailles inaccessibles par diffraction des rayons X. Cependant, l'interprétation de ces signaux peut parfois relever d'un tour de force. Les spectres EXAFS ne peuvent donner que les grandes lignes de la structure locale. Il est par exemple impossible avec une telle technique de différencier la phase  $\text{A1}$  de la phase  $\text{L1}_0$ . De cette étude structurale en ressort une structure de type cœur-coquille présentant un désordre cristallin assez important avant recuit. Après recuit, nous avons clairement mis en évidence l'apparition de la phase  $\text{L1}_0$  pour les nanoparticules de l'échantillon  $\text{Fe}_{57}\text{Pt}_{43}$ -2nm. Le recuit produit deux effets qui sont reliés : l'apparition d'une couche d'oxyde et l'apparition d'une structure cœur-coquille bien définie. Enfin, nous avons pu observer les propriétés magnétiques par résonance ferromagnétique des deux systèmes bimétalliques FePd et FePt. Cette étude a montré qu'il apparaissait un couplage magnétique entre le cœur métallique et la coquille d'oxyde augmentant de manière importante la température de Curie des nanoparticules. On associe par effet de couplage la forte anisotropie du cœur  $\text{L1}_0$  à la température de Curie de la coquille d'oxyde de fer. Par ailleurs, nous avons montré que nous pouvions suivre l'évolution des grandeurs magnétiques comme l'anisotropie magnétocristalline ou l'aimantation, et ce en fonction de la température.

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives, que ce soit pour la synthèse, les caractérisations structurales ou magnétiques. La synthèse par voie chimique se révèle être la seule technique permettant de disposer de suffisamment de matière pour des mesures magnétiques « macroscopiques ». Cependant, nos échantillons ont présenté une couche d'oxyde de taille variable, avec un cœur présentant une concentration en fer elle aussi variable. Nous avons vu l'importance de la couche d'oxyde de fer dans l'établissement des propriétés magnétiques, et

il serait donc intéressant d'orienter l'étude de la synthèse chimique de nanoparticules vers l'obtention directe d'une structure cœur coquille de taille et de composition contrôlée. Se pose tout de même le problème de savoir comment utiliser les nanoparticules entourées de ligands pour des applications. De nombreux efforts sont faits dans l'étude de l'auto-organisation de nanoparticules, mais cela interdit des processus de recuits, ceux-ci provoquant inévitablement une coalescence. La croissance par voie physique présente ici de nombreux avantages, puisqu'il s'agit des méthodes courantes d'élaboration des matériaux pour l'électronique de spin. La solution serait peut-être de combiner les deux méthodes de croissances, en piégeant les nanoparticules auto-organisées possédant une structure cœur-coquille dans une matrice de type oxyde ou polymère. Les propriétés de couplage entre ces différentes structures ainsi imbriquées restent cependant à déterminer. L'électronique de spin est tributaire de l'effet de magnétorésistance géante. Si celui-ci est mesuré dans le cas de couches minces, il reste encore très peu étudié dans le cas de nanoparticules. On pourrait imaginer, toujours grâce aux effets de couplages magnétiques, produire des systèmes présentant des propriétés de conduction originales.

Nous avons vu que les caractérisations structurales étaient délicates à mener pour les nanoparticules de petites tailles. L'utilisation de techniques de pointe telle que l'imagerie en microscopie électronique en transmission résolue chimiquement (EELS) permettraient d'avoir davantage d'informations. Le système de mesure d'absorption des rayons X est lui aussi susceptible d'être grandement amélioré par un contrôle de l'atmosphère entourant les nanoparticules, et permettant de voir par exemple l'effet de la réduction sur les nanoparticules oxydées.

La résonance ferromagnétique ouvre elle aussi de nombreuses perspectives. Tout d'abord, l'utilisation systématique de la simulation des raies de résonance permet de remonter assez précisément aux grandeurs magnétiques présentes dans le système, ainsi qu'à la taille, la forme, et leur distribution sur une population de nanoparticules. La méthode peut s'appliquer sur de nombreux systèmes magnétiques, qu'ils soient sous la forme de couches minces ou de nanoparticules dans une matrice. Pouvoir déterminer l'influence d'une matrice magnétique sur les nanoparticules, voir évoluer l'anisotropie magnétique de ces nanoparticules, que ce soit en fonction de la température ou de l'environnement chimique, caractériser un changement de phase magnétique, structural, etc, les possibilités sont nombreuses. Une atmosphère contrôlée permettrait d'étudier l'influence de la chimie de surface sur les propriétés des nanoparticules. Enfin, il est à priori possible d'étudier les déformations des nanoparticules en fonction de la température, ce qui permet d'évaluer l'influence de la coalescence sur le magnétisme.

# Bibliographie

- <sup>1</sup> SUN, S., MURRAY, C. B., WELLER, D., FOLKS, L. et MOSER, L. A., *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic monodisperse nanocrystals superlattices*, Science, **287** 1989 (2000)
- <sup>2</sup> RENARD, J.-P., BRUNO, P., MÉGY, R., BARTENLIAN, B., BEAUVILLAIN, P., CHAPPERT, C., DUPAS, C., KOLB, E., MULLOY, M., PRIEUR, J., VEILLET, P. et VÉLU, E., *Inverse giant magnetoresistance (invited)*, Journal of Applied Physics **79** 5270 (1996)
- <sup>3</sup> BELYAKOVA, O. A., ZUBAVICHUS, Y. V., NERETIN, I. S., GOLUB, A. S., NOVIKOV, Y. N., MEDNIKOV, E. G., VARGAFIK, M. N., MOISEEV, I. I. et SLOVOKHOTOV, Y. L., *Atomic structure of nanomaterials: combined X-ray diffraction and EXAFS studies*, Journal of Alloys and Compounds **382** 46 (2004)
- <sup>4</sup> FARLE, M., *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*, Reports on Progress in Physics **61** 755 (1998)
- <sup>5</sup> RAIKHER, Y. L. et STEPANOV, V. I., *Magnetic resonances in ferrofluids: temperature effects*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **149** 34 (1995)
- <sup>6</sup> TREMOLET DE LACHEISSERIE, É., *Magnétisme I fondements* Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, (1999)
- <sup>7</sup> COHEN-TANOUDJI C., DIU B., LALOË F., *Mécanique quantique II*, Hermann, Paris, (1973)
- <sup>8</sup> WEISS, P., J. Phys. Rad. **4** 469 (1907)
- <sup>9</sup> HERRING C., *Magnetism volume IV: Exchange interactions among itinerant electrons*, ed. par RADO, G. et SUHL, H., Academic Press, New York and London, (1966)
- <sup>10</sup> BRUNO, P., *Anisotropie magnétique et hystérésis du cobalt à l'échelle du plan atomique: théorie et expérience*, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud Centre d'Orsay (1989)
- <sup>11</sup> STEARNS, M. B. in *3d, 4d, and 5d Elements, Alloys and Compounds*, édité par WIJN, H. P. J., Landolt-Börnstein, New Series, Group III, **19**, Springer, Berlin, (1986) in RAVINDRAN, P., KJEKSHUS, A., FJELLVÅG, H., JAMES, P., NORDSTRÖM, L., JOHANSSON, B. et ERIKSSON, O., *Large Magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations* Physical Review B **63** 144409 (2001)
- <sup>12</sup> GRANGE, W., *Anisotropie magnétocristalline des films d'alliage Co[x]Pt[1][−][x] étudiée par dichroïsme magnétique circulaire*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg 1 (1999)
- <sup>13</sup> BRUNO, P., *binding approach to the orbital moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers*, Physical Review B **39** 865 (1989)
- <sup>14</sup> BLUNDELL, S., *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- <sup>15</sup> OSBORN, J. A., *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*, Physical review **67** 351 (1945)
- <sup>16</sup> ASHCROFT, N. W. et MERMIN N. D., *Physique des solides*, EDP sciences, Les Ulis, (2002)
- <sup>17</sup> SABIRYANOV, R. F. et JASWAL, S. S., *Ab initio calculations of the Curie temperature of complex permanent magnet materials Sm<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>A (A=Ga, Si)* Journal of Applied Physics **81** 5315 (1997)
- <sup>18</sup> MOHN, P. et WOHLFARTH, E. P., *The curie temperature of the ferromagnetic transition metals and their compounds* Journal of Physics F Metal Physics **17** 2421 (1987)
- <sup>19</sup> STONER, E. C., *Collective Electron Ferromagnetism. II. Energy and Specific Heat*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **169** 339 (1939)
- <sup>20</sup> ZHOU, Y., et LAI, W., *Calculation of the band structure and Curie temperature for Y<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and Y<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>* Journal of Physics: Condensed matter **9** 2759 (1997)
- <sup>21</sup> KASHYAP, A., GARG, K. B., SOLANKI, A. K., NAUTIYAL, T. et AULUCK, S., *Electronic structure fermi surface and Curie temperature calculation for the CoPt System* Physical Review B **60** 2262 (1999)
- <sup>22</sup> ZENER, C., *Classical Theory of the temperature dependance of magnetic anisotropy Energy* Physical Review **96** 1335 (1954)
- <sup>23</sup> CALLEN E.R., et CALLEN, H.B., *Anisotropic magnetization* Journal of Physics and Chemistry of Solids **16** 310 (1960)
- <sup>24</sup> INOUE, K., SHIMA, H., FUJITA, A., ISHIDA, K., OIKAWA, K. et FUKAMICHI K., *Temperature dependance of magnetocrystalline anisotropy constants in the single variant state of L1<sub>0</sub> type FePt bulk single crystal*, Applied Physics Letters **88** 102503 (2006)
- <sup>25</sup> DE BIASI, R. et DEVEZAS, T., *Anisotropy field of small particles measured by resonance*, Journal of Applied Physics, **49** 2466 (1978)
- <sup>26</sup> DORMANN, J. L., FIORANI, D. et TRONC, E., *Magnetic relaxation in fine particles systems*, Advances in Chemical Physics, **158** 283 (1997)
- <sup>27</sup> SAMPEDRO, B., CRESPO, P., HERNANDO, A., LITRÁN, R., SÁNCHEZ LÓPEZ, J. C., LÓPEZ CARTES, C., FERNANDEZ, A., J. RAMÍREZ, J., GONZÁLEZ CALBET, J. et VALLET, M., *Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles* Physical Review Letters **91** 237203 (2003)
- <sup>28</sup> KODAMA, R. H., *Magnetic nanoparticles* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200** 359 (1999)

- <sup>29</sup> BRUNO, P. et RENARD, J. P., *Surface anisotropy of transition metal ultrathin films* Applied Physics A **49** 499 (1989)
- <sup>30</sup> LABAYE, Y., CRISAN, O., BERGER, L., GRENECHE, J. M. et Coey, J. M. D., *Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles* Journal of Applied Physics **91** 8715(2002)
- <sup>31</sup> GAZEAU, F., BACRI, J. C., GENDRON, F., PERZYNSKI, R., RAIKHER, Y. L., STEPANOV, V. I. et DUBOIS, E., *Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **186** 175 (1998)
- <sup>32</sup> JAMET, M., WERNSDORFER, W., THIRION, C., MAILLY, D., DUPUIS, V., MÉLINON, P. et PÉREZ A. *Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster* Physical Review Letters **86** 4676 (2001)
- <sup>33</sup> Wu, X. W., GUSLIENKO, K. Y., CHANTRELL, R. W. et WELLER, D., *Magnetic anisotropy and thermal stability study on FePt nanoparticle assembly* Applied Physic Letters **82** 3475 (2003)
- <sup>34</sup> CRESPO, S P., GONZÁLEZ, J. M., HERNANDO, A. et YNDURAIN, F. J., *Spin-wave excitations in ribbon-shaped Fe nanoparticles* Physical Review B **69** 12403 (2004)
- <sup>35</sup> LIN, W. C., HUANG, P. C., SONG, K. J. et LIN, M. S., *Enhanced Curie temperatures in Fe and Co magnetic nanoparticle assembly on single-crystalline  $Al_2O_3/NiAl(100)$  with normal metal capping layer*, Applied Physics Letters **88** 153117 (2006)
- <sup>36</sup> FISHER, M. E. et BARBER, M. N., *Scaling Theory for finite-size effects in the critical region*, Physical review Letters **28** 1516 (1972)
- <sup>37</sup> BARBER, M. N., *in phase transitions and critical phenomena* edited by C. DOMB et J. L. LEBOWITZ (academic New York **8** 145 (1983)
- <sup>38</sup> CUI, X.F., ZHAO, M. et JIANG, Q. *Curie transition temperature of ferromagnetic low-dimensional metals*, Thin Solid Films **472** 328 (2005)
- <sup>39</sup> ZHONG, W. H., SUN, S. Q., TAY, B. K., LI, S., BAI, H. L. et JIANG, E. Y., *Curie temperature suppression of ferromagnetic nanosolids*, Journal of Physics: Condensed Matter **14** L399 (2002)
- <sup>40</sup> MERIKOSKI, J., TIMONEN, J. et MANNIEN, M., *Ferromagnetism in small clusters*. Physical Review Letters **66** 938 (1991)
- <sup>41</sup> BESSAIS, L., DJÉGA-MARIADASSOU, C. et BEAUNIER, P., *Effect of nanocrystallization on the structure and the magnetic properties of Nd-Fe-Co-Al-B glassy alloy*, Journal of Applied Physics **99** 093906 (2006)
- <sup>42</sup> CHENG, Z. H., ZHANG, J. X., KRONMÜLLER, H., DUNLAP, R. A. et SHEN, B. G., *Enhancement of the Curie temperature of the amorphous intergranular phase in Sm-Fe-Ga-C nanocomposite permanent magnetic materials*, Journal of Physics: Condensed Matter **15** 267 (2003)
- <sup>43</sup> TANG, Z. X., SORENSEN, C. M. ET KLABUNDE, et K. J., HADJIPANAYIS, G. C., *Size-dependent Curie temperature in nanoscale  $MnFe_2O_4$  particles*, Physical Review Letters **67** 3602 (1991)
- <sup>44</sup> HERNANDO, A., NAVARRO, I., PRADOS, C., GARCÍA, D., VÁZQUEZ, M. et ALONSO, J., *Curie-temperature enhancement of ferromagnetic phases in nanoscale heterogeneous systems*, Physical Review B, **53** 8223 (1996)
- <sup>45</sup> ZHANG, R. et WILLIS, R. F., *Thickness-dependant Curie temperature of ultrathin magnetic films : effect of the srange of spin-spin interactions*, Physical Review Letters **86** 2665 (2001)
- <sup>46</sup> SAUNDERS, G., SENIN, H. et SIDEK, H., *Third-order elastic constants, vibrational anharmonicity, and the Invar behavior of the Fe<sub>72</sub>Pt<sub>28</sub> alloy*, Physical Review B **48** 15801 (1993)
- <sup>47</sup> DUPLESSIS, R. R., STERN, R. A. et MACLAREN, J. M., *Phase stability criteria for cubic and orthorhombic Fe<sub>3</sub>Pt and Fe<sub>3</sub>Pd*, Journal of Applied Physics **95** 6589 (2004)
- <sup>48</sup> RECARTE, V., PÉREZ-LANDEZÁBAL, J; I., GOMEZ-POLO, C.,CAMPO, J. et GARITAONANDIA, J.S., *Influence of atomic rearragments on the magnetic properties of a thermally treated disordered Fe<sub>21</sub>Pd<sub>79</sub> alloy*, Journal of Non-Crystalline Solids **287** 96 (2001)
- <sup>49</sup> KANG, S., HARRELL, J. W. et NIKLES, D. E., *Reduction of the fcc to L10 Ordering Temperature for Self-Assembled FePt Nanoparticles Containing Ag* Nanometters **2** 1033 (2002)
- <sup>50</sup> QADRI, S. B., KELLER, T. M., LITTLE, C. A., LUBITZ, P., *Structural and magnetic properties of nano-crystalline FePd alloys prepared by organo-metallic synthesis*, Applied Physics A **81** 587 (2005)
- <sup>51</sup> KLEMMER, T. J., SHUKLA, N., LIU, C., WU, X. W., SVEDBERG, E. B., MRYASOV, O., CHANTRELL, R. W., WELLER D., TANASE, M. et LAUGHLIN, D. E., *Structural studies of L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles* Applied Physics Letters **81** 2220 (2002)
- <sup>52</sup> DING, Y., MAJETICH, S. A., KIM, J., BARMAC, K., ROLLINS, H. et SIDES, P., *Sintering prevention and phase transformation of FePt nanoparticules*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **284** 336 (2004)
- <sup>53</sup> TANAKA, K. et ICHITSUBO, T, *Single-crystal elastic constants of disordered and ordered FePd*, Journal of Applied Physics **96** 6220 (2004)
- <sup>54</sup> LAUGHLIN, D., KUMAR, S., TANASE, M. et WANG, L., *Crystallographic aspects of L1<sub>0</sub> magnetic materials* Scripta materialia **53** (2005) 383 (2005)
- <sup>55</sup> TZITZIOS, V.K., PETRIDIS, D., ZAFIROPOULOU, I., HADJIPANAYIS, G. et NIARCHOS, D., *Synthesis and characterization of L1<sub>0</sub> FePt nanoparticles from Pt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **294** e95 (2005)
- <sup>56</sup> CHEN, M. et NIKLES, D. E., *Synthesis of spherical FePd and CoPt nanoparticules*, Journal of Applied Physics **91** 15 (2002)
- <sup>57</sup> PCPDFWIN v. 2.02, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1999) 43-1359

- <sup>58</sup> PCPDFWIN v. 2.02, JCPDS-International Centre for Diffraction Data (1999)
- <sup>59</sup> IWAKI, T., KAKIHARA, Y., TODA, T., ABDULLAH, M. et OKUYAMA, K., *Preparation of high coercivity magnetic FePt nanoparticles by liquid process*, Journal of Applied Physics **94** 6807 (2003)
- <sup>60</sup> TZITZIOS, V., BASINA, G., GJOKA, M., BOUKOS, N., NIARCHOS, D., DEVLIN, E. and PETRIDIS, D., *The effect of Mn doping in FePt nanoparticles on the magnetic properties of the L1<sub>0</sub> phase*, Nanotechnology **17** 4270 (2006)
- <sup>61</sup> LUO, C. P. ET SELLMYER, D. J., *Structural and magnetic properties of FePt : SiO<sub>2</sub> granular thin films*, Applied Physics Letters **75** 3162 (1999)
- <sup>62</sup> WATANABE, K., KURA, H. et SATO, T., *Transformation to L1<sub>0</sub> structure in FePd nanoparticles synthesized by modified polyol process*, Science and Technology of Advanced Materials **7** 145 (2006)
- <sup>63</sup> BENYOUSSEF, J., LE GALL, H., VUKADINOVIC, N., GEHANNO, V., MARTY, A., SAMSON, Y. et GILLES, B., *Ferromagnetic resonance in epitaxial FePd thin films with perpendicular anisotropy* Journal of Magnetism and Magnetic Materials **202** 277 (1999)
- <sup>64</sup> CHEN, J.S., LIM, B.C., DING, Y.F. et CHOW, G.M., *Low-temperature deposition of L1<sub>0</sub> FePt films for ultra-high density magnetic recording*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **303** 309, (2006)
- <sup>65</sup> LAUGHLIN, D. E., SRINIVASAN, K., TANASE, M., WANG, L., *Crystallographic aspects of L1<sub>0</sub> magnetic materials* Scripta Materialia **53** 383 (2005)
- <sup>66</sup> SAHA, S. , THONG, C. J. HUANG, M. Q., OBERMYER, R. T., ZANDE, B. J. CHANDHOK, V. K., SIMIZU, S. et SANKARA, S. G., *Magnetic and mechanical properties of (Fe, Co)–Pt bulk alloys prepared through various processing techniques* Journal of Applied Physics **91** 8810 (2002)
- <sup>67</sup> NICOARA, G., FRATILOIU, D., NOGUES, M., DORMANN, J.L., et VASILIU, F., *Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by ball milling* Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 et 2 - Ismanam-96 Materials Science Forum **235** 145 (1997)
- <sup>68</sup> VENABLES, J. A., SPILLER, G. D. T. et HANBÜCKEN, M., *Nucleation and growth of thin films*, Reports on Progress in Physics, **47** 399 (1984)
- <sup>69</sup> SATO, K., BIAN, B. et HIROTSU, Y., *Fabrication of oriented L1<sub>0</sub>-FePt and FePd nanoparticles with large coercivity*, Journal of Applied Physics **91** 8516 (2002)
- <sup>70</sup> SATO, K. et HIROTSU, Y., *Structure and magnetic property changes of epitaxially grown L1<sub>0</sub>-FePd isolated nanoparticles on annealing* Journal of Applied Physics **93** 6291 (2003)
- <sup>71</sup> BOUET, N., *Croissance de nanoparticules de CoxPt100-x : effets dus à l'échelle nanométrique*, thèse, Orléans, (2006)
- <sup>72</sup> ROZENBAUM, J.-P., thèse, université d'Orléans (2000).
- <sup>73</sup> LIU, C., KLEMMER, T. J., SHUKLA, N., WU, X., WELLER, D., TANASE, M. et LAUGHLIN, D., *Oxidation of FePt nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **266** 96 (2003)
- <sup>74</sup> BRETON, Y., thèse, université d'Orléans (2002)
- <sup>75</sup> BRETON, Y., FLEURIER, R., SALVETAT, J. P., THOMANN, A. L., VERSTRAETE, M., CHARLIER, J. C. *Catalyst consumption during growth of carbon nanofilaments on Pd seeds*, Applied Physics Letters **85** 5376 (2004)
- <sup>76</sup> KETTELER, G., WEISS, W., RANKE, W. et SCHLÖGL, R. *Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure*, Physical Chemistry Chemical Physics **3** 1114 (2001)
- <sup>77</sup> MELLOR, J.W., *a comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, LONGMANS, GREEN and Co. London Vol III 1923
- <sup>78</sup> SCHMID, G., *Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state* Chemical Reviews **92** 1709 (1992)
- <sup>79</sup> TOSHIMA, N. et YONEZAWA, T., *Bimetallic nanoparticles — novel materials for chemical and physical applications* New Journal of Chemistry **11** 1179 (1998)
- <sup>80</sup> HOWARD, L. E. M., LOC NGUYEN, H., GIBLIN, S. R., TANNER, B. K., TERRY, I., HUGHES, A. K. et EVANS, J. S. O., *A Synthetic Route to Size-Controlled fcc and fct FePt Nanoparticles*, Journal of the American Chemical Society **127** 10140 (2005)
- <sup>81</sup> MURRAY, C. B., SUN, S., GASCHLER, W., DOYLE, H., BETLEY T. A. et KAGAN, C. R., *Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices*, IBM Journal of Research & Development **45** 47 (2001)
- <sup>82</sup> SUN, S., ANDERS, S., THOMSON, T., BAGLIN, J. E. E., TONEY, M. F., HAMANN, H. F., MURRAY, C. B. et TERRIS, B. D., *Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles*, Journal of Physical Chemistry B **107** 5419 (2003)
- <sup>83</sup> CHEN, M., KIM, J., LIU, J. P., FAN, H. et SUN, S., *Synthesis of FePt Nanocubes and Their Oriented Self-Assembly*, Journal of the American Chemical Society **128** 7132 (2006)
- <sup>84</sup> BHATTACHARYA, S., SALVETAT, J. P., FLEURIER, R., HUSMANN, A., CACCIAGUERRA, T. et SABOUNGI, M. L., *One step synthesis of highly crystalline and high coercive cobalt-ferrite nanocrystals* Chemical Communication **38** 4818 (2005)
- <sup>85</sup> JAMET, M., DUPUIS, V., MÉLINON, P., GUIRAUD, G., et PÉREZ, A., *Structure and magnetism of well defined cobalt nanoparticles embedded in a niobium matrix*, Physical Review B **62** 493 (2000)
- <sup>86</sup> SATO, K., KAJIWARA, T., FUJIYOSHI, M., ISHIMARU, M., HIROTSU, H., SHINOHARA, T., *Effects of surface step and substrate temperature on nanostructure of L1<sub>0</sub>- FePt nanoparticles* Journal of Applied Physics **93** 7414 (2003)
- <sup>87</sup> FAVRE-NICOLIN, V., *Développement de la Diffraction Anomale Dispersive, Application à l'étude de Structures Modulées Inorganiques et de Macromolécules Biologiques*, Thèse, Université Grenoble 1, (1999)

- <sup>88</sup> PROFFEN, T., et R.B. NEDER, *DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations*, *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 171 (1997).
- <sup>89</sup> Th. PROFFEN et R.B. NEDER, *DISCUS, a program for diffuse scattering and defect structure simulations - Update*, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 838 (1999).
- <sup>90</sup> SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H. et TOLEDO, S.P., *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies*, *Materials Research* **3** 104 (2000)
- <sup>91</sup> OLLIVIER, B., RETOUX, R., LACORRE, P., MASSIOT, D. et FÉREY, G., *Crystal structure of  $\kappa$ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study*, *Journal of Material Chemistry* **7** 1049 (1997)
- <sup>92</sup> THOMSON, T., TONEY, M. F., RAOUX, S., LEE, S. L., SUN, S., MURRAY, C. B. et TERRIS, B. D., *Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays*, *Journal of Applied Physics* **96** 1197 (2004)
- <sup>93</sup> <http://www.labos.upmc.fr/cim2/activites/sax/Yes3.pdf>
- <sup>94</sup> TEO, B. K., *Basic principles and data analysis*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo (1985)
- <sup>95</sup> MENEAU, F., SANKAR, G., MORGANTE, N., WINTER, R., CATLOW, R. A., GREAVES, G. N. et MEURIG THOMAS, J., *Following the formation of nanometer-sized clusters by time-resolved SAXS and EXAFS techniques*, *Faraday Discussions* **122** 203 (2002)
- <sup>96</sup> LÖFFLER, J. et WEISSMÜLLER, J., *Grain-boundary atomic structure in nanocrystalline palladium from x-ray atomic distribution functions*, *Physical Review B* **52** 7076 (1995)
- <sup>97</sup> ZANGHI, D., *Caractérisations structurales et magnétiques d'agrégats de Ni et de Co en matrice ALN*, Thèse, Université Paris VI, (1999)
- <sup>98</sup> REHR, J.J. et ALBERS, R.C., *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*, *Rev. Mod. Phys.* (2000) **72**, 621-654
- <sup>99</sup> Liste des commandes associées au programme FEFF 8.2 <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- <sup>100</sup> RAVEL, B., *ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist* *Journal of Synchrotron Radiation* **8** 314 (2001)
- <sup>101</sup> KLEMENTEV, K.V., *Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 209 (2001)
- <sup>102</sup> RAVEL, B. et NEWVILLE M., *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT* *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537 (2005)
- <sup>103</sup> ARCON, I. MOZETIC, M., et KODRE A., *XAS study of oxygen plasma-treated micronized iron oxide* *Vacuum* **80** 178 (2005)
- <sup>104</sup> YURKOV, G. Y., GUBIN, S. P., PANKRATOV, D. A., KOKSHAROV, Y. A., KOZINKIN, A. V., SPICHKIN, Y. I., NEDOSEIKINA, T. I., PIROG, I. V. et VLASENKO, V. G. *Iron(III) Oxide Nanoparticles in a Polyethylene Matrix*, *Inorganic Materials* **38** 137 (2002)
- <sup>105</sup> HUANG, T. W., HUANG, Y. H., TU, T. H. et LEE, C. H., *X-ray diffraction and absorption spectroscopy studies of the structure of self-assembled FePt nanoparticles during annealing*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **282** 127 (2004)
- <sup>106</sup> ANDERS, S., TONEY, M. F., THOMSON, T., THIELE, J.-U., TERRIS, B. D., SUN, S. et MURRAY, C. B., *X-ray studies of magnetic nanoparticle assemblies*, *Journal of Applied Physics* **93** 7343 (2003)
- <sup>107</sup> ANDERS, S., TONEY, M. F., THOMSON, T., FARROW, R. F. C., THIELE, J. U., TERRIS, B. D., SUN, S. et MURRAY, C. B., *X-ray absorption and diffraction studies of thin polymer FePt nanoparticle assemblies* *Journal of Applied Physics* **93** 6299 (2003)
- <sup>108</sup> VONSOVSKII, S. D., *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press, Oxford (1966)]
- <sup>109</sup> BERGER, R., BISSEY, J.C., KLIAVA, J., *Lineshape in magnetic resonance spectra*, *Journal of physics: Condensed matter* **12** 9347 (2000)
- <sup>110</sup> ANTONIAK, C., LINDNER, J. et FARLE, M., *Magnetic anisotropy and its temperature dependence in iron-rich  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles*, *Europhysics Letters*, **70** 250 (2005)
- <sup>111</sup> MISRA, S. K., MISIAK, L. E., BAHADUR, D., SRINIVAS, V. et DUNLAP, R. A., *Ferromagnetic resonance study of icosahedral and amorphous  $\text{Al}_{55}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{25}$  alloys*, *Physical Review B* **40** 7537 (1989)
- <sup>112</sup> BLOEMBERGEN, N. et WANG, S., *Relaxation effects in para- and ferromagnetic resonance*, *physical Review* **93** 72 (1954)
- <sup>113</sup> KLIAVA, J. et BERGER, R. *Magnetic resonance spectroscopy of iron-doped glasses: From isolated ions to clusters and nanoparticles*, *Recent Research Developments in Non-Crystalline Solids* **3** 41 (2003)
- <sup>114</sup> ABRAGAM, A., BLEANEY, B., *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, Clarendon Press, Oxford (1970)
- <sup>115</sup> HSU, K. H., WU, J. H., HUANG, Y. Y. et WANG, L. Y., *Critical size effects on the magnetic resonance in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles*, *Journal of Applied Physics* **97** 114322 (2005)





# **Résonance ferromagnétique et structure de nanoparticules bimétalliques à base de fer**

## Résumé :

Cette étude a pour objectif de montrer la pertinence de l'utilisation de la résonance ferromagnétique dans l'étude du magnétisme des nanoparticules. Les recherches en nanomagnétisme présentent des enjeux fondamentaux et appliqués fortement liés nécessitant une étude minutieuse des nouvelles propriétés qu'offrent les nanomatériaux. C'est le cas des alliages bimétalliques à base de fer lorsqu'ils se présentent en dimension réduite.

Parmi les moyens disponibles pour révéler les propriétés magnétiques de nanoparticules, la résonance ferromagnétique, lorsqu'elle est mesurée en fonction de la température, présente l'avantage d'être sensible à la fois à la distribution en taille, à l'anisotropie magnétique et à l'aimantation des nanoparticules. Parallèlement, des études structurales, s'appuyant sur l'absorption et la diffraction des rayons X ainsi que la diffraction électronique, ont été menées afin de déterminer leurs compositions chimique et cristalline en fonction de la température.

L'utilisation conjuguée de ces techniques a permis de mettre clairement en évidence l'apparition au sein des nanoparticules d'un couplage d'échange entre un coeur bimétallique à très forte anisotropie magnétocristalline, et une coquille formée d'un oxyde de fer magnétique à température de Curie élevée.

**MOTS-CLES :** Résonance ferromagnétique, Nanoparticules, EXAFS, FePt, FePd

## **Ferromagnetic resonance and structure of iron-based bimetallic nanoparticles**

## Abstract :

The aim of this study is to show the relevance of ferromagnetic resonance to the problem of nanoparticle magnetism. Research in nanomagnetism involves strongly connected basic and applied issues, requiring a careful study of the new properties exhibited by nanomaterials. This is the case with iron-based bimetallic alloys subjected to reduced dimension. Among the available methods for probing the magnetic properties of nanoparticles, ferromagnetic resonance carried out as a function of temperature presents the advantage of being sensitive simultaneously to the size distribution, magnetic anisotropy and magnetization. At the same time, x-ray absorption and diffraction as well as electron diffraction measurements were carried out in order to determine the chemical and crystalline composition of the nanoparticles as a function of temperature. The combined use of these techniques shows clearly the appearance within the nanoparticles of an exchange coupling between a bimetallic core with strong magnetocrystalline anisotropy and a shell made up of a magnetic iron oxide with an elevated Curie temperature.

**KEYWORDS :** Ferromagnetic resonance, nanoparticles, EXAFS, FePt, FePd

**DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE :** Physique - Science de la matière

**INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :**

Centre de Recherche sur la Matière Divisée, 1b rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 02, France