



**HAL**  
open science

# Étude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés.

Mehdi Ammar

► **To cite this version:**

Mehdi Ammar. Étude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés.. Energie électrique. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Français. NNT: . tel-00371362

**HAL Id: tel-00371362**

**<https://theses.hal.science/tel-00371362>**

Submitted on 25 Jun 2009

**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.



N° ENSC-2007/75

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

**Monsieur Mehdi AMMAR**

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :

**ELECTRONIQUE–ELECTROTECHNIQUE–AUTOMATIQUE**

**Sujet de la thèse :**

**Étude du magnétisme de composites métal-oxyde et métal-diélectrique nanostructurés pour composants passifs intégrés.**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 03 décembre 2007 devant le jury composé de :

Claire DUPAS	Professeure des universités –Paris XI	Présidente
Pierre BEAUVILLAIN	Directeur de recherche –IEF Orsay	Rapporteur
Afef LÉBOUC	Directrice de recherche –G2ELab Grenoble	Rapporteur
Giorgio BERTOTTI	Directeur de recherche –INRIM Turin	Examineur
Etienne SNOECK	Directeur de recherche –CEMES Toulouse	Examineur
Richard BARRUÉ	Professeur – ENS Cachan	Directeur de thèse
Frédéric MAZALEYRAT	Maître de conférences –IUFM Créteil	Co-Directeur de thèse
Pierre AUDEBERT	Professeur –ENS Cachan	Membre invité

Laboratoire des Systèmes et Applications de Technologies de l'Information et de l'Énergie  
(ENS CACHAN/CNRS/UMR 8029)

61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)



# *Remerciements*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire « Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Énergie » (SATIE) de l'École Normale Supérieure de Cachan. Je tiens à remercier Monsieur Sylvain Allano et Monsieur Pascal Larzabal de m'avoir accueilli dans ce laboratoire dont ils ont assuré successivement la direction.

Je voudrais remercier Monsieur Richard Barrué, Professeur à l'ENS de Cachan, qui a assuré la direction de cette thèse, de m'avoir accordé sa confiance, d'avoir cru en moi et en mes qualités de jeune chercheur. Je remercie également Monsieur François Costa, responsable de l'équipe « Intégration de Puissance Et Matériaux » de m'avoir accueilli dans son équipe.

J'exprime toute ma reconnaissance à Frédéric Mazaleyrat, Maître de Conférences-HDR à l'Université Paris 12, qui a assuré la co-direction de cette thèse, pour son dévouement, ses précieux conseils prodigués et son soutien tout au long de ces travaux et de la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame Claire Dupas, Professeure à l'Université de Paris XI et Directrice de l'ENS de Cachan, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Pierre Beauvillain, Directeur de Recherche à l'IEF, et Madame Afef Lebouc, Directrice de Recherche au G2Elab, d'avoir accepté la charge de rapporteurs de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Giorgio Bertotti, Directeur de Recherche à l'INRIM de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury, de s'être déplacé depuis Turin et d'avoir accordé tant d'attention à mon travail.

Je tiens également à remercier Étienne Snoeck, Directeur de Recherche au CEMES (Toulouse), d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'avoir contribué à ce travail de thèse.

Je témoigne ma gratitude à Pierre Audebert, Professeur à l'ENS de Cachan, d'avoir accepté de participer à ce jury, en tant que membre invité, et permis une étroite collaboration qui a donné une dimension pluridisciplinaire à ce travail.

Je remercie tout particulièrement Yannick Champion, Directeur de Recherche, et Guillaume Wang, Ingénieur de Recherche, à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, pour leur fructueuse collaboration et leurs conseils pertinents.



Je n'oublierais pas toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu entretenir des discussions et échanger des idées qui ont contribué à faire avancer ce travail. Je pense notamment à Martino Lo-Bue, Jean Pierre Bonnet (dit le chimiste), Arnaud Brosseau, Michel Lécivain, Gérard Chaplier, Jean Pierre Madrange . . .

Rien n'eut sans doute été possible sans la formidable ambiance qui règne dans la grande équipe « IPEM », mention particulière à Mohand, Ericka, Jérôme, Stéphane . . .

Enfin, qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à mes parents et ma femme qui m'ont soutenu tout au long de ce travail, en supportant mon humeur souvent inégale et en m'offrant un univers réconfortant, favorable à un travail de thèse.

# Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement de matériaux composites nanostructurés à propriétés électriques et magnétiques inédites. Afin de répondre à des besoins technologiques pour, l'électronique de puissance intégrée : le stockage ou la transmission de l'énergie, les télécommunications (antenne intégrée...), le stockage de l'information par enregistrement magnétique et le marquage biologique, le composite doit présenter globalement une polarisation magnétique élevée ainsi qu'un comportement isolant permettant de pousser les limites fréquentielles, minimiser les pertes dynamiques et découpler les grains entre eux. Les matériaux composites élaborés sont constitués d'une matrice d'accueil – magnétique (ferrite spinelle) ou non-magnétique (diélectrique  $\equiv$  silice) – dans laquelle sont dispersées des particules métalliques (Fer-Nickel ou Cobalt). Ces matériaux sont novateurs dans la mesure où le matériau final peut bénéficier d'un couplage des propriétés magnétiques des deux phases constitutives. L'holographie électronique en transmission a mis en évidence une configuration de spins de type « vortex » dans les nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . Les mesures holographiques ont été comparées au profil de l'aimantation, dans un vortex, modélisé par une approche micromagnétique. Des analyses physico-chimiques approfondies nous ont permis de confirmer les topologies visées : pour le composite métal-diélectrique, l'épaisseur de la couche d'enrobage a pu être contrôlée à l'échelle nanométrique. Pour le composite métal-oxyde obtenu par croissance directe du ferrite sur la phase métallique, on a démontré une bonne dispersion des particules métalliques. Les propriétés magnétiques et structurales des différents composites, en poudre ou compactés par SPS (compactage-frittage flash), ont été caractérisées et discutées. Les propriétés fonctionnelles ont été aussi étudiées et sont très prometteuses pour les applications visées. L'enrobage des nanoparticules par la silice a permis la préparation de leur surface dans la perspective d'une fonctionnalisation par des entités biologiques.

**Mots clés :** nanomagnétisme, nanoparticules magnétiques, nanofabrication, composite, fusion en milieu cryogénique, chimie douce, sol-gel, enrobage, broyage planétaire, matériaux magnétiques biphasés nanostructurés, superparamagnétisme, ferrite spinelle, composants pour l'électronique intégrée ultra-rapide, applications biomédicales, biomatériaux, magnétométrie quasi-statique à détection synchrone, susceptométrie alternative, impédancemétrie, caractérisation structurale (DRX, MET, MEB, FTIR, ATG-DSC...), micromagnétisme, structure de spins, holographie électronique, vortex, compactage-frittage flash « SPS » ...



# *Abstract*

This survey deals with the development of nanostructured magnetic composites with innovative magnetic and electric properties. For many applications, in power electronics, in electromagnetic devices for telecommunications, in magnetic data storage technology and in biomedical Microsystems, the composite must present a high magnetic polarization and a good insulation behavior to enhance the frequency limits and minimize dynamic losses. Composite materials developed in this work consist on a coating matrix – magnetic (spinel ferrite) or non-magnetic (dielectric  $\equiv$  silica) – in which metallic nanoparticles (iron-nickel or cobalt) are dispersed. These nanocomposites are inventive because the final material may benefit from the coupling of the magnetic properties of the two phases. Electron holography in transmission mode highlighted spins configurations, particularly vortex structure, in  $Fe_{30}Ni_{70}$  nanoparticles. Using the holographic measurements, the validity of a micromagnetic model was checked under quite general conditions. The physical and chemical analyses have confirmed topologies expected for each composite : for the metal-dielectric composite, the layer thickness of the coating was monitored at the nanoscale. The metal-oxide composite, synthesized by direct growth of ferrite on the metallic phase, revealed a good dispersion of metal in the ferrite matrix. The structural and magnetic properties of the different elaborated composites, as a powder or compacted by SPS (Spark Plasma Sintering), were characterized and discussed. The functional properties have been also studied and are promising for the intended applications. The silica coating of nanoparticles led to their surface preparation in order to be functionalized by biological entities.

***Keywords*** : nanomagnetism, magnetic nanoparticles, nanofabrication, composite, cryogenic melting technique, chemical route, sol-gel, coating, mechanical alloying, nanostructured biphasic magnetic materials, superparamagnetism, spinel ferrite, integrated electronic devices, biomedical applications, quasi-static magnetometry, alternative susceptibility, complex permeability, structural characterization (XRD, TEM, SEM, FTIR, ATG-DSC...), micromagnetism, spins structure, electronic holography, vortex, Spark Plasma Sintering « SPS » ...



# Table des matières

Introduction générale	v
<b>1 Rappels du magnétisme dans les nanoparticules</b>	<b>1</b>
1.1 Concepts fondamentaux . . . . .	1
1.2 Anisotropie magnétique sur toutes ses formes . . . . .	2
1.3 Aimantation spontanée uniforme . . . . .	3
1.3.1 Principes thermodynamiques et critères d'équilibre . . . . .	3
1.3.2 Description de type « Néel-Stoner » . . . . .	4
1.3.3 La coercivité sous l'effet de l'anisotropie magnétocristalline ou de forme . . . . .	6
1.3.4 Cas des interactions magnétiques . . . . .	6
1.4 Aimantation spontanée non-uniforme . . . . .	7
1.4.1 Formes d'énergie dans les particules non-uniformément aimantées : « Micromagnétisme » . . . . .	7
1.4.2 Équation de « Brown » simplifiée . . . . .	9
1.4.3 Longueurs caractéristiques et effectives . . . . .	9
1.5 Configuration magnétique de particules fines . . . . .	13
1.5.1 Monodomaine . . . . .	13
1.5.2 Bidomaine . . . . .	14
1.5.3 Circulaire « Curling-Vortex » . . . . .	15
1.6 Tailles critiques et Diagramme de phase . . . . .	15
1.7 Grains superparamagnétiques . . . . .	21
1.7.1 Effet de taille ou de volume magnétique . . . . .	21
1.7.2 Taille limite du superparamagnétisme et coercivité . . . . .	23
<b>2 Élaboration et caractérisation de ferrites spinelles</b>	<b>25</b>
2.1 Ferrites de structure spinelle . . . . .	25
2.1.1 Rappels sur les ferrites polycristallins . . . . .	25
2.1.2 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle . . . . .	26
2.1.3 Propriétés magnétiques des ferrites spinelles « super-échange » . . . . .	29
2.1.4 Effet de la dilution magnétique « Canting de Yafet-Kittel » . . . . .	32
2.2 Élaboration du ferrite spinelle $NiZnCuFe_2O_4$ par broyage planétaire et calcination . . . . .	33
2.3 Synthèse du ferrite $NiZnCuFe_2O_4$ par chimie douce . . . . .	34
2.3.1 Synthèse de nanoparticules en milieu aqueux . . . . .	34
2.3.2 Co-précipitation des ferrites spinelles $Ni_{\frac{1-x}{2}}Zn_xCu_{\frac{1-x}{2}}Fe_2O_4$ . . . . .	37
2.3.3 Conditions de Frittage, adjonction du cuivre . . . . .	38
2.4 Techniques de caractérisation physico-chimiques . . . . .	39
2.4.1 Analyses structurales, diffraction des rayons X . . . . .	39

2.4.2	Microscopie Électronique en Transmission ( <i>MET</i> ) et distribution de taille de grains . . . . .	43
2.5	Propriétés magnétiques des spinelles mixtes $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ . . . . .	46
2.5.1	Superparamagnétisme de particules de ferrite ultrafines ( $T_{Blocage} \leq 300K$ ) . . . . .	46
2.5.2	Anisotropie effective et effet de surface . . . . .	52
2.5.3	Modèles descriptifs des courbes d'aimantation . . . . .	54
2.5.4	Propriétés magnétiques des ferrites spinelles NiZnCu . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Élaboration et investigation magnétique locale de nanoparticules FeNi</b>	<b>73</b>
3.1	Synthèse par métallurgie . . . . .	73
3.1.1	Évaporation-Condensation cryogénique de nanoparticules de Fer-Nickel et Cobalt . . . . .	73
3.1.2	Analyses structurales et distribution de taille de grains . . . . .	76
3.1.3	Caractérisation de la couche d'oxydes . . . . .	77
3.1.4	Propriétés magnétiques de la poudre $Fe_{30}Ni_{70}$ . . . . .	82
3.1.5	Configuration magnétique des particules de $Fe_{30}Ni_{70}$ synthétisées par fusion en milieu cryogénique . . . . .	88
3.2	L'holographie électronique en transmission . . . . .	89
3.2.1	Principes généraux de l'holographie électronique en transmission . . . . .	90
3.2.2	Approche expérimentale . . . . .	92
3.2.3	Analyse qualitative des images de phase . . . . .	96
3.2.4	Configurations magnétiques observées dans les nanoparticules $Fe_{30}Ni_{70}$ . . . . .	96
3.2.5	Profils de la phase dans les objets magnétiques . . . . .	99
3.3	Approche descriptive basée sur les parois de « Bloch » . . . . .	101
3.4	Approche micromagnétique statique pour la description du vortex . . . . .	104
3.4.1	Équation de <i>Brown</i> et principe variationnel . . . . .	105
3.4.2	Taille du coeur du vortex par minimisation de l'énergie « critère de <i>Brown</i> » . . . . .	108
3.4.3	Comparaison de l'approche analytique et des profils d'holographie . . . . .	111
<b>4</b>	<b>Élaboration et caractérisation de nanocomposites magnétiques</b>	<b>115</b>
4.1	Propriétés visées par les mélanges magnétiques biphasés « <i>méta-matériau, pourquoi ?</i> » . . . . .	115
4.2	Synthèse par procédé Sol-Gel de polymérisation . . . . .	117
4.2.1	Aspects chimiques de la polymérisation Sol-Gel . . . . .	117
4.2.2	Synthèse de nanocomposites type « <i>coeur-coquille</i> » . . . . .	121
4.3	Synthèse et caractérisation de la structure « <i>coeur-coquille</i> » $Fe_{30}Ni_{70} - SiO_2$ . . . . .	123
4.3.1	Élaboration du nanocomposite $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$ . . . . .	123
4.3.2	Techniques spécifiques de caractérisation de la couche de silice . . . . .	126
4.3.3	Propriétés magnétiques des nanocomposites $FeNi@SiO_2$ . . . . .	132
4.4	Synthèse de la structure « <i>coeur-coquille</i> » $Co@SiO_2$ . . . . .	139
4.4.1	Protocole de synthèse du nanocomposite . . . . .	139
4.4.2	Techniques spécifiques de caractérisation de la couche de silice . . . . .	141
4.4.3	Propriétés magnétiques des nanocomposites $Co@SiO_2$ . . . . .	144
4.5	Nanocomposites de type $Fe_{30}Ni_{70}@Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$ . . . . .	148
4.5.1	Nanocomposites obtenus par mélange directe de poudres . . . . .	148

---

4.5.2	Enrobage de nanoparticules $FeNi$ par le ferrite $NiZnCu$ . . . . .	150
4.5.3	Technique de synthèse par co-précipitation . . . . .	150
4.5.4	Propriétés magnétiques des différents mélanges biphasés $FeNi - NiZnCu$ . . . . .	152
4.6	Perspectives : Compactage et caractérisation des nanocomposites . . . . .	156
4.6.1	Frittage flash « <i>Spark Plasma Sintering (SPS)</i> » . . . . .	156
4.6.2	Caractérisation physique des pastilles : densité et résistivité . . . . .	157
4.6.3	Propriétés magnétiques des pastilles : perméabilité complexe . . . . .	162
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>167</b>
<b>A Microscopie Électronique en Transmission MET</b>		<b>171</b>
<b>B Microscopie Électronique à Balayage MEB</b>		<b>175</b>
<b>C Spectroscopie Mössbauer</b>		<b>179</b>
<b>D Magnétométrie à échantillon vibrant et Susceptométrie alternative</b>		<b>183</b>
<b>Références bibliographiques</b>		<b>193</b>





# Introduction générale

Les applications en électrotechnique (50-400 Hz), en électronique de puissance (10 kHz-1 MHz) ou même en télécommunication (100 MHz-10 GHz) font appel à des matériaux magnétiques doux capables de véhiculer des ondes électromagnétiques dans la gamme de fréquence considérée. Les besoins applicatifs sont de deux natures :

- Dans les inductances intégrées dans les convertisseurs statiques (moyennes, basses fréquences  $< 1$  MHz), une faible perméabilité est nécessaire pour optimiser l'énergie électromagnétique stockée. Les matériaux répondant à ces critères sont les ferrites spinelles  $NiZn$  (de 0.1 à 300 MHz), les ferrites de puissance  $MnZn$  avec un entrefer et même des poudres de fer ou de permalloys ( $FeNi$ ), dispersées dans de la résine (10 kHz à 1 MHz). Dans les deux derniers cas, l'entrefer ou la porosité permettent d'abaisser la perméabilité des matériaux initialement élevée. Pour les micro-inductances intégrées (MLCI, Multi-Layer Chip Inductors) où une perméabilité élevée est requise, les matériaux utilisés sont à base de poudres de Permalloy ou de ferrite  $NiZnCu$ . D'une façon générale, la seule contrainte pour ces matériaux est une faible température de frittage permettant un co-frittage avec un matériau conducteur (tel que l'argent qui servira de bobinage d'excitation).

- Dans les dispositifs hyperfréquences (antenne à ferrite ou circulateur<sup>1</sup>,...), une forte polarisation du matériau magnétique ainsi qu'un effet important de l'anisotropie magnétocristalline sont nécessaires. La perméabilité initiale complexe varie en fonction de la fréquence de fonctionnement. Elle dépend de deux mécanismes d'aimantation, les déplacements réversibles des parois de domaines qui ont lieu généralement à basse fréquence et la précession gyromagnétique de l'aimantation. L'absence de polarisation magnétique au sein du matériau fera que sa perméabilité complexe  $\approx 1$  et son comportement est proche de celui de l'air dans ces gammes de fréquence. D'où la nécessité pour ces applications d'avoir une source de polarisation extérieure (aimant permanent). Les matériaux les plus étudiés sont les ferrites type grenats comme le grenat d'Yttrium-fer (YIG) mais les ferrites spinelles type  $NiZn$ ,  $LiZn$  ou  $NiZnCu$  sont aussi en plein essor pour ces applications.

Les performances de ces matériaux se caractérisent en terme de pertes magnétiques dynamiques soit par une perméabilité soit par une permittivité imaginaire non nulle, dans le domaine fréquentiel d'application.

L'objectif de notre travail est de développer des matériaux composites nanostructurés à propriétés électriques et magnétiques inédites pouvant servir pour les applications citées précédemment. Les ferrites, largement utilisés, présentent des propriétés intéressantes mais pas optimales (faible polarisation) surtout s'il s'agit de les intégrer dans des systèmes fonctionnant dans des conditions extrêmes (par exemple à haute température pour les

---

<sup>1</sup>Ces dispositifs sont des composants qui permettent de « diriger » une onde électromagnétique dans un circuit.

applications aéronautiques où les propriétés peuvent se dégrader considérablement). D'un autre côté une source de polarisation extérieure est essentielle pour le fonctionnement de certains dispositifs à base de ferrite. Pour combler ces lacunes, les matériaux composites constitués d'une matrice d'accueil (magnétique ou non) dans laquelle sont dispersées des particules magnétiques (charge) sont novateurs. Dans la mesure où le matériau final peut bénéficier d'un couplage des propriétés des deux phases constitutives. En conséquence, des matériaux composites envisageables sont fabriqués en associant :

- une matrice
  - \* d'oxyde magnétique (ferrite spinelle) pour ses propriétés magnétiques, sa résistivité et son comportement fréquentiel ;
  - \* inorganique diélectrique pour ses propriétés électriques et « thermoprotectrices » ;
- une charge de particules métalliques choisie pour ses propriétés magnétiques (forte polarisation et/ou forte perméabilité).

Cette association doit être maîtrisée à une échelle très petite pour mettre à profit des effets coopératifs ou non entre les différentes phases constituant le composite. C'est pour cette raison qu'on a choisi de travailler sur des poudres nanométriques. D'autre part, si les grains sont relativement petits, ils sont monodomaines et donc ne sont plus sensibles à la résonance de parois magnétiques. Néanmoins, la présence de particules métalliques induit nécessairement l'apparition de courants de pertes qui dégradent considérablement la perméabilité à fréquence élevée.

Le choix de la charge s'est porté sur des particules métalliques de Permalloy  $FeNi$  ou de cobalt, élaborées par fusion en milieu cryogénique au Centre d'Étude de Chimie Métallurgique (CECM, actuel Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est). Cependant, le fait de diluer la charge dans un matériau hôte entraîne l'apparition de champs démagnétisants qui décalent les spectres de perméabilité vers les hautes fréquences tout en abaissant les niveaux de perméabilité. Un intérêt tout particulier a donc été porté à la morphologie des particules afin de comprendre cet effet.

Parmi les combinaisons multiples de composites, on a opté pour la structure métal/oxyde avec une matrice typiquement de ferrite  $NiZnCu$  à forte résistivité accueillant une charge métallique à forte polarisation ( $FeNi$ ). Le composite final peut se substituer à des empilements classiques type aimant permanent/substrat/ferrite dans les circulateurs fonctionnant dans la gamme des micro-ondes ou tout simplement aux matériaux usuels dans les convertisseurs. Pour mettre en œuvre ces matériaux, on a choisi de passer par des procédés de chimie douce en collaboration avec l'université de Calcutta (Inde).

L'autre combinaison, explorée dans le cadre de ce travail, est de type métal/diélectrique-inorganique. Les systèmes étudiés consistent en des structures composites cœur-coquille chargées avec des particules métalliques de Fer-Nickel ou de cobalt. On vise à avoir, après compactage, une matrice diélectrique qui limite la propagation des courants induits et, selon la charge, soit un composite à forte perméabilité ( $FeNi$ ) soit à résonance gyromagnétique élevée ( $Co$ ). Les particules enrobées de silice pourraient également être employées dans plusieurs domaines comme l'enregistrement magnétique ( $Co$ ) ou les marqueurs biologiques ( $FeNi$ ). Le choix de la technique de préparation des composites s'est porté sur le procédé de polymérisation *sol-gel* en collaboration avec le Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM dans le cadre d'un projet sous la tutelle de l'Institut Fédératif d'Alembert, ENS

Cachan).

Les propriétés magnétiques microscopiques de nanoparticules relèvent essentiellement de couplages intrinsèques à des distances de l'ordre de la taille des grains, comme le couplage d'échange (10 à 100 nm) ou par interactions dipolaires. C'est pour cette raison, un volet de ce travail a été consacré à l'analyse locale de nanoparticules  $FeNi$  individuelles ou pseudo-individuelles afin de comprendre les diverses configurations magnétiques présentes (monodomaine, vortex,...). L'objectif, à terme, est de définir les longueurs d'interactions magnétiques et de mettre en évidence des phénomènes extrinsèques tel que l'effet d'une anisotropie de forme. Dans cette optique, la technique d'holographie électronique, en collaboration avec le Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales à Toulouse (*CEMES*), nous a été de grande utilité.

Nous nous proposons ici d'orienter le travail plus sur les aspects de mise en oeuvre du matériau. L'objectif poursuivi tout au long de cette thèse est double : à la fois scientifique(fondamental) et technologique. En effet, l'amélioration que nous nous proposons d'apporter sur les matériaux classiques n'est pas marginale et si cela a des intérêts du point de vue des procédés technologiques, c'est aussi l'occasion d'une réflexion sur le matériau en lui-même, et sur les mécanismes physico-chimiques qui lui confèrent ses propriétés particulières. La conséquence à plus longue échéance de cette étude est de pousser encore plus loin l'intégration dans des systèmes plus complexes et les limites fonctionnelles des matériaux opérant dans des conditions extrêmes. Ceci nécessite des procédés de fabrication originaux qui passent par la combinaison des techniques classiques utilisés jusqu'à présent (métallurgie des poudres, chimie douce,...).

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres de la manière suivante

Dans le premier chapitre, un rappel des principales lois contrôlant le magnétisme dans les nanoparticules. Une partie sera consacrée à l'approche micromagnétique classique permettant de corréler comportement magnétique et propriétés macroscopiques à la taille des particules.

Le deuxième chapitre est consacré à une étude détaillée du ferrimagnétisme dans les ferrites type spinelle et plus particulièrement le spinelle  $NiZnCu$  synthétisé par voie chimique.

Dans le troisième chapitre, nous détaillerons la technique d'élaboration des nanoparticules de  $FeNi$ , la caractérisation des propriétés magnétiques. Nous clôturerons ce chapitre, avec une visualisation expérimentale des configurations magnétiques obtenues par holographie électronique, qu'on confrontera à une approche micromagnétique.

Le quatrième chapitre est l'aboutissement à la synthèse et la caractérisation physico-chimique des composites. Dans un premier temps, on exposera les résultats pour les nanocomposites type métal/diélectrique ( $FeNi$  ou  $Co-SiO_2$ ) pour ensuite discuter ceux du composite métal/oxyde ( $FeNi-NiZnCu$ ). La toute dernière partie de ce chapitre est consacrée à la mise en forme des composites par compactage-frittage flash « *Spark Plasma Sintering* ».



# Chapitre 1

## Rappels du magnétisme dans les nanoparticules

### 1.1 Concepts fondamentaux

Les forces gouvernant l'état d'aimantation d'un objet rigide magnétique sont les interactions internes d'échange, les forces d'interactions magnétostatiques et les forces d'anisotropie. Les interactions d'échange sont prépondérantes à courte-distance, responsables de l'alignement des moments voisins, ce qui produit la polarisation spontanée  $\vec{\mathbf{J}}_s$ , à condition que cette dernière ne soit pas conjointement sensible à l'élévation de la température. Dans la théorie phénoménologique de *P. Weiss* [Wei57], on décrit formellement ces forces de couplage par un champ moléculaire  $\vec{\mathbf{B}}_{\text{mol}} \equiv \lambda \vec{\mathbf{J}}_s$ . Viennent ensuite, les forces d'interactions magnétostatiques, type dipolaires, elles sont très faibles à courte distance mais deviennent très rapidement prépondérantes à grande distance. Leur rôle est donc différent dans les particules très petites comparé aux corps massifs. Dans les objets magnétiques les plus petits, elles peuvent seulement déterminer la direction de l'aimantation spontanée que les forces d'échange ne contrôlent pas du tout. Dans les corps magnétiques les plus volumineux, elles peuvent provoquer des variations graduelles de la direction des moments magnétiques de sorte que la polarisation résultante du corps peut être nulle ou tout au moins considérablement plus petite que celle d'un corps aimanté de façon uniforme. Généralement, les forces magnétostatiques à longue portée déterminent des directions préférentielles qui dépendent essentiellement de la forme du corps. Après les interactions magnétiques, viennent les forces d'anisotropie magnétocristalline également négligeables par rapport aux interactions d'échange dans les interactions de proche voisins ; elles ont une portée intermédiaire, on préfère donc les décrire par une densité locale d'énergie libre sous forme d'une constante d'anisotropie magnétocristalline  $K_{an}$  (J/m<sup>3</sup>). Leur rôle se limite à donner préférentiellement des axes de *facile aimantation* à l'aimantation spontanée, indépendants de la forme du corps et coïncidant avec les axes cristallographiques. Par ailleurs, il existe des forces magnétostrictives dont l'effet découle des déformations géométriques d'un corps aimanté dont le rôle peut être assimilé à celui des forces magnétostatiques. Si on suppose que les corps sont rigides<sup>1</sup>, on peut les négliger pour simplifier le problème. Tel sera le cas de toutes nos approches théoriques.

---

<sup>1</sup>Le coefficient magnétostrictif  $\lambda_s \approx 0$ .

## 1.2 Anisotropie magnétique sur toutes ses formes

L'énergie d'anisotropie gouverne l'orientation du vecteur aimantation  $\vec{J}_s$  par rapport au réseau cristallin. Elle dépend essentiellement de la composition, de l'architecture et de la morphologie du matériau. Dans le cas des nanoparticules, elle est généralement très différente de celle du matériau massif. Ces origines physiques sont diverses et on parle souvent de la contribution de chacun des termes suivants

- **Terme d'anisotropie magnétocristalline** qui correspond généralement à celle du matériau massif. Elle trouve son origine dans le couplage du moment magnétique orbital, lié au réseau cristallin, au moment de spin, orienté par le champ magnétique local. Les réseaux cristallins des ferrites spinelles et du système  $FeNi$  sont cubiques. Dans ce cas, à une constante près, la densité de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'écrit :

$$E_{an}^{crist} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.1)$$

ou les  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs du moment magnétique par rapport aux axes cristallins,  $K_1, K_2$  ( $J/m^3$ ) les constantes d'anisotropie magnétocristalline respectivement de premier et deuxième ordre et dépendent essentiellement de la température [Pir74]. Les directions préférentielles de l'aimantation sont déterminées par le signe de  $K_1$  et le rapport  $K_2/|K_1|$ . Pour le système  $Fe_{30}Ni_{70}$ ,  $K_1 \approx 700 J/m^3$  à température ambiante, les directions préférentielles sont parallèles à  $[111]^2$ .

- **Terme d'anisotropie de forme** La discontinuité de l'aimantation à la surface de la particule crée un champ démagnétisant qui est à l'origine de l'énergie d'anisotropie de forme. Ce champ démagnétisant crée des pôles magnétiques qui sont la source d'interactions magnétostatiques.

$$E_{an}^{forme} = \frac{1}{2}(N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \frac{J_s^2}{\mu_0} \quad (1.2)$$

où  $m_x, m_y$  et  $m_z$  sont les composantes réduites<sup>3</sup> de l'aimantation,  $J_s$  la polarisation spontanée de la particule et  $N_x, N_y$  et  $N_z$  les facteurs démagnétisants qui dépendent de la forme de la particule. Pour une particule parfaitement sphérique,  $E_{an}^{forme} = 0$ . On aura l'occasion dans ce manuscrit de revenir sur la mise en évidence expérimentale de cette forme d'anisotropie.

- **Terme d'anisotropie de surface** certainement la forme de contribution la plus complexe dans l'anisotropie due à son caractère local. Elle correspond aux effets locaux des perturbations électroniques, structurales et magnétiques. Elle devient prépondérante avec la diminution de la taille du matériau. On la modélise généralement sous forme d'une anisotropie macroscopique globale considérée à symétrie axiale

$$E_{an}^{surface} = K_s S \cos^2 \Phi \quad (1.3)$$

---

<sup>2</sup>  $-\frac{9}{4} < K_1/K_2 < \infty$   
<sup>3</sup>  $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1$

où  $K_s = VK/S$  est la densité d'énergie par unité de surface<sup>4</sup>,  $S$  l'aire de l'interface et  $\Phi$  l'angle entre  $\vec{m} = \vec{M}/M_s$  et la normale à la surface.  $K_s$  a été évaluée pour des nanoparticules de ferrite spinelle  $NiZnCu$  de taille  $7\text{ nm}$  à  $0.15\text{ J/m}^2$  [Cha06].

- **Terme d'anisotropie d'interactions dipolaires** Les interactions dipolaires dépendent de l'arrangement des particules et de l'orientation relative des moments. Le terme d'énergie correspondant est celui de l'interaction magnétostatique entre plusieurs dipôles [Pir74]. Pour des nanoparticules, cela se traduit par une disposition sous forme de chaîne, la direction privilégiée de l'aimantation sera celle de l'axe de la chaîne. Une mise en évidence locale expérimentale de cette forme d'anisotropie sera illustrée dans le chapitre 3 par holographie électronique.

Pour une particule supposée isolée, si l'énergie d'anisotropie totale peut être considérée comme uniaxiale, elle aura la forme suivante

$$E_{an} = K_{an}V \sin^2 \theta \quad (1.4)$$

où  $K_{an}$  ( $J/m^3$ ) est la densité d'énergie d'anisotropie par unité de volume et  $\theta$  l'angle entre la direction préférentielle de l'aimantation généralement appelé *axe de la particule* et le vecteur aimantation. On verra par la suite que dans le cas de nanoparticules douces,  $K_{an}$  est dominée essentiellement par les effets locaux de forme, voire même de surface.

## 1.3 Aimantation spontanée uniforme

### 1.3.1 Principes thermodynamiques et critères d'équilibre

Pour établir une théorie des propriétés magnétiques statiques d'un corps ferromagnétique, il faut déterminer les états d'équilibre de l'aimantation thermodynamiquement stables pour une température donnée  $T$  et un champ appliqué  $\vec{H}_0$ . L'aimantation spontanée  $\vec{M}_s$  dans ce cas de figure ne dépend que de la température. En effet, pour un corps aimanté rigide, le premier principe thermodynamique s'écrit [Ber98]

$$\partial U = \mu_0 \int \int \int_{\text{volume}} \vec{H}_0 \cdot \partial \vec{M} \, d\vartheta + \partial Q \quad (1.5)$$

$U$  étant l'énergie interne et  $\partial Q$  la chaleur fournie au corps ferromagnétique lors d'une petite transition réversible ou irréversible. Le second principe de la thermodynamique établit que  $T\partial S \geq \partial Q$ , où  $S$  est l'entropie du corps dans tous les états. La relation s'appliquant bien évidemment à tous les changements naturels réversibles ou non. Pour trouver un critère d'équilibre de l'aimantation à une température donnée, il faut considérer des transformations naturelles irréversibles. La condition qui en découle à  $T$  et  $H_0$  constants

<sup>4</sup> $K =$  la densité d'énergie d'anisotropie par unité de volume ( $J/m^3$ ).



$$\partial \left[ \underbrace{U - \mu_0 \int \int \int_{\text{volume}} \vec{H}_0 \vec{M} d\vartheta}_{U_{tot}} - TS \right] < 0 \quad (1.6)$$

où  $U_{tot}$  est le potentiel thermodynamique dont les variables naturelles sont l'aimantation et la température. Le potentiel  $U_{tot}$  doit décroître pour toute transformation irréversible. Si le minimum est un minimum absolu par rapport à ces petites variations, la stabilité est absolue. Si le minimum est local, il s'agit plutôt d'un état métastable, il peut se produire une transition spontanée vers un minimum absolu sous la seule influence de la température. Une particule uniformément aimantée sur tout son volume selon deux directions possibles opposées suivant l'axe de *facile aimantation* représente la situation de deux minima énergétiques absolus et équivalents à champ extérieur nul. L'application d'un champ  $H_0$  suivant une des deux directions de *facile aimantation* fera décroître  $U_{tot}$  selon cette direction et transformera la direction opposée en un état énergétiquement métastable –pour  $H_0$  faible– ensuite instable à partir d'un certain champ critique. Si l'aimantation se trouvait sur une direction initiale opposée à celle du champ extérieur, elle subira une rotation irréversible et s'alignera avec le champ appliqué.

### 1.3.2 Description de type « Néel-Stoner »

Dans le cas d'une particule *monodomaine* isolée de toute interaction magnétique, sachant que l'énergie d'échange est nulle la densité volumique d'énergie libre s'écrit dans cette configuration

$$u_{tot}(\theta) = \frac{U_{tot}}{\vartheta} = \{K_{an} \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H_0 \cos \varphi\} \quad (1.7)$$

$\varphi$  étant l'angle entre l'aimantation  $M_s$  et le champ extérieur  $H_0$  et  $\theta$  celui entre  $M_s$  et l'axe de la particule ( $b$ ) supposé aussi celui de *facile aimantation* (fig. 1.1). La constante d'anisotropie  $K_{an}$  représente selon les cas :

- Si l'énergie magnétostatique domine dans un ellipsoïde équivalent à une sphère aplatie dont l'axe de révolution est  $b$  et le petit axe est  $a$  en respectant les notations de la figure 1.1

$$K_{an} = \frac{\mu_0 M_s^2}{2} (N_b - N_a) = \frac{J_s^2}{2\mu_0} (N_b - N_a) \quad (1.8)$$

Dans l'équation (1.8),  $N_a$  et  $N_b$  représentent respectivement les facteurs démagnétisants selon l'axe (a) et (b).

- Si l'énergie d'anisotropie cristalline gouverne,  $K_{an} = K$  où  $K$  étant la constante d'anisotropie magnétocristalline supposée uniaxiale dans ce cas.

Compte tenu de l'équation (1.7), pour trouver les valeurs de  $\theta$  correspondants aux positions d'équilibre avec les considérations de stabilité évoquées dans le paragraphe 1.3.1 il faut que  $u_{tot}(\theta)$  soit minimum, c'est à dire  $u_{tot}''(\theta) > 0$ . Un développement plus détaillé de cette dernière fonction montre que son signe est le même que celui de la pente de la

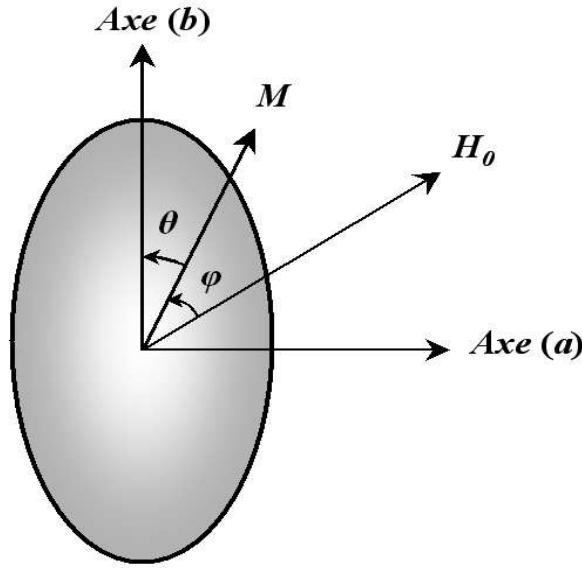


Fig. 1.1 – Ellipsoïde uniformément aimanté possédant une anisotropie uniaxiale ( $K_{an}$ ) soumis à un champ magnétique extérieur  $H_0$ . L'excentricité  $\epsilon = \frac{b}{a} = 0.5$ .

courbe d'aimantation  $M = f(H_0)$ . En d'autre terme, lorsqu'on varie l'intensité du champ extérieur  $H_0$ , l'aimantation tourne de façon réversible et  $M(\theta)$  varie continuellement jusqu'à atteindre un point de pente infinie. Il se produit alors une rotation irréversible qui persiste tant que le champ continue de varier jusqu'à la rencontre d'une autre portion de la courbe où la pente est de nouveau positive. Deux cas particuliers extrêmes peuvent être considérés

- $H_0$  est aligné avec l'axe de la particule ( $\theta = -\varphi$ )

Le retournement ne peut être qu'irréversible lorsque l'aimantation opposée au champ devient instable. Pour se mettre dans cette condition, considérons un  $\theta$  très petit, l'équation (1.7) peut s'écrire alors au deuxième ordre

$$u_{tot}(\theta) = \left\{ \left( K_{an} + \mu_0 \frac{M_s H_0}{2} \right) \theta^2 \underbrace{- M_s H_0 + \dots}_{\text{Constante}} \right\} \quad (1.9)$$

L'énergie libre décrite dans l'équation (1.9) possède un extremum pour  $\theta = 0$  et plus particulièrement un minimum pour  $H_0 < -(2K_{an}) / (\mu_0 M_s)$  ou  $H_0 > (2K_{an}) / (\mu_0 M_s)$  sinon un maximum pour  $H_0 \in [-(2K_{an}) / (\mu_0 M_s), (2K_{an}) / (\mu_0 M_s)]$ . La transition irréversible de l'aimantation de 0 à  $\pi$  par rapport à l'axe de la particule se fait pour le champ critique  $H_0 = \pm 2K_{an} / \mu_0 M_s$ .

- $H_0$  fait un angle  $\pi/2$  avec l'axe de la particule ( $\theta = \pi/2 - \varphi$ )

L'énergie libre prend la forme

$$u_{tot}(\theta) = (K_{an} \sin^2 \theta - \mu_0 M_s H_0 \sin \theta) \quad (1.10)$$

Dans ce cas, il n'y a pas de rotation irréversible et la position d'équilibre (minimum) est obtenue pour  $-1 \leq \sin \theta = (\mu_0 M_s H_0) / (2K_{an}) \leq 1$ , on se situe alors sur une droite linéaire reliant les points  $\pm (\mu_0 M_s H_0) / (2K_{an})$ . Pour  $|H_0| > (2K_{an}) / (\mu_0 M_s)$ , le minimum sera toujours pour  $\theta = \pi/2$  c'est à dire pour une aimantation alignée au champ extérieur, on évoluera pour la courbe d'aimantation sur une zone de saturation à  $\pm M_s$ .

### 1.3.3 La coercivité sous l'effet de l'anisotropie magnétocristalline ou de forme

Comme on vient de le constater dans le paragraphe précédent, le champ critique  $H_{cri} = (2K_{an}) / (\mu_0 M_s)$  – appelé aussi champ d'anisotropie  $H_{an}$  dans la littérature [Ber98] [O'H01] – est primordial dans le comportement de l'aimantation en fonction du champ extérieur puisqu'il quantifie l'intensité du champ nécessaire pour le retournement de l'aimantation. Il dépend par ailleurs de l'orientation du champ  $H_0$  par rapport à l'axe de la particule. Un calcul similaire à celui du paragraphe 1.3.2 permet de situer le champ critique dans l'intervalle  $[(K_{an}) / (\mu_0 M_s), (2K_{an}) / (\mu_0 M_s)]$ . Pour une poudre contenant des particules dont les axes s'orientent aléatoirement dans toutes les directions possibles, le champ coercitif à l'origine du retournement de l'aimantation est une moyenne pour ces différentes orientations. Le coercitif pour une poudre, où les interactions ont été négligées, sera donc de l'ordre de grandeur du champ critique  $H_{cri}$

$$H_{cri} \approx \frac{2K_{an}}{\mu_0 M_s} = \frac{2K_{an}}{J_s} \quad (1.11)$$

Dans certains cas où l'anisotropie cristallographique est complexe, les états métastables peuvent être très difficiles à définir et le calcul du paragraphe 1.3.3 ne peut donner que l'état initial. Tout de même, dans le cas des cristaux cubiques, le résultat de l'équation (1.10) reste une approximation acceptable dans le cas où  $K_2 = \text{constante d'anisotropie de deuxième ordre} \ll K = K_1 = \text{constante d'anisotropie de premier ordre}$  [Bro60].

Dans le cas d'un ellipsoïde, le champ démagnétisant conditionne aussi le retournement de l'aimantation au même titre que l'anisotropie [Bro60]

$$H_c \approx \frac{2K_{an}}{J_s} + (N_b - N_a) \frac{J_s}{\mu_0} \quad (1.12)$$

### 1.3.4 Cas des interactions magnétiques

Le modèle précédent de *Stoner-Wohlfarth* examinant le cas de particules qui n'interagissent pas correspond à une bonne description d'une poudre dont l'anisotropie cristalline domine parfaitement la densité d'énergie magnétostatique interne maximale  $1/2 \mu_0 M_s^2$ , pour un ellipsoïde infini ( $N_b = 1/2$  et  $N_a = 0$ ). Dans le cas où l'effet de forme est prépondérant, les interactions entre les différentes particules jouent un rôle significatif dans le comportement de l'aimantation. Un modèle simple et plus complet développé par *Brown* [Bro60] corrige le modèle de *Stoner-Wohlfarth* en introduisant la densité d'énergie

d'interaction magnétostatique entre deux particules identiques distancées de  $r$  et dont les axes coïncident. La minimisation de l'énergie libre totale conduit à un champ coercitif

$$H_c \approx \left[ \frac{2K_{an}}{\mu_0 M_s} + \frac{1}{4\pi} \frac{M_s \vartheta}{r^3} \right] \quad (1.13)$$

où  $\vartheta$  étant le volume d'une particule.

*Néel* [Née47] a mené des calculs pour l'estimation du champ coercitif dans une assemblée de particules de symétrie cristallographique cubique et orientées aléatoirement

$$H_c \approx 0.64 \frac{K_{an}}{J_s} \quad (1.14)$$

Alors que pour une symétrie uniaxiale<sup>5</sup> et une direction de l'aimantation aléatoire par rapport à l'axe de facile aimantation, le modèle de *Stoner-Wohlfarth* aboutit à

$$H_c \approx 0.96 \frac{K_{an}}{J_s} \quad (1.15)$$

## 1.4 Aimantation spontanée non-uniforme

### 1.4.1 Formes d'énergie dans les particules non-uniformément aimantées : « *Micromagnétisme* »

*Brown* [Bro63] et *Aharoni* [Aha66] ont bien démontré analytiquement que l'état d'aimantation uniforme dans les particules sphéroïdales fines devient rapidement instable par le développement d'une aimantation non-uniforme couramment appelée le « *flambage de l'aimantation* » ou « *magnetization curling* ». Ceci exige une taille de particule supérieure à une certaine taille critique – ce dernier point est discuté dans la section suivante. Dans cette configuration d'aimantation non-uniforme, la présence d'énergie d'échange est imminente et de ce fait il faut récrire la densité d'énergie libre totale sous sa forme la plus générale en tenant compte de cette nouvelle composante

$$U_{tot} = A \underbrace{\int [|\nabla\alpha|^2 + |\nabla\beta|^2 + |\nabla\gamma|^2]}_{E_{ex}} + \underbrace{K_{an}(\alpha^2 + \beta^2)}_{E_{an}} - \underbrace{\frac{1}{2}\mu_0 M_s \vec{m} H_{dem}^{\vec{}}}_{E_{man}} - \underbrace{\mu_0 M_s \vec{m} \vec{H}_0}_{E_0} \quad (1.16)$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  représentent les composantes du vecteur d'aimantation réduit  $\vec{m} = \vec{M} / M_s$  par rapport à l'axe de la particule.  $E_{ex}$  étant l'énergie d'échange,  $E_{an}$  l'énergie d'anisotropie magnétocristalline,  $E_0$  l'énergie du champ extérieur « *Zeeman* » et  $E_{man}$  l'énergie magnétostatique démagnétisant.  $H_{dem}$  est le champ démagnétisant dû à la création des

<sup>5</sup>Comme par exemple une symétrie cristallographique hexagonale.

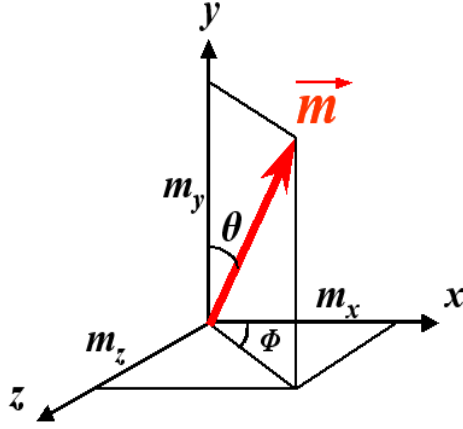


Fig. 1.2 – Composantes  $m_x$ ,  $m_y$ , et  $m_z$  de l'aimantation réduite  $\vec{m}$  et définition de l'angle polaire  $\theta$  et azimutal  $\phi$  pour les coordonnées cylindriques.

pôles par l'aimantation.

La densité d'énergie d'échange peut être explicitée, en introduisant les coordonnées cylindriques  $(\vec{e}_\rho, \vec{e}_\phi, \vec{e}_z)$  (fig. 1.2), comme suit<sup>6</sup>

$$E_{ex} = A (\nabla \vec{m})^2 = A \left[ |\nabla m_\rho|^2 + |\nabla m_\phi|^2 + |\nabla m_z|^2 \right] \quad (1.17)$$

Compte tenu de la projection du vecteur aimantation dans le plan  $(\vec{e}_\phi, \vec{e}_z)$  particulièrement pour une aimantation circulaire  $(m_\rho)$ ,  $\vec{m} = \cos\theta \vec{e}_z + \sin\theta \vec{e}_\phi$  (fig. 1.2), on peut écrire

$$A \left[ \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{m_\phi^2}{\rho^2} \right) + \left( \frac{\partial m_z}{\partial \rho} \right)^2 \right] \quad (1.18)$$

Si on intercale la variable  $\theta$  on obtient

$$E_{ex} = A \left[ \left( \frac{d\theta}{d\rho} \right)^2 + \frac{\sin^2 \theta}{\rho^2} \right] \quad (1.19)$$

<sup>6</sup>En coordonnées cylindriques  $(\nabla \vec{m})^2$  s'explicite  
 $(\nabla \vec{m})^2 = \left( \frac{\partial m_\rho}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\rho}{\partial \phi} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\rho}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial \rho} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial \phi} \right)^2 + \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial z} \right)^2 +$   
 $\frac{1}{\rho^2} \left[ \left( \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial \rho} \right)^2 - m_\phi \right)^2 + \left( \left( \frac{\partial m_\phi}{\partial \phi} \right)^2 - m_\rho \right)^2 + \left( \frac{\partial m_z}{\partial \phi} \right)^2 \right]$

### 1.4.2 Équation de « *Brown* » simplifiée

Dans l'hypothèse d'une anisotropie magnétocristalline uniaxiale, on peut écrire  $E_{an} = K_{an} \sin^2 \theta$ . La substitution de l'équation (1.19) dans (1.16) permet d'écrire l'équation de *Brown* réduite [Bro63]. On pourrait par exemple l'écrire sous sa forme intégrale pour une géométrie simple tel qu'un cylindre d'axe de révolution ( $z$ ), de hauteur  $h_z$  et de diamètre  $D$

$$E_{tot} = E_{ex} + E_{an} = \int_0^{\frac{D}{2}} 2\pi h_z \left[ \left( \frac{d\theta}{d\rho} \right)^2 + \frac{\sin^2 \theta}{\rho^2} + K \sin^2 \theta \right] \rho d\rho \quad (1.20)$$

Une étude analytique détaillée sera consacrée à la minimisation de cette équation dans le chapitre 3. Son applicabilité pour des particules sphéroïdales en utilisant un calcul variationnel sera aussi discutée.

### 1.4.3 Longueurs caractéristiques et effectives

Comme on vient de le constater, varier l'orientation de l'aimantation sur des distances plus courtes que la longueur d'échange devient très rapidement défavorable à l'échange. On préfère définir des longueurs caractéristiques qui vont être très utiles dans les calculs micromagnétiques. Tout d'abord on va introduire la « longueur d'échange »  $l_{ex} = \sqrt{2A/(H_{dem}J_s)}$  quantifiant l'échange par rapport à la densité d'énergie magnétostatique due au champ démagnétisant  $H_{dem}$ . Ce dernier vérifiant la relation

$$\text{div } \vec{H}_{dem} = -\text{div}(\vec{J}/\mu_0) \quad (1.21)$$

son calcul mène souvent à des développements pénibles et longs. Néanmoins, deux situations peuvent être abordées pour lesquelles le calcul n'est pas difficile

- \* **Cas d'un plan infini** dans lequel l'aimantation ne dépend que de la coordonnée suivant l'axe perpendiculaire au plan.

Le module du champ démagnétisant après intégration de l'équation (1.21) donne  $|\vec{H}_{dem}| = -(J_s/\mu_0)$  et la longueur d'échange s'écrit alors :

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2\mu_0 A}{J_s^2}} \quad (1.22)$$

- \* **Cas d'un ellipsoïde** uniformément aimanté (ce qui se rapproche le plus des particules magnétiques étudiées dans ce travail). Dans ce cas, l'aimantation est orientée dans le sens du grand axe  $\mathbf{b}$  de l'ellipsoïde :

Le champ démagnétisant peut être mis sous la forme  $\vec{H}_{dem} = -\mathbf{N}\vec{J}/\mu_0$ , où  $\mathbf{N}$  est un tenseur symétrique diagonal fonction des trois facteurs démagnétisants ( $N_a, N_b, N_c$  vérifiant  $N_a + N_b + N_c = 1$ ). Il existe une expression analytique pour  $N_b$  en fonction de l'excentricité  $\gamma = b/a$  sachant que par symétrie on a aussi  $N_c = N_a = (1 - N_b)/2$  [Hub98]. On se contente dans ce travail de donner l'expression estimée pour un ellipsoïde proche d'une sphère – utile pour la suite chapitre 3 – [Os41]

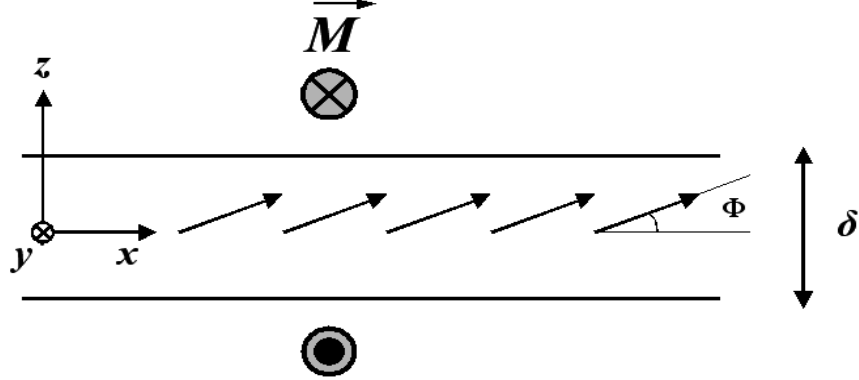


Fig. 1.3 – Géométrie unidirectionnelle d'une paroi Bloch, la direction facile aimantation est suivant  $\vec{y}$ .

$$N_b = \frac{1}{3} \left( \frac{9}{5} - \frac{4\gamma}{5} \right) \quad (1.23)$$

et la longueur d'échange appelé aussi dans ce cas longueur d'échange *effective* s'écrit

$$l_{ex}^* = \sqrt{\frac{2\mu_0 A}{N_b J_s^2}} \quad (1.24)$$

Il existe par ailleurs une longueur caractéristique du micromagnétisme permettant d'évaluer l'épaisseur d'une paroi de Bloch – rotation de l'aimantation en dehors du plan lors de son retournement entre deux domaines à  $180^\circ$  (fig. 1.3). En effet, pour une géométrie unidimensionnelle où l'aimantation ne varie qu'en fonction de  $z$  (fig. 1.3), l'équation 1.17 réécrite dans les coordonnées cartésiennes donne

$$E_{ex} = A \left[ \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \sin^2 \theta \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right] \quad (1.25)$$

Pour un champ extérieur nul et sachant que le champ démagnétisant est aussi nul, puisque l'aimantation tourne perpendiculairement au plan de la paroi de Bloch ( $\phi = \mathbf{0}$ ), on peut minimiser l'énergie libre totale dans la paroi en considérant une anisotropie uniaxiale suivant  $\vec{y}$ ,  $E_{an} = K_{an} \sin^2 \theta$  – l'aimantation dans les domaines pointe bien évidemment dans cette direction –

$$(E_{tot})_{min} = \left[ A \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 + K_{an} \sin^2 \theta \right]_{min} \implies \frac{d\theta}{dz} = \frac{\sin \theta}{l_w} \quad (1.26)$$

avec  $l_w = \sqrt{A/K_{an}}$  et en prenant comme conditions aux limites  $z = \pm\infty$ ,  $d\theta/dz = 0$  et  $\cos \theta = 0$ . En intégrant l'équation (1.26) sachant que  $z = 0$  pour  $\theta = 0$  on obtient

$$\theta(z) = \pm 2 \arctan \left\{ \exp \left[ \frac{z}{l_w} \right] \right\} \quad (1.27)$$

Les composantes du vecteur aimantation dans la paroi s'écrivent alors

$$\begin{cases} m_x = \sin \theta(z) = \pm \frac{1}{\cosh \left[ \frac{z}{l_w} \right]} \\ m_y = \cos \theta(z) = \pm \tanh \left[ \frac{z}{l_w} \right] \\ m_z = 0 \end{cases} \quad (1.28)$$

La solution est affectée d'un signe  $-$  ou  $+$  selon que le retournement dans la paroi se fait dans le sens positif conventionnel pour les angles ou inversement. L'épaisseur de la paroi de Bloch  $\delta$  peut être ainsi évaluée à partir des représentations graphiques  $m_x = f(z)$  et  $m_y = f(z)$  (fig. 1.4)

$$\delta = \pi \left[ \frac{d\theta}{dz}(z=0) \right] = \pi \sqrt{\frac{A}{K_{an}}} = \pi l_w \quad (1.29)$$

Finalement la contribution de l'énergie d'échange et de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline va se trouver sous forme d'une énergie de paroi  $\sigma_p$  qu'on peut calculer toujours dans une géométrie plane infinie (fig. 1.3)

$$\sigma_p = \int_{-\infty}^{+\infty} (E_{ex} + E_{an}) dz = \int_{\pi}^0 \left[ A \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^2 + K_{an} \sin^2 \theta \right] \left( \frac{d\theta}{dz} \right)^{-1} d\theta \quad (1.30)$$

En utilisant la condition d'équilibre de l'équation (1.26), on obtient après intégration

$$\sigma_p = \frac{2A}{l_w} + 2K_{an}l_w = 4\sqrt{AK_{an}} \quad (1.31)$$

Les énergies  $E_{ex}$  et  $E_{an}$  contribuent donc à part égales dans l'énergie de paroi  $\sigma_p$ .

#### 1.4.3.1 Facteur de *qualité* ou de *dureté* « $\kappa$ »

Un paramètre de comparaison entre l'énergie magnétostatique et l'anisotropie magnétocristalline est généralement introduit puisque que ces deux formes d'énergie rentrent en compétition dans la particule et sont à l'origine de la disparition d'une aimantation uniforme par la création de domaines. Ce paramètre est noté  $\kappa$  est communément appelé « *facteur de dureté* » ou « *facteur de qualité* ».

$$\kappa = \frac{2\mu_0 K_{an}}{J_s^2} = \left( \frac{l_{ex}}{l_w} \right)^2 \quad (1.32)$$

- $\kappa \geq 1/3$  le matériau est considéré dur.
- $\kappa \ll 1$  le matériau est considéré doux.



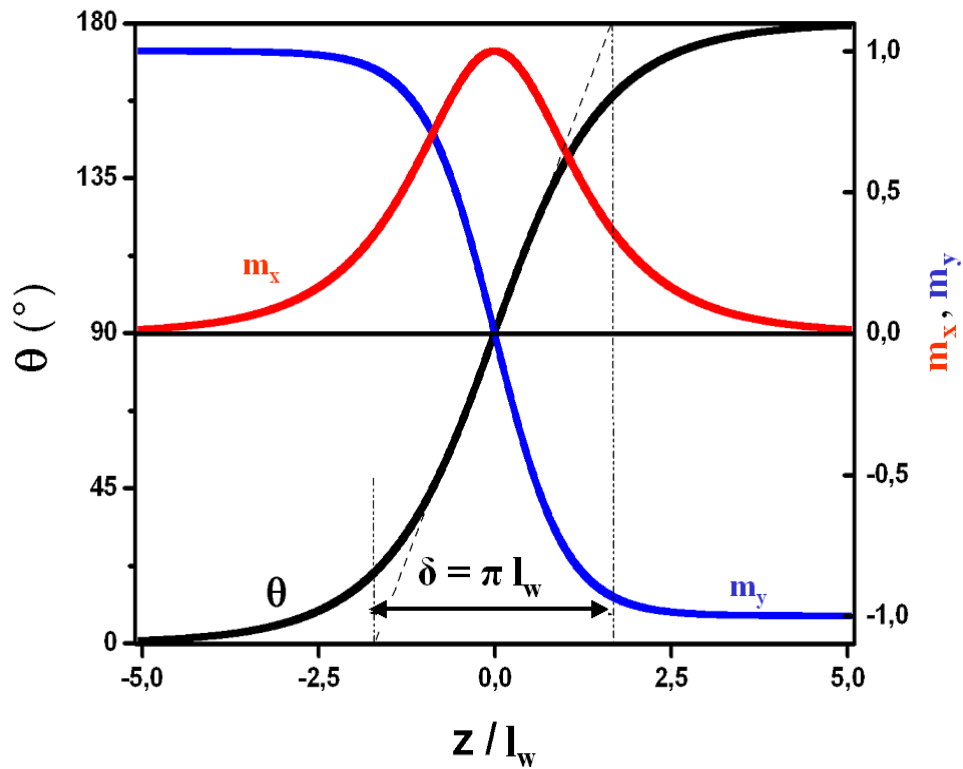


Fig. 1.4 – Distribution de l'aimantation  $\vec{m}(m_x, m_y, m_z)$  le long d'une paroi de Bloch pour un système  $Fe_{30}Ni_{70}$  ( $l_w \approx 120$  nm).  $m_x$  et  $m_y$  représentent les composantes de l'aimantation suivant  $x$  et  $y$  respectivement.  $z$  étant la coordonnée perpendiculaire à la paroi donc  $m_z = 0$ . L'épaisseur de la paroi  $\delta = \pi l_w$  est déterminée à partir de la tangente à l'origine de la courbe  $\theta = f(z)$  où la largeur intégrale de la courbe  $m_x = f(z)$ .

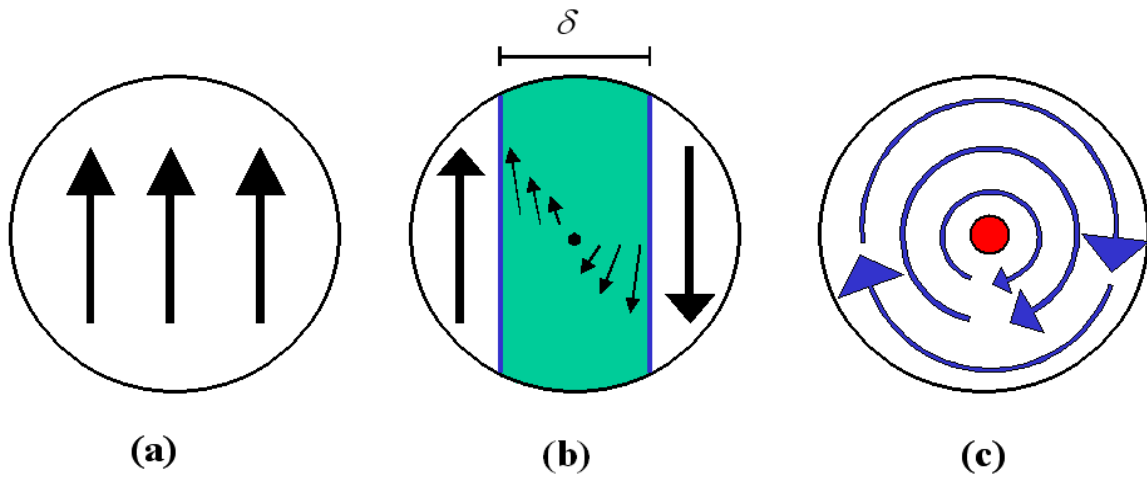


Fig. 1.5 – Configurations magnétiques énergétiquement favorables (a) aimantation uniforme; (b) structure en domaines à  $180^\circ$ ; (c) structure circulaire type « vortex », le centre correspond à l'aimantation hors du plan.

## 1.5 Configuration magnétique de particules fines

La combinaison des différentes formes d'énergie évoquées dans le paragraphe précédent contribue à l'effet suivant : les forces magnétiques font varier la direction de l'aimantation spontanée, l'énergie d'anisotropie fait que cette direction s'oriente vers les directions cristallographiques. Dans un cristal cubique, type fer, ce sont les six axes quaternaires type  $([\pm 100], [0 \pm 10], [00 \pm 1])^7$  qui sont les directions de facile aimantation [Fow57]. En se déplaçant dans un objet magnétique, le long d'un chemin rectiligne, on trouvera probablement que la direction de l'aimantation spontanée reste constante et très proche de la direction  $[010]$  pendant une distance considérable, puis varie rapidement en passant par des directions non favorables, puis à nouveau presque uniforme et très proche de la direction  $[001]$ . Ce passage par cette région de transition ou *paroi* dans laquelle l'aimantation pointe dans des directions non favorables est généralement décrit par une densité surfacique d'énergie de paroi  $\sigma_p$  et une épaisseur de paroi  $\delta$  théoriquement obtenues par un calcul de minimisation de l'énergie totale intrinsèque à l'objet magnétique.

### 1.5.1 Monodomaine

La structure de paroi ne peut pas se développer dans les particules suffisamment petites faute de place. Si les dimensions d'une particule sont de même ordre de grandeur que l'épaisseur d'une paroi inter-domaine, physiquement on ne peut pas observer de domaines dans la particule. Dans ce cas la direction de l'aimantation est uniforme (fig. 1.5-a) et la configuration est communément appelée *monodomaine*. On ne peut pas désaimanter une telle particule; elle est toujours aimantée à saturation dans la direction de facile aimantation.  $M_s$  est une caractéristique de la substance ne dépendant que de la température. Seule la direction de l'aimantation peut changer lorsqu'on applique un

<sup>7</sup>Pour le nickel, ce sont les quatre axes ternaires type  $[111], [1\bar{1}1], [11\bar{1}]$  et  $[1\bar{1}\bar{1}]$  qui sont les directions de facile aimantation. Si la paroi est dans le plan  $(110)$ , l'aimantation est orientée suivant  $[111]$ .

champ. Bien évidemment l'énergie présente dans cette configuration est purement de nature magnétostatique « *démagnétisante* ».

$$E_{man} = N_b \frac{J_s^2}{\mu_0} \quad (1.33)$$

Le facteur démagnétisant de forme est égal à  $N_a = N_b = N_c = 1/3$  pour une sphère parfaite.

### 1.5.2 Bidomaine

Dans cette configuration, l'intérieur de la particule est divisé en deux domaines dans lesquels l'aimantation pointe dans la direction de facile aimantation (fig. 1.5-b). Les domaines sont séparés par une paroi d'épaisseur  $\delta$  dans laquelle l'aimantation change graduellement d'une direction à son opposée. Par exemple, la rotation de l'aimantation peut se faire en dehors du plan de la figure 1.5-b, il s'agit d'une « *paroi de Bloch* ». Dans la configuration considérée, l'épaisseur de paroi représente un paramètre essentiel dans la description de la structure magnétique, il est contrôlé par le principe de la minimisation de l'énergie libre totale de l'objet magnétique. Dans la paroi, l'énergie d'échange et d'anisotropie se concentrent conjointement. L'énergie d'échange est proportionnelle à  $(\nabla \mathbf{m})^2$  (eq.1.17). Si on considère que le moment varie d'un facteur de l'ordre de 1 sur une épaisseur équivalente à  $\delta/2$ , on peut écrire que la variation  $((\nabla \mathbf{m})^2 \approx 8/\delta^2)$ <sup>8</sup>. Si on suppose que la paroi s'étale sur une fraction  $\approx \delta/(D/2)$  du volume total d'une particule sphérique de diamètre  $D$ , la densité d'énergie d'échange **conservée dans une paroi** par unité de volume peut être écrite

$$E_{ex} \approx A (\nabla \mathbf{m})^2 \left( \frac{\delta}{D/2} \right) = \frac{16A}{\delta D} \quad (1.34)$$

$A$  étant la constante d'échange ( $10^{-11} J/m$ ). Si on suppose par ailleurs, une anisotropie uniaxiale de la forme  $E_{an} = K_{an} \sin^2 \theta$  avec une moyenne sur toutes les directions de l'espace  $\langle f_{an} \rangle = K_{an}/2$  ce qui donne la densité d'énergie magnétocristalline moyenne emmagasinée dans une paroi

$$E_{an} = \left( \frac{K_{an}}{2} \right) \left( \frac{\delta}{D/2} \right) \quad (1.35)$$

Bien qu'un champ démagnétisant persiste dans l'espace entourant les deux domaines à  $180^\circ$ , on peut tout de même négliger la contribution magnétostatique ( $E_{an} \approx 0$ ) par rapport aux autres formes d'énergies dans la paroi. Par conséquent, la densité d'énergie totale emmagasinée dans une particule multidomaine s'estime à

$$E_{an} = E_{an} + E_{ex} = \left( \frac{K_{an}}{2} \right) \left( \frac{2\delta}{D} \right) + A (\nabla \mathbf{m})^2 \left( \frac{\delta}{D/2} \right) \approx \frac{16A}{\delta D} \quad (1.36)$$

<sup>8</sup>où  $(\nabla \mathbf{m})^2 = |\nabla_x|^2 + |\nabla_y|^2 + |\nabla_z|^2$  calculée dans le volume de la paroi ( $|\nabla_z| = 0$ ), on obtient  $(\nabla \mathbf{m})^2 = (1/(\delta/2))^2 + (1/(\delta/2))^2 = 8/\delta^2$ .

### 1.5.3 Circulaire « *Curling-Vortex* »

La configuration circulaire (voir fig. 1.5-c) ou structure tourbillonnaire « *vortex* » est observée quand les effets de l'échange et de l'anisotropie s'étalent sur toute la particule. La répartition de l'aimantation se décompose distinctement sur deux régions; une aimantation dans le pan équatorial « *partie circulaire* » et une région de la particule où l'aimantation sort progressivement du plan jusqu'à y être normale « *coeur du vortex* ». De point de vue énergétique, plus la taille du coeur du vortex est importante, plus la contribution de l'énergie démagnétisante est importante et celle de l'énergie d'échange sera faible. Une première description de la structure *vortex* peut être proche de ce qu'on pourrait éventuellement observer dans la configuration multidomaine (fig. 1.5-b) quand  $\delta \approx D_{particule}$ . Cette approche permet de déterminer approximativement le diamètre critique de transition *vortex*  $\Rightarrow$  multidomaine [Ber98]. Par contre, la condition sine qua non ( $\delta \approx D_{particule}$ ) limite l'approche puisque d'un côté on est incapable de définir la taille critique pour laquelle la particule est monodomaine, mais surtout il est difficile de voir apparaître des configurations circulaires si  $\delta > D_{particule}$ . Ce point va être traité sur son aspect théorique plus en détail dans le chapitre 3.

Pour une configuration circulaire et dans le cas d'une particule sphéroïdale, le champ coercitif est estimée à [Ber98]

$$H_c = \frac{2K_{an}}{J_s} - \frac{N_b J_s}{\mu_0} + \frac{4l_{ex}^2 \nu_{11}^2 J_s}{D^2 \mu_0} \quad (1.37)$$

$\nu_{11} \approx 2.0816$  étant la première racine de la fonction de *Bessel* sphérique de premier ordre [Bro60].

## 1.6 Tailles critiques et Diagramme de phase

Dans le cas de particules « monodomaines », il faut comparer les énergies libres d'une distribution d'aimantation uniforme et d'une distribution d'aimantation non uniforme afin de déterminer théoriquement la taille critique pour qu'une particule puisse contenir un domaine. Pour connaître la limite pour laquelle la configuration *monodomaine* n'est plus énergétiquement favorable, nous allons faire un bilan des différentes formes d'énergies existant dans une particule à faible constante d'anisotropie magnétocristalline et procéder ensuite à une minimisation de l'énergie totale [Her63]. Le choix d'une faible anisotropie cristalline est justifié avec le type de système magnétique étudié dans ce travail.

Une description tridimensionnelle considérant l'échange entre spins adjacents dans une particule (fig. 1.6-a) nous permet de calculer la densité d'énergie d'échange. Si on considère que les spins tournent de  $2\pi$  sur un rayon de  $\rho$  à l'intérieur de la particule, cette densité peut s'écrire sous la forme

$$f_{ex} = A \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 = A \left( \frac{2\pi}{2\pi\rho} \right)^2 = \frac{A}{\rho^2} \quad (1.38)$$

La densité d'énergie d'échange peut être intégrée sur le volume d'une sphère de diamètre  $D$  en la subdivisant en anneaux d'épaisseur élémentaire de rayon  $\rho$  et de hauteur  $l =$

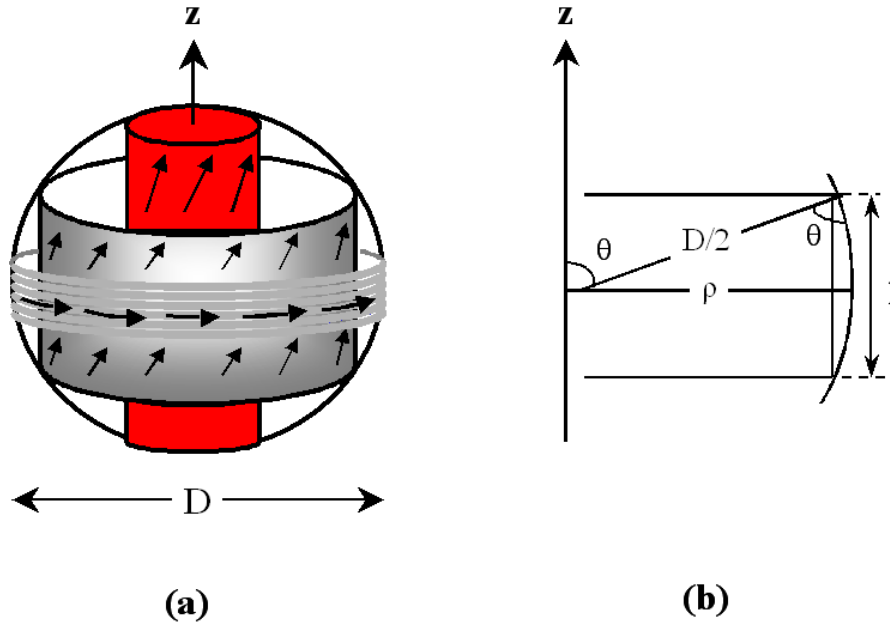


Fig. 1.6 – (a) Illustration schématique des orientations des moments magnétiques dans une particule sphérique où ne règne que l'échange; (b) Coupe d'un cylindre élémentaire de rayon  $\rho$  et de longueur  $l$  à l'intérieur de la sphère.

$2\sqrt{(D^2/4 - \rho^2)}$ . En effet, dans chaque anneau, les spins ont la même projection sur l'axe de symétrie en coordonnées cylindriques (fig. 1.6-b). La sommation de l'énergie d'échange totale sur le volume de la sphère donne

$$E_{ex} = \int_{\text{Sphère}} f_{ex}(\rho) l d\rho d\varphi = 4\pi \int_0^{D/2} \frac{\sqrt{D^2/4 - \rho^2}}{\rho} d\rho \quad (1.39)$$

L'intégrale peut être calculée en écartant une zone de singularité de rayon  $d_{cœur}$  dans les conditions aux limites. Dans ce cylindre de rayon  $d_{cœur}$ , les spins sont colinéaires à l'axe de symétrie. On peut écrire la moyenne de l'énergie d'échange dans une sphère de diamètre  $D$  comme étant

$$E_{ex} = \frac{12A}{D^2} \left[ \ln \left( \frac{2D}{d_{cœur}} \right) - 1 \right] \quad (1.40)$$

Le diamètre  $d_{cœur}$ , qui pour le moment ne possède qu'une signification mathématique, est généralement fixé à la dimension la plus petite possible, en l'occurrence le paramètre de maille ( $\approx 3\text{Å}$ ). D'un autre côté, l'énergie magnétostatique pour une sphère uniformément aimantée vaut  $\frac{N_z}{\mu_0} J_s^2$ , où  $N_z$  est le coefficient démagnétisant de la particule le long de l'axe de symétrie coïncidant avec l'axe  $\vec{z}$ . Cette énergie est minimisée par la circulation des spins sur la périphérie de la sphère –parallèlement à la surface. Lorsque le coût en énergie d'échange devient équivalent à celui de l'énergie magnétostatique, la particule sort de sa

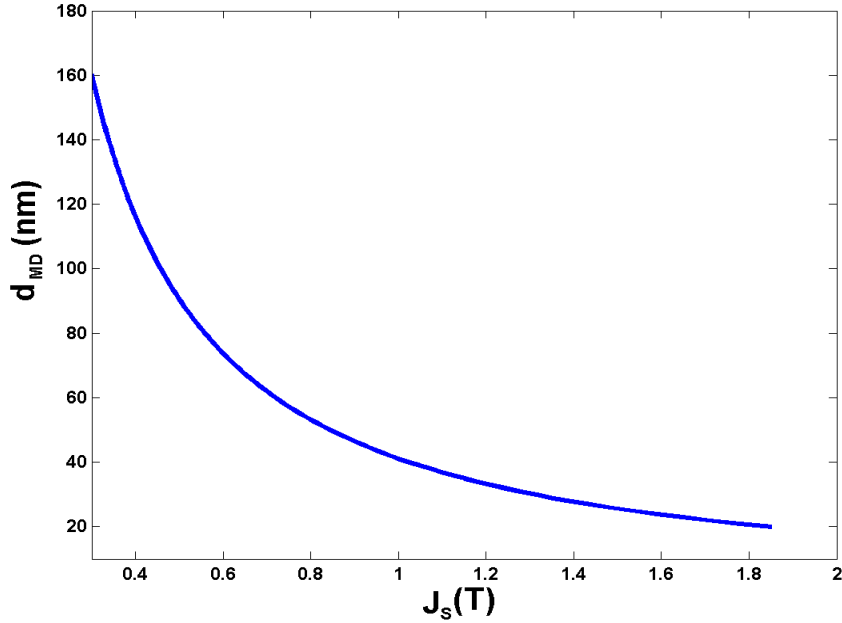


Fig. 1.7 – Diamètre critique de la configuration monodomaine pour des particules parfaitement sphériques ( $N_z = 1/3$ ) déterminé à l'aide de l'équation (1.40).

configuration magnétique uniforme « monodomaine » pour tendre vers une configuration circulaire (fig. 1.6-a). La taille critique  $d_{MD}$  est ainsi obtenue

$$d_{MD} = \sqrt{\frac{3\mu_0 A}{N_z J_s^2} \left[ \ln \left( \frac{2d_{MD}}{d_{cœur}} \right) - 1 \right]} \quad (1.41)$$

La taille critique présente la forme d'une longueur d'échange – rapport entre l'énergie d'échange et l'énergie magnétostatique – corrigée par l'existence de la région de singularité le long de l'axe de symétrie. L'équation (1.40) est résolue numériquement en représentant  $d_{MD}$  en fonction de  $J_s^2$  comme le montre la figure (fig. 1.7-a).

Une description plus classique introduite par *Bertotti* [Ber98] examine l'état énergétique favorable à l'inclusion d'une paroi à l'intérieur d'une particule. Dans le cas de particules douces (faible  $K_{an}$ ), le facteur  $\kappa < 0.1$ ,  $\kappa = 0.036$  pour le nickel [Ber98]. Pour estimer la taille critique pour laquelle l'état *monodomaine* devient favorable au détriment du *multidomaine*, il faut se mettre dans la situation limite où  $\delta \approx D$ . Dans ce dernier cas, l'énergie totale s'écrit en fonction des termes d'échange  $E_{ex}$ , d'anisotropie  $E_{an}$  et magnétostatique  $E_{man}$  comme suit :

$$E_{tot} = E_{ex} + E_{an} + E_{man} \cong \left( \frac{8l_{ex}^2}{D^2} + \frac{\kappa}{2} \right) \frac{J_s^2}{\mu_0} \quad (1.42)$$

identifiée à l'énergie totale existante dans une particule *monodomaine* (eq.1.33), l'égalité nous permet d'extraire la taille limite de la transition *multidomaine*  $\Rightarrow$  *monodomaine*

$$d_{MD} = \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{1 - 3\kappa l_{ex}}} \quad (1.43)$$

Il est clair que dans l'équation 1.43, si  $\kappa = 1/3$ ,  $d_{MD} \rightarrow \infty$ . cette divergence indique que l'énergie d'anisotropie devient tellement importante que la structure *vortex* demande une énergie colossale pour exister, quelque soit la taille de la particule. Cette valeur particulière de  $\kappa$  apparaît donc comme une limite entre les facteurs de dureté des matériaux durs (forte anisotropie) et doux (faible anisotropie).

Une manière de rendre compte de toutes les configurations magnétiques susceptibles d'être présentes en fonction de l'énergie emmagasinée dans la particule est la construction d'un *diagramme de phase*. Comme on peut le constater sur la figure 1.8, quand le corps de la particule est suffisamment petit, l'aimantation uniforme coïncide définitivement avec l'énergie la plus basse. La configuration *multidomaine* est favorable pour les diamètres les plus importants. Par ailleurs, la configuration circulaire *vortex* se présente comme un état énergétique intermédiaire difficile à dissocier de l'état *multidomaine*. En effet, dans les deux cas, l'énergie magnétostatique a été négligée et l'augmentation de la taille des particules ainsi que l'effet de forme risque de faire apparaître des configurations énergétiques plus complexes. Une analyse quantitative plus rigoureuse sera consacrée dans le chapitre 3 à l'état *vortex* intermédiaire entre l'état *monodomaine* et *bidomaine*.

*Brown* dans son théorème fondamental sur la théorie des particules ferromagnétiques fines [Bro60] a démontré l'existence d'une taille critique inférieure pour laquelle la rotation de l'aimantation pour une configuration *monodomaine* se fait à l'unisson et non pas par flambage circulaire « *magnetization curling* ». En effet, il a suffi de démontrer analytiquement que l'énergie magnétostatique  $E_{man}$  dans une particule sphérique *monodomaine* – possédant une anisotropie magnétocristalline uniaxiale – reste inférieure à la somme de toutes les autres formes d'énergies ( $E_{man}$ ,  $E_{an}$  et  $E_{ex}$ ) jusqu'à une limite inférieure de diamètre de particule  $d_{c0}$

$$d_{c0} = \sqrt{24\mu_0 A} \left( \frac{\nu_{11}}{J_s} \right) = 2\sqrt{3} \nu_{11} l_{ex} \quad (1.44)$$

où  $\nu_{11} \approx 2.0816$  étant la première racine de la fonction de *Bessel* sphérique de premier ordre et  $l_{ex} = \sqrt{2\mu_0 A / J_s^2}$ , la longueur d'échange introduite précédemment. *Brown* a prouvé l'acceptabilité de ce résultat pour des symétries cubiques [Bro60] si on néglige les constantes d'anisotropie d'ordre supérieure. En conclusion on peut écrire

- $\mathbf{d}_{c0} = 7.211 \mathbf{l}_{ex}$  pour un plan infini.
- $\mathbf{d}_{c0} = 4.1632 \mathbf{l}_{ex}^*$  pour une sphère avec  $l_{ex}^* = \sqrt{2\mu_0 A / N J_s^2}$  et  $N = 1/3$ .

*Brown* a estimé parallèlement la taille critique supérieure pour laquelle l'existence d'un flambage de l'aimantation dans une particule sphérique –faible anisotropie– devient plus favorable d'un point de vue énergétique qu'une aimantation uniforme. Ainsi il a supposé une forme analytique spéculative<sup>9</sup> de l'aimantation circulaire dans la particule

<sup>9</sup>Fonction test.

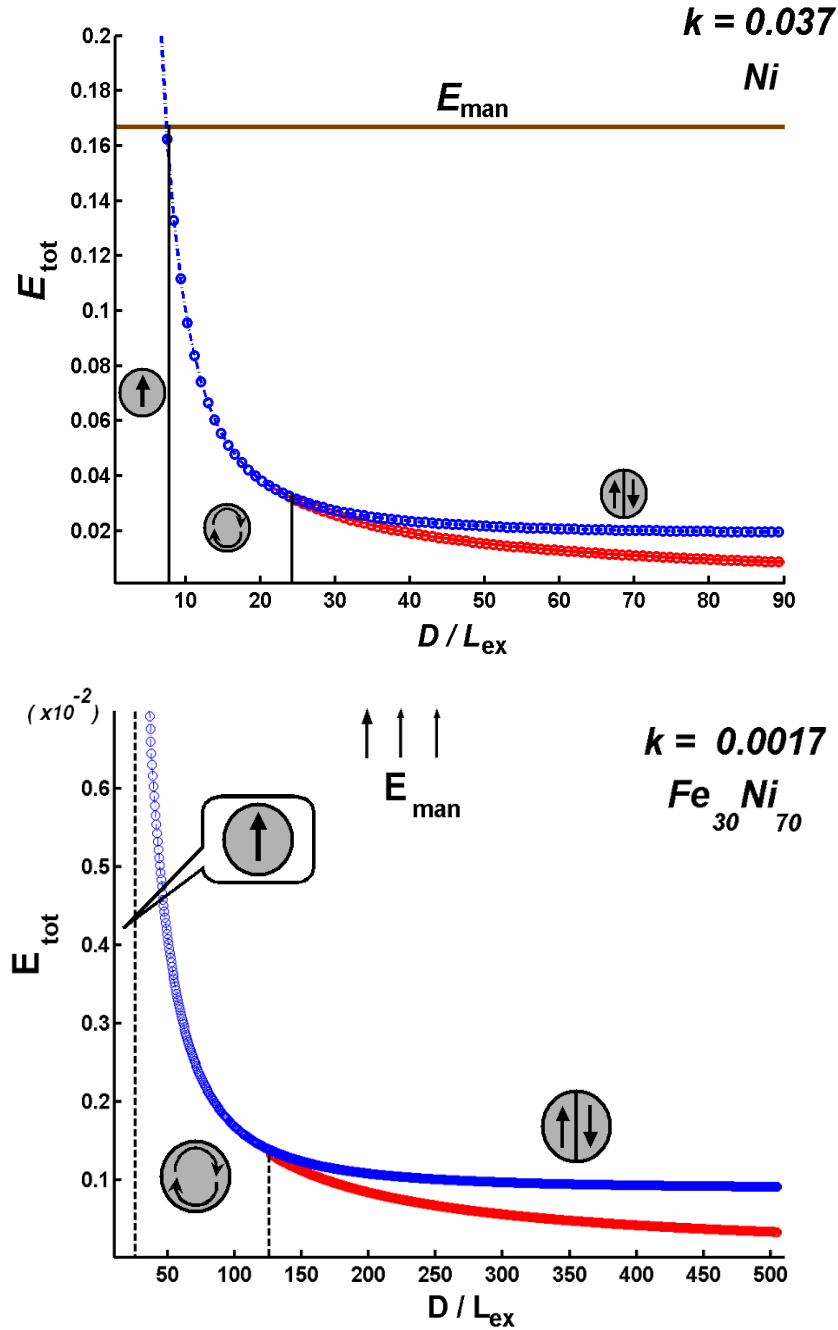


Fig. 1.8 – Diagrammes de phase des configurations magnétiques correspondant aux différents états énergétiques favorables dans une particule sphérique. En haut, le diagramme pour le nickel avec les paramètres  $l_{\text{ex}} = 9.9\text{nm}$ ,  $\kappa = 0.0037$ . En bas, diagramme pour le système  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  ( $l_{\text{ex}} = 5.5\text{nm}$ ,  $\kappa = 0.0017$ ). En rouge, l'énergie libre calculée avec l'équation (1.36) et en bleu avec (1.42).



$$\begin{cases} M_\rho &= 0 \\ M_\phi &= (M_s^2 - M_z^2)^{1/2} \\ M_z &= M_s \left[ 1 - \left( \frac{4\rho^2}{D^2} \right) \right] \end{cases} \quad (1.45)$$

Cette distribution d'aimantation lui a permis d'évaluer analytiquement les énergies ( $E_{man}$ ,  $E_{an}$  et  $E_{ex}$ ) dans la particule. Ainsi la somme de toutes ces énergies comparée à l'énergie de l'état de référence *monodomaine* a aboutit une taille critique supérieur de transition

$$d_{c1} = \frac{9.0584 l_{ex}}{\left(1 - \frac{1050}{187} \frac{\mu_0 K}{J_s^2}\right)} = \frac{1.2562 d_{co}}{\left(1 - \frac{1050}{187} \left(\frac{\mu_0 K}{J_s^2}\right)\right)} \quad (1.46)$$

où encore compte tenu du facteur de dureté  $\kappa = 2\mu_0 K/J_s^2$

$$d_{c1} = \frac{1.2562 d_{co}}{\left(1 - \frac{525}{187} \kappa\right)} \quad (1.47)$$

Le rapport  $d_{c1}/d_{co}$  varie de 1.2562 pour  $\kappa \approx 0$  et tend vers l'infini pour  $\kappa = 187/525 = 0.356$ . Par conséquent l'encadrement  $d_{c0} \leq D \leq d_{c1}$  est justifié physiquement que si  $\kappa \ll 0.356$ , c'est la cas des matériaux doux. Ceci confirme la limite approximative matériaux doux/dur précédemment introduite par l'approche de *Bertotti* ( $\kappa = 1/3$ ).

Quelques tailles critiques ont été calculées pour des systèmes magnétiques classiques tel que le fer, le nickel et  $Fe_{30}Ni_{70}$  intéressant pour notre étude. Les résultats ainsi que les paramètres caractéristiques pour une géométrie plane, sont reportés dans le tableau 1.1.

Longueur (nm, sauf $\kappa$ sans dimension)	$l_{ex}$	$l_{ex}^*$	$l_K^*$	$\kappa$	$D_{c0}$	$D_{c1}$
<b>Fer</b>	2.8	4.8	18	0.026	16.7	22.6
<b>Nickel</b>	9.9	17.1	51	0.037	71.4	100
<b>Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub></b>	5	8.6	120	0.0017	36	91

TAB. 1.1 – Paramètres caractéristiques de quelques matériaux doux  $\kappa \ll 0.356$  .

## 1.7 Grains superparamagnétiques

Pour une particule *monodomaine*, si l'intensité d'un champ extérieur appliqué n'est pas suffisante, on déduit du raisonnement de la section 1.3.2 que l'état d'équilibre initial de la particule ne peut devenir instable. Par ailleurs, la barrière énergétique entre deux états d'équilibre peut devenir suffisamment petite pour que l'agitation thermique puisse provoquer, avec une grande probabilité, une transition spontanée pendant un intervalle de temps de l'ordre de la durée de la mesure. Nous observons alors un phénomène de « *viscosité magnétique* » ; et si la constante de temps (temps de relaxation  $\tau$ ) est beaucoup plus petite que la durée de la mesure, la particule se comporte comme un *atome paramagnétique*. On parle alors de « *relaxation superparamagnétique* » [Bea59]. En d'autre terme, l'aimantation  $\vec{\mathbf{M}}$  va fluctuer autour d'un axe de *facile aimantation* à l'autre sous l'effet de l'agitation thermique uniquement.

L'application d'un champ extérieur sur un ensemble de grains superparamagnétiques donne une susceptibilité  $\chi_{super}$ , « *réponse magnétique* » beaucoup plus importante que pour des grains paramagnétiques. En effet, chaque moment local dans un grain superparamagnétique possède une susceptibilité de  $(n.\chi)$  (où  $n$  est le nombre d'atomes par grain ) contrairement à  $\chi$  pour un grain paramagnétique.

### 1.7.1 Effet de taille ou de volume magnétique

Afin d'évaluer les fluctuations thermiques de  $\vec{\mathbf{M}}$  on peut revenir au modèle uniaxial simplifié de la figure 1.1 pour lequel l'énergie libre a été exprimée dans l'équation 1.10. Pour un volume magnétique  $V$  et un champ extérieur aligné avec l'axe de la particule, on peut écrire

$$E(\theta) = (K_{an} V \sin^2 \theta - \mu_0 M_s V H_0 \cos \theta) \quad (1.48)$$

La figure 1.9 représente les différentes allures que peut prendre l'énergie libre en fonction de l'angle  $\theta$  pour différents rapport  $\psi = H_0/H_{cri} = (H_0 J_s)/(2K_{an})$ . Dans le cas où  $\psi \geq 1$ , traité dans la section 1.3.2, il n'y a qu'un seul puits d'énergie, dans la direction du champ et donc retournement irréversible de l'aimantation vers cette direction. Par contre, si on se met dans l'hypothèse d'une intensité de champ appliqué inférieure au champ d'anisotropie  $\psi < 1$ , l'énergie présente deux puits de potentiel, qui permet la relaxation superparamagnétique par franchissement de la barrière d'énergie.

Le premier calcul du temps de relaxation a été effectué par *Néel* [Née49]. Le temps de relaxation  $\tau$  pour une particule *monodomaine* et isolée, est l'inverse de la probabilité de basculements de  $\vec{\mathbf{M}}$  par unité de temps

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.49)$$

avec  $\tau_0 \approx 10^{-9}-10^{-11}$  s [All02]. L'observation du phénomène de relaxation superparamagnétique dépend du temps caractéristique de la mesure  $\tau_m$

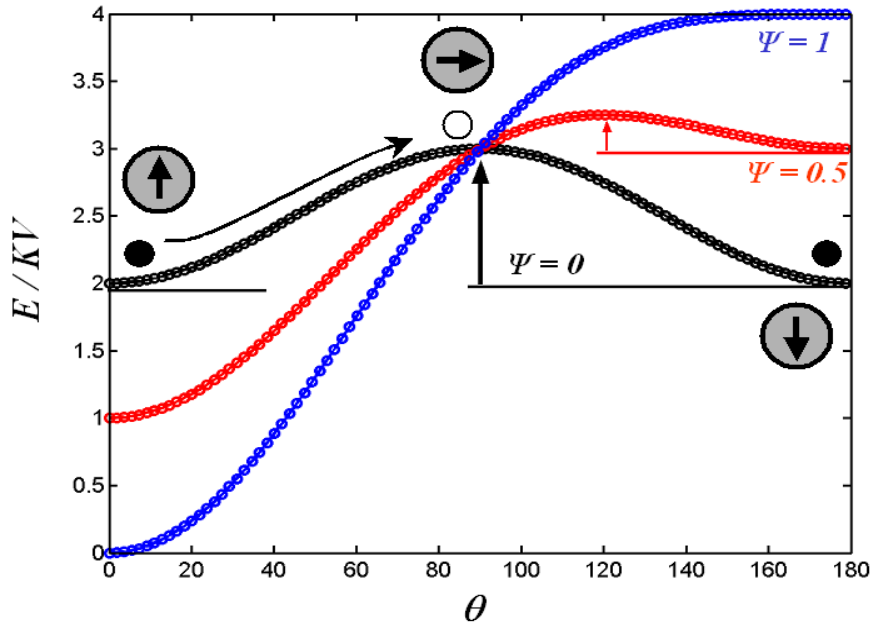


Fig. 1.9 – Illustration de  $E/KV = f(\theta)$  (eq. 1.48). Pour  $0 < \psi < 1$  barrière d'énergie symétrique avec deux états métastables d'où la relaxation de l'aimantation. Pour  $\psi > 1$  la barrière symétrique disparaît.

- Si  $\tau \gg \tau_m$  l'aimantation de la particule se trouve dans un état bloqué.
- Si  $\tau \ll \tau_m$  les moments magnétiques fluctuent aléatoirement dans toutes les directions dans la particule pendant la mesure. Une moyenne sur le temps de l'aimantation globale est nulle, tout se passe comme si le matériau présentait un comportement paramagnétique.

Comme on peut le constater dans l'équation 1.49, le comportement discuté précédemment dépend de la température, à temps de mesure  $\tau_m$  fixé. Une situation forte intéressante pour  $\tau = \tau_m$  permet d'introduire la *température de blocage*  $T_B$ , pour une particule de volume  $V$ .

En champ nul où très faible  $E \approx K_{an} V \sin^2 \theta$  et si de plus  $K_{an} V \ll k_B T$ , on peut écrire

$$T_B = \frac{K_{an} V}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (1.50)$$

La température définit donc une température de transition entre l'état de relaxation superparamagnétique et l'état bloqué qu'on peut qualifier de ferromagnétique.

Si  $\tau_m$  est de l'ordre de  $100s$  et  $\tau_0 \approx 10^{-10} s$  on arrive à une approximation très utilisée dans l'estimation de la température de blocage

$$T_B = \frac{(K_{an} V)}{25k_B} \quad (1.51)$$

### 1.7.2 Taille limite du superparamagnétisme et coercivité

En considérant que l'aimantation bascule une fois toutes les cent secondes, la taille critique pour qu'une particule sphérique ( $V = \pi D^3/6$ ) soit superparamagnétique à une température  $T$  dans les conditions de l'équation 1.51 est donnée par

$$D_S = \left( \frac{150 k_B T}{\pi K_{an}} \right)^{1/3} \quad (1.52)$$

pour le nickel  $D_S \approx 35$  nm et  $Fe_{30}Ni_{70}$   $D_S \approx 65$  nm.

Une distribution de taille de particules entraîne une distribution de temps de relaxation, donc de température de blocage et de taille critique superparamagnétique. Par ailleurs, les effets d'anisotropie de forme qui mènent à une sous-estimation de l'énergie d'anisotropie ainsi que les interactions magnétostatiques inter-particules, dont la contribution a été négligée dans la forme générale de l'énergie libre, rendent l'interprétation du superparamagnétisme difficile dans le cas d'une poudre magnétique.

Plusieurs modèles existent dans la littérature pour rendre compte des interactions dipolaires inter-particules. Par exemple, le modèle introduisant une température de blocage effective de la forme  $T^* = T + T_{dip}$ , où  $T_{dip} = (\alpha J_s^2 / \mu_0^2 k_B n)$  est homogène à une température qui rend compte des interactions dipolaires entre grains avec  $\alpha$  une constante dépendant du matériau de l'ordre de quelques unités et  $n$  le nombre de moments magnétiques par unité de volume [All02].

Comme on vient de le constater, pour un temps de mesure de l'ordre de 100 s, on peut estimer la barrière d'énergie nécessaire pour faire basculer l'aimantation selon son axe *facile aimantation* est de l'ordre  $\approx 25 k_B T$ . Par conséquent, l'équation 1.48 nous permet d'écrire une relation contenant le champ coercitif  $H_c$  nécessaire au basculement de l'aimantation

$$K_{an} V \left( 1 - \frac{J_s H_c}{2 K_{an}} \right)^2 = 25 k_B T \quad (1.53)$$

On peut parfaitement extraire le champ coercitif de l'équation 1.51 en considérant une particule sphérique ( $V = \pi D^3/6$ ), on trouve

$$H_c = \frac{2 K_{an}}{J_s} \left( 1 - \sqrt{\frac{150 k_B T}{\pi K_{an} D^3}} \right) = \frac{2 K_{an}}{J_s} \left[ 1 - \left( \frac{D_S}{D} \right)^{3/2} \right] \quad (1.54)$$

Les relations 1.12, 1.37 et 1.54 permettent de représenter schématiquement l'allure de l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille de la particule, ceci bien évidemment passe par un changement de la configuration magnétique monodomaine  $\implies$  circulaire (fig. 1.10).

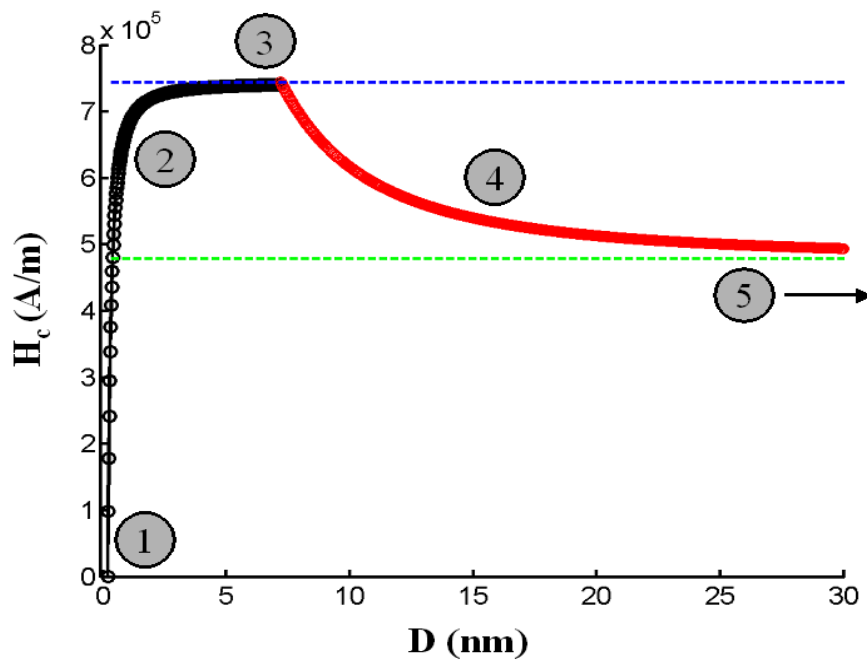


Fig. 1.10 – Comportement qualitatif du champ coercitif en fonction du diamètre d'une particule de fer supposée sphérique, à température ambiante. La région (1) correspond à un régime superparamagnétique, (2) à une région où l'aimantation est soumise à la relaxation thermique (3) le retournement de l'aimantation se fait à l'unisson (uniforme) (4) le retournement est circulaire (flambage de l'aimantation) (5) le retournement s'effectue de façon beaucoup plus complexe avec l'intervention des domaines magnétiques.

## Chapitre 2

# Élaboration et caractérisation de ferrites spinelles

### 2.1 Ferrites de structure spinelle

#### 2.1.1 Rappels sur les ferrites polycristallins

Il existe trois familles de ferrites qui se distinguent en premier lieu par leur structure cristallographique [Leb00].

##### – Les ferrites hexagonaux ou hexaferrites

Ces ferrites ont une structure cristallographique hexagonale. Ce sont des matériaux magnétiquement durs (fort champ coercitif) car ils possèdent une forte anisotropie uniaxiale. Ils sont essentiellement employés pour fabriquer des aimants permanents. Les principaux hexaferrites sont les hexaferrites de baryum ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) et les hexaferrites de strontium ( $SrFe_{12}O_{19}$ ). Par des substitutions appropriées du fer, il est possible d'obtenir des hexaferrites à anisotropie planaire utilisés dans le domaine de l'absorption électromagnétique.

##### – Les ferrites de structure grenat

Ces ferrites ont une structure cristallographique cubique. Leur nom provient du fait qu'ils possèdent la même structure que le grenat  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ . Contrairement aux hexaferrites, ce sont des matériaux doux (faible champ coercitif). Ils sont employés dans la gamme des hyperfréquences et sont la base des dispositifs non-réciproques. Leur formule générale est  $R_3Fe_5O_{12}$  où R est généralement un ion terre rare. Le plus répandu est le grenat d'yttrium (*YIG*).

##### – Les ferrites de structure spinelle

Ces ferrites ont une structure de base cubique à faces centrées. En effet, la caractéristique commune de tous les composés de la famille des ferrites cubiques est la structure cristalline

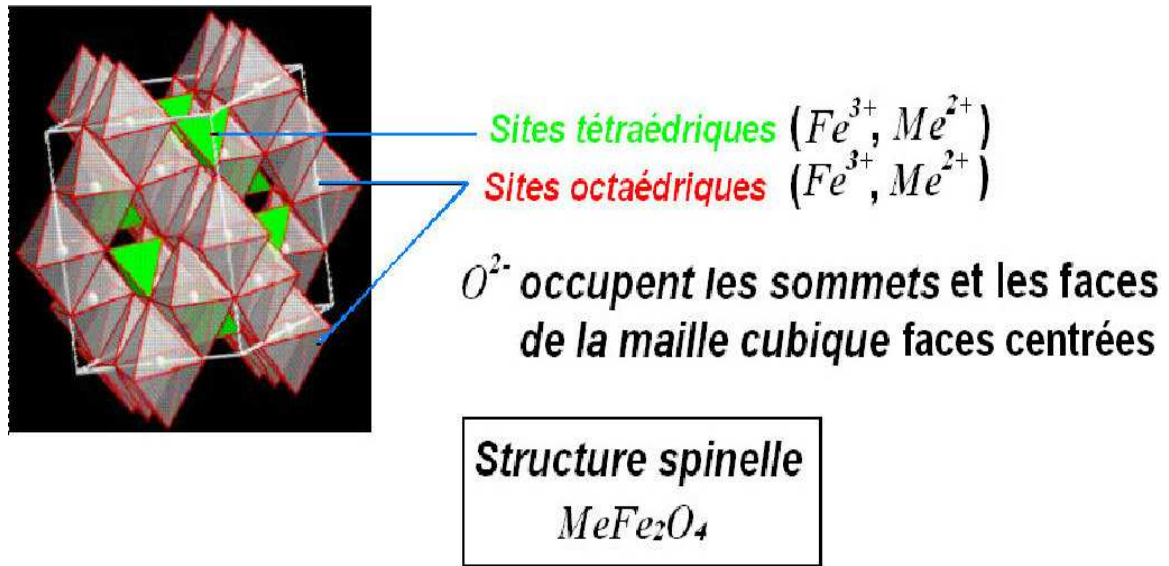
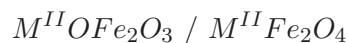


Fig. 2.1 – Maille élémentaire de la structure cristallographique d'un oxyde de fer spinelle ( $MeFe_2O_4$ ).

spinelle  $MgAl_2O_4$ . Comme les grenats, ce sont des matériaux magnétiquement doux. Ils sont employés comme noyau magnétique dans des systèmes dont les fréquences de fonctionnement sont comprises entre 10 kHz et 500 MHz. Les ferrites  $NiZnCu$  sont des ferrites de structures spinelle. Nous allons procéder à un rappel de leurs propriétés physico-chimiques et magnétiques.

### 2.1.2 Propriétés physico-chimiques de la structure spinelle

Ces ferrites proprement dits sont des oxydes mixtes, dont la formule générale s'écrit :



dans laquelle  $M^{II}$  est un métal divalent. De nombreuses substitutions peuvent être faites à partir des ferrites, soit que l'on remplace  $Fe^{3+}$  partiellement ou en totalité par un autre ion trivalent, soit que l'on opère des substitutions plus complexes. Dans tous ces composés, il doit y avoir le même rapport entre le nombre de cations et le nombre d'atomes d'oxygène, qui est égal à 3/4. On peut même remplacer l'oxygène par un autre métalloïde divalent, tel que le soufre, le silicium, le tellure.

Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques (fig. 2.1). Par ailleurs, les ions métalliques peuvent occuper les deux sortes de sites, tétraédriques  $A$  ou octaédriques  $B$ . La valence positive totale des ions, rapporté à quatre atomes d'oxygène, doit naturellement être égale à 8. À condition de respecter ces deux règles et à condition que les diamètres des ions ne soient pas trop différents, toutes les combinaisons, tous les remplacements sont possibles.

Ces composés auront comme formule  $M_{n_1}^{\nu_1}Fe_{n_2}^{\nu_2}O_4$

où  $n_1 + n_2 = 3$ . Les nombres  $n_1$  et  $n_2$  (*pas impérativement des entiers*) doivent vérifier la relation :

$$n_1\nu_1 + n_2\nu_2 = 8$$

où  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les valences des deux ions. En général dans le cas des ferrites, on remplace totalement ou presque les cations divalents  $Fe^{2+}$ .

La formule des ferrites spinelle n'implique en rien la répartition des ions sur les deux sites  $A$  et  $B$ . Celle-ci dépend de plusieurs paramètres : le diamètre des ions, leur structure électronique, l'énergie électrostatique.

Les deux distances qui séparent un ion et les atomes d'oxygène qui l'entourent sont relativement différentes pour les deux sites (0.25 Å pour le site  $A$  et 0.216 Å pour le site  $B$ ,  $a$  étant le paramètre de maille), de sorte que les plus gros ions ont tendance à occuper les sites octaédriques, les plus petits occupant les tétraédriques. Donc dans le cas d'un oxyde mixte  $M'M''O_4$  où  $R_{(M'')} > R_{(M')}$ , les ions  $M''$  pourront occuper les sites  $B$ , les ions  $M'$  plus petits occupent les sites  $A$ . C'est ce qu'on appelle structure « normale ». Dans le cas particulier des oxydes de fer,  $MFe_2O_4$ , à structure normale,  $R_{(M^{2+})} < R_{(Fe^{3+})}$ , le rayon de l'ion divalent  $M^{2+}$  est plus petit que celui de l'ion trivalent  $Fe^{3+}$ . Le ferrite de zinc  $(Zn^{2+})^A [Fe_2^{3+}]^B O_4$  possède une structure normale [Gri74].

Dans le cas contraire, le rayon de l'ion  $M'$  étant plus grand que celui de l'ion  $M''$ , les ions  $M'$  tendent à occuper les sites octaédriques, où ils ont plus de place, obligeant ainsi une partie des ions  $M'$  à occuper les sites tétraédriques. Lorsque le remplacement est complet, tous les sites  $A$  ne sont occupés que par des ions  $M''$ . Les sites  $B$  par des ions  $M'$  et des ions  $M''$ .

C'est ce qu'on appelle une structure « inverse ». Dans le cas particulier des oxydes de fer,  $MFe_2O_4$ , à structure inverse  $R_{(M^{2+})} > R_{(Fe^{3+})}$ , le rayon de l'ion divalent  $M^{2+}$  est plus petit que celui de l'ion trivalent  $Fe^{3+}$ . Les ferrites de fer, nickel et de cuivre sont des spinelles, que l'on peut écrire  $(Fe^{3+})^A [Fe^{2+}Fe^{3+}]^B O_4$ ,  $(Fe^{3+})^A [Ni^{2+}Fe^{3+}]^B O_4$  et  $(Fe^{3+})^A [Cu^{2+}Fe^{3+}]^B O_4$ .

Nous venons d'expliquer l'inversion dans les spinelles en introduisant le rayon ionique. C'est le cas idéal du composé  $MgAl_2O_4$ . Les ions  $Mg^{2+}$ , trop volumineux pour être en position  $A$  se placent en position  $B$  rejetant ainsi une partie des ions  $Fe^{3+}$ , plus petits, dans les sites  $A$ . Cette règle, pour simple qu'elle soit, n'est pas générale. Il y a en plus l'affinité de certains ions pour les sites  $A$  ou  $B$ . Par exemple, les ions  $Zn^{2+}$  ont un rayon ionique identique à celui du  $Co^{2+}$  pourtant le ferrite de zinc possède une structure normale alors que le ferrite de cobalt possède une structure inverse. La règle peut être appliquée aux ions à symétrie sphérique parfaite  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  ainsi que pour les ions dont la couche  $d$  est à moitié remplie,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . L'affinité pour les sites tétraédriques peut avoir comme origine les électrons  $4_{s,p}$  ou  $5_{s,p}$  mis en jeu par les ions métalliques dans les liaisons covalentes avec l'oxygène tel que le cas pour les ions  $Zn^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ .

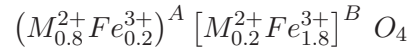
Souvent, la structure n'est ni inverse ni normale, la formule du composé peut s'écrire



où les entités entre crochets occupent les sites octaédriques précédés des ions occupant les sites tétraédriques. Le paramètre  $\xi$  est ce qu'on appelle taux ou *paramètre d'inversion*. Le



ferrite de manganèse, le plus stable chimiquement, possède une structure intermédiaire, que l'on peut écrire,



Ces structures intermédiaires réparties entre les deux structures extrêmes, normale et inverse, sont directement liées au paramètre d'inversion. Ce paramètre dépend essentiellement des conditions du traitement thermique et plus particulièrement de la pression partielle d'oxygène et la vitesse de refroidissement. Les analyses effectuées sur les ferrites afin de caractériser ce paramètre sont généralement difficilement exploitables. On peut remarquer que la plupart des spinelles, qui contiennent des éléments dont les numéros atomiques sont voisins, le paramètre d'inversion ne peut généralement être déterminé que par diffraction des neutrons puisque le contraste entre raies de diffraction X des différents atomes du ferrite n'est pas suffisant.

Les paramètres structuraux de quelques ferrites spinelles sont regroupés dans le tableau 2.1.

Ferrite	Distribution des ions	Structure	a(Å)	Masse molaire <sub>th</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Fe <sup>3+</sup> ) <sup>A</sup> [Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>B</sup>	inverse	8.39	5.24
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe <sup>3+</sup> ) <sup>A</sup> [Co <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>B</sup>	inverse	8.38	5.29
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Fe <sup>3+</sup> ) <sup>A</sup> [Ni <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> ] <sup>B</sup>	inverse	8.34	5.38
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(Zn <sup>2+</sup> ) <sup>A</sup> [Fe <sup>3+</sup> ] <sup>B</sup>	normale	8.44	5.33
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>1</sup>	*	*	*	*
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(M <sub>0.8}^{2+}Fe_{0.2}^{3+})<sup>A</sup> [M<sub>0.2}^{2+}Fe_{1.8}^{3+}]<sup>B</sup> O<sub>4</sub></sub></sub>	intermédiaire	8.50	5

TAB. 2.1 – Structures cationiques et propriétés physico-chimiques de quelques ferrites spinelles [Che86].

La principale difficulté d'interprétation des propriétés des ferrites provient justement de leur composition cristallographique. Il est en effet très rare qu'un seul atome se trouve sur un seul site cristallographique, les structures normales étant très peu fréquentes, en

<sup>1</sup>La structure cristallographique et la répartition cationique du ferrite  $CuFe_2O_4$  dépendent du traitement thermique que subit le matériau lors de son refroidissement. A haute température la structure est cubique. Dans le cas d'un refroidissement lent, le ferrite de cuivre présente une déformation tétragonale. En effet, la température de transition est de l'ordre de 760°C. Pour une température de frittage supérieure, la structure reste théoriquement cubique. Weil et al. [Wei66] ont mis en évidence un ferrite partiellement inverse dans sa structure cubique et inverse dans sa structure tétragonale.

général, il y a une véritable compétition entre les différents ions pour occuper les sites octaédriques et tétraédriques. Il n'est alors possible de parler de moment magnétique de chacun des deux sous-réseaux qu'en introduisant le moment moyen, ce qui est une hypothèse discutable. En effet les moments de deux ions différents n'ont aucune raison d'être parallèles.

La densité théorique est déduite de la masse molaire  $M(g/mol)$  et du paramètre de maille  $a$  en  $cm^3$  par la formule

$$d = \frac{8 M}{\mathfrak{N}_A a^3} (g/cm^3) \quad (2.1)$$

$\mathfrak{N}_A$  = nombre d'Avogadro =  $6.02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$ .

L'absorption des rayons  $X$  ( $XAS$ ), le dichroïsme magnétique circulaire des rayons  $X$  ( $XMCD$ ) et la diffraction des neutrons sont des outils adaptés à l'étude des propriétés structurales et magnétiques particulières d'oxydes spinelles de taille nanométrique. En effet, les informations récoltées permettent de sonder le désordre magnétique des oxydes spinelles qui correspond à un écart de l'alignement des spins par rapport au modèle du ferrimagnétique colinéaire de *Néel* [Sti01] [Zha98]. Le seul verrou pour ce type de technique est la déconvolution des spectres expérimentaux puisque la majorité des ions des ferrites *mixtes* ont des nombres atomiques trop voisins pour que le contraste soit bon.

Par ailleurs, la répartition des ions sur les deux sites dépend fortement du mode de synthèse (coprécipitation, broyage, micro-émulsion, etc...), du traitement thermique subi par l'échantillon mais surtout des conditions de refroidissement après frittage.

### 2.1.3 Propriétés magnétiques des ferrites spinelles « *super-échange* »

Lorsque les moments magnétiques des deux sous-réseaux  $A$  et  $B$  sont parfaitement alignés parallèlement ou antiparallèlement, on parle de ferrimagnétisme colinéaire de *Néel* [Née55]. L'ordre ferrimagnétique disparaît au-dessus de la température de Curie. Le tableau 2.2 montre que cette théorie explique bien, en première approximation, les moments magnétiques mesurés à basse température sur un certain nombre de ferrites. L'accord avec les moments théoriques est généralement bon, sauf pour quelques ferrites tel que le ferrite de cobalt  $CoFe_2O_4$ . L'écart peut être attribué essentiellement à trois origines possibles

- La présence d'une inversion partielle des distributions des cations ou par celle des lacunes diamagnétiques qui se substituent aux ions métalliques.
- L'existence d'un moment magnétique orbital négligé dans les calculs de *Néel*.
- L'existence du « *canting* » magnétique discuté plus loin dans ce paragraphe.

La disposition des atomes dans les sites  $A$  et  $B$  présente l'interaction la plus importante comparée aux interactions des atomes d'un même site type  $A - A$  ou  $B - B$ . En effet, l'interaction est plus importante quand les atomes font un angle de  $180^\circ$ , c'est les cas des atomes de deux sites différents type  $A - B$ , c'est la théorie du *superéchange*. En effet, le relais du couple de *super-échange* est l'anion  $O^{2-}$ . L'intensité de couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle des liaisons  $Me-O-Me$ . Le couplage est intense lorsque ce dernier se rapproche le plus de  $180^\circ$ . Par contre, plus



Fig. 2.2 – Couplages de super-échange « antiferromagnétiques » les plus intenses de la structure spinelle.

les liaisons sont longues, moins le couplage est fort, dans les géométries indiquées sur la figure 2.2.

Les trois types de couplage *super-échange* possibles sont entre cations des sites  $A$  et des sites  $B$  (couplage  $A-B$ ), entre cations des sites  $A$  (couplage  $A-A$ ) et entre cations des sites  $B$  (couplage  $B-B$ ). L'ordre magnétique résultant dépend de la nature ferromagnétique ou antiferromagnétique des couplages. Le couplage  $B-B$  est antiferromagnétique mais le couplage  $A-B$ , aussi antiferromagnétique, est plus intense donc  $B-B$  est frustré. Si le moment magnétique dans le site  $A$  diminue, le couplage  $A-B$  devient plus faible et le couplage  $B-B$  n'est plus frustré.

**L'aimantation à saturation résultante est donc, à 0 K, la différence entre l'aimantation du sous-réseau octaédrique et de l'aimantation du sous-réseau tétraédrique.**

L'ion métallique divalent porte un moment magnétique  $n\mu_B$ .  $\mu_B$  étant le magnéton de Bohr  $= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ A.m}^2$ . Le nombre de magnéton de Bohr par molécule  $n$ , la polarisation à saturation  $J_s(T)$  et le paramètre de maille  $a$  sont liés par la relation

$$n = \frac{J_s a^3}{8 \mu_B} \quad (2.2)$$

En supposant que les moments magnétiques appartenant à un même site restent toujours alignés et parallèles, le moment magnétique à saturation total d'un ferrite de structure inverse complète s'écrit

$$M = [(5 + n) \mu_B]^B - (5 \mu_B)^A = n \mu_B \quad (2.3)$$

L'étude des ferrites mixtes s'est avérée aussi intéressante surtout lors de la substitution d'une partie de l'ion métallique divalent ( $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mg$ ) par du zinc. En effet, en l'absence de zinc, ce ferrite supposé complètement inverse, a pour formule  $Fe(MeFe)O_4$  et a pour moment  $m_{Me} = n\mu_B$ . Le zinc occupe de préférence les sites tétraédriques, et il chasse partiellement les ions  $Fe^{3+}$  dans les sites octaédriques, de sorte que la formule chimique finale peut s'écrire lorsque le nombre moyen d'atomes de  $Zn$  par molécule est  $\xi$

Ferrite	Site A	Site B	$\mu_A$	$\mu_B$	$\mu_{th}$	$\mu_{exp}$	$J_s(\text{mT})$ 300K
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (1 \uparrow), \text{Mn}^{2+} (4 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (9 \downarrow), \text{Mn}^{2+} (1 \downarrow)$	5	5 + 5	5	4.6	500
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \downarrow), \text{Fe}^{2+} (4 \downarrow)$	5	5 + 4	4	4.1	600
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \downarrow), \text{Co}^{2+} (3 \downarrow)$	5	5 + 3	3	3.7	530
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \downarrow), \text{Ni}^{2+} (2 \downarrow)$	5	5 + 2	2	2.3	340
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \downarrow), \text{Cu}^{2+} (1 \downarrow)$	5	5 + 1	1	1.3	170
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Zn}^{2+} (0 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow), \text{Fe}^{3+} (5 \downarrow)$	0	0	0	0	0
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+} (5 \uparrow)$	$\text{Fe}^{3+} (5 \downarrow), \text{Mg}^{2+} (0 \downarrow)$	5	5	0	1.1	0

TAB. 2.2 – Structures magnétiques intrinsèques de quelques ferrites spinelles simples ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ), les moments magnétiques sont exprimés en magnéton de Bohr ( $\mu_B$ ) [Sne88].

$$(\text{Zn}_\xi \text{Fe}_{1-\xi})^A [\text{Me}_{1-\xi} \text{Fe}_{1+\xi}]^B \text{O}_4 \quad (2.4)$$

Le moment à saturation d'un tel composé est

$$\begin{aligned} M &= M_B - M_A \\ &= 5\mu_B(1 + \xi) + n\mu_B(1 - \xi) - 5\mu_B(1 - \xi) \\ M &= n\mu_B + (10 - n)\xi\mu_B \end{aligned} \quad (2.5)$$

Le moment  $n\mu_B$  étant toujours inférieur à  $10\mu_B$ , on constate que l'aimantation croît d'après cette dernière équation lorsqu'on remplace le fer par un élément non magnétique tel que le zinc. Ce résultat en apparence paradoxal, se comprend facilement puisque le zinc vient remplacer le fer dans les sites tétraédriques diminuant l'effet de la compensation antiferromagnétique  $A$ - $B$ . Les résultats expérimentaux portés sur la figure 2.3 consolident la théorie, au moins lorsque  $\xi$  est relativement petit. Toutes les courbes théoriques se rejoignent au point correspondant à une substitution totale du fer par le zinc dans les sites  $A$  ( $\xi = 1$ ). Le moment pour ce taux de zinc correspond, selon cette théorie, à celui du ferrite de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). Concrètement le moment expérimental passe par un maximum et devient rapidement inférieur et très différent du moment théorique dès que  $\xi \geq 0.4$  pour la plupart des ferrites mixtes. Le ferrite de zinc est paramagnétique à température ordinaire.

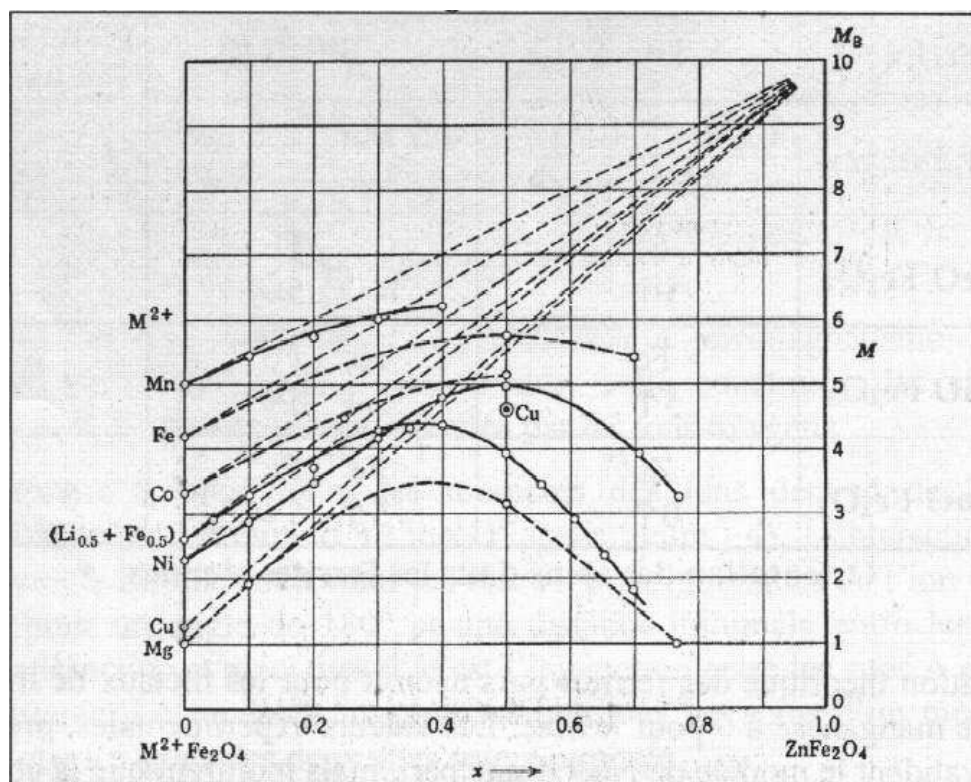


Fig. 2.3 – Variation de l'aimantation (en magnéton de Bohr) des ferrites mixtes de zinc en fonction de la teneur en zinc [Chi64].

Il existe une explication qui consiste à dire que les ions du site  $B$  ne s'alignent entre eux que sous l'influence d'une présence d'ions métalliques dans le site  $A$  par la robustesse du couplage  $A-B$ . Lorsque le taux de zinc augmente considérablement dans les sites  $A$ , le couplage  $A-B$  est affaibli et n'impose plus l'alignement des moments dans les sites octaédriques  $B$ . Par conséquent, l'aimantation globale chute puisque les moments dans les sites  $B$  ne sont plus frustrés. La situation extrême ( $\xi = 1$ ) correspond donc à la structure antiferromagnétique du ferrite de zinc pour laquelle les interactions  $B-B$ , de configuration antiparallèle, sont prépondérantes par rapport à  $A-B$  (à partir de  $\xi = 0.8$ ).

#### 2.1.4 Effet de la dilution magnétique « *Canting de Yafet-Kittel* »

Comme on vient de le voir pour une grande dilution magnétique  $\xi > 0.8$  – substitution dans les sites tétraédriques d'un ion  $Fe^{3+}$  par un ion diamagnétique type  $Zn^{2+}$  –, l'ordre magnétique à longue distance ne concerne plus que le sous-réseau  $B$ , qui se découple en deux sous-réseaux magnétiques couplés antiferromagnétiquement. Ceci découle de la diminution des ions type  $[Fe^{3+}]^A$  créant ainsi une compétition entre les échanges antiferromagnétiques  $A-B$  et  $B-B$ , tendant à imposer respectivement et simultanément un ordre ferromagnétique et antiferromagnétique sur le sous-réseau  $B$ . C'est l'effet « *Yafet-Kittel* » appelé aussi « *Canting du spin* » [Sne88] [Pon97].

Ce phénomène se présente sous plusieurs formes en fonction de l'ordre magnétique à courte et à longue distance. Ainsi, des états complexes tel que les « *verres de spins* » peuvent

apparaître [Dor90].

## 2.2 Élaboration du ferrite spinelle $NiZnCuFe_2O_4$ par broyage planétaire et calcination

Les méthodes mécaniques s'appliquent essentiellement aux poudres métalliques ou d'oxydes. La plus utilisée est le broyage à l'aide d'appareils à marteaux ou à boulets. Si le métal est fragile, il est aisément brisé en petits granules. Cette technique consiste à broyer des poudres micrométriques ( $1 \mu m$  à  $30 \mu m$ ) afin d'obtenir à la fin des poudres à taille nanométrique. Cette réduction de taille est fonction du temps de broyage. Les temps de broyage sont généralement compris entre une et cent heures au plus. Pour un ferrite de  $MnZn$ , un temps de broyage de  $6h$  donne une taille de cristallite de  $25 nm$  [Mou01].

Il existe différents mécanismes de broyage ayant pour point commun l'utilisation de billes (carbone, tungstène, acier dur...). Ces billes sont mises en mouvement par divers procédés : barres en rotation, rotation du broyeur entraînant la rotation des billes ou mouvement planétaire (broyeurs tournants sur eux même portés par un plateau tournant) [Age99, Din97].

Le broyage des poudres correspond à un mécanisme de déformation à grande vitesse ( $10^3$  à  $10^4 ms^{-1}$ ) entraînant un processus répété de fracture et de soudage, qui, dans un premier temps donne naissance à une structure lamellaire puis progressivement à une structure à grains équiaxes (fig. 2.4).

Si on part d'un matériau massif de dimensions importantes, on passe dans un premier temps par un concassage. On obtient ainsi des petites paillettes dont on peut réduire encore la taille par broyage.

Après le broyage ou même d'autres processus d'élaboration classiques des ferrites spinelles, intervient la « calcination » ou le traitement thermique. Selon la composition, le ferrite spinelle est formé et ordonné dès calcination (ferrite  $NiZn$ ) ou seulement à l'étape de frittage (ferrite  $MnZn$ ). Le frittage consiste en une calcination accompagnée d'une transformation chimique et s'effectue généralement sous pression d'oxygène contrôlée. Les vertus de la calcination concernant l'élaboration sont présentées dans la section suivante. On se contente à ce niveau de montrer le cycle classique de traitement thermique d'un ferrite spinelle.

Comme on peut le voir sur la figure 2.5, le premier segment consiste en une rampe de température afin d'atteindre la température de palier. Cette montée s'effectue à une vitesse constante de l'ordre  $qq^\circ C/min$ . Le second segment correspond au palier. Les conditions thermodynamiques (température, nature de l'atmosphère, le débit de gaz de conditionnement) et la durée du palier vont être les seuls paramètres influant les conditions de calcination. La température de palier pour un ferrite de  $NiZn$  est de l'ordre de  $1200-1400^\circ C$  et pour le ferrite de  $NiZnCu \approx 1000^\circ C$  [Sin02, Nak97]. Sa durée est de l'ordre de 3 à 4h sous air. Finalement, le troisième segment du retour à la température ambiante s'effectue à vitesse constante de l'ordre de  $1^\circ C/min$ .

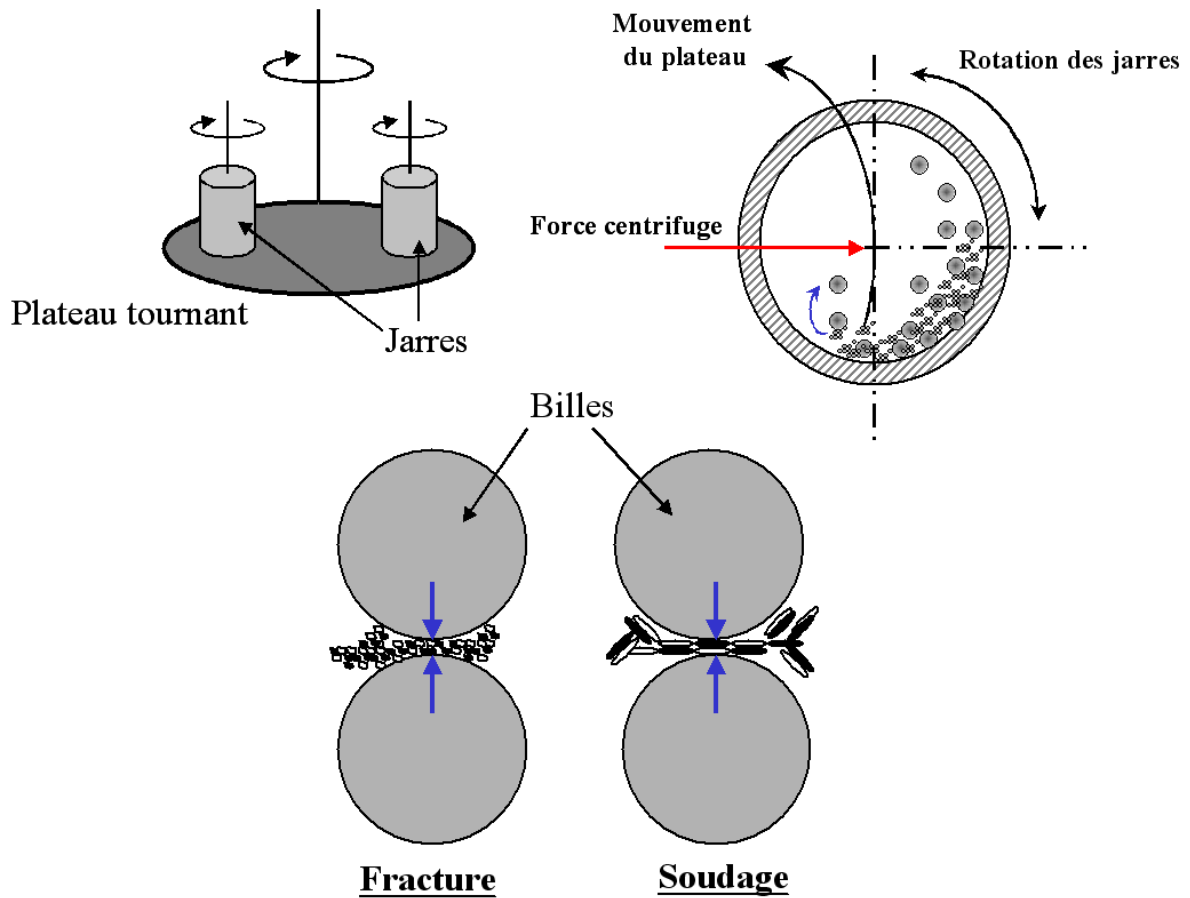


Fig. 2.4 – Schéma d'un système de broyage en jarres. En haut, à gauche le système de plateau + jarres, à droite, une vue en coupe des jarres. En bas, description des deux étapes de broyage commençant par la fracture des microstructures pour passer ensuite à la soudure des nanostructures broyées [Ber84].

Généralement, un deuxième broyage est nécessaire après un traitement thermique de la poudre afin de séparer les agglomérats, homogénéiser les grains qui n'ont pas réagi uniformément lors du traitement et réduire leur taille afin d'augmenter la réactivité de la poudre. On passe ensuite, si nécessaire, à l'étape du frittage sous atmosphère contrôlée (en  $O_2$ ). Signalons par ailleurs qu'un frittage sous presse classique uniaxiale est réalisée dans la plus part des cas afin de mettre le matériau sous forme de composant magnétique.

## 2.3 Synthèse du ferrite $NiZnCuFe_2O_4$ par chimie douce

### 2.3.1 Synthèse de nanoparticules en milieu aqueux

Les nanoparticules d'oxydes spinelle peuvent être obtenues par coprécipitation d'ions en phase aqueuse. Le détail des mécanismes permettant la formation de particules de taille nanométrique à partir des ions de transition en solution est expliquée dans les références [Jol98, Cus04].



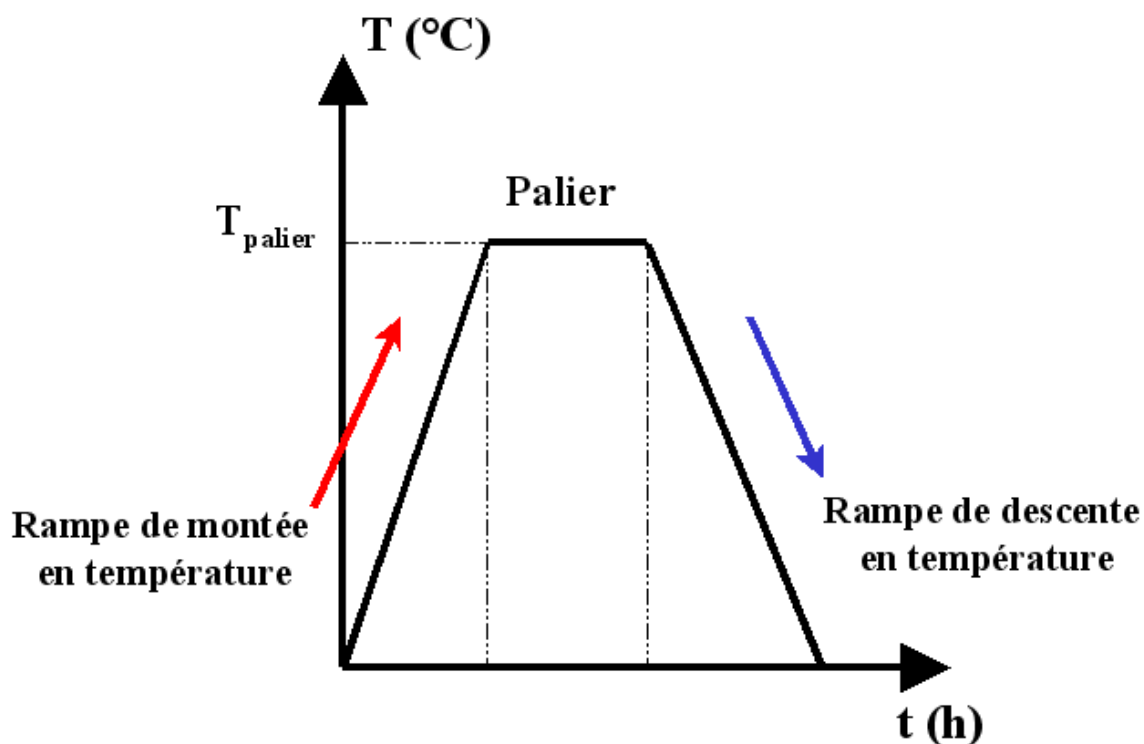


Fig. 2.5 – Cycle thermique utilisé pour la calcination des ferrites spinelles NiZnCu.

Les particules de spinelles mixtes, telles que  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  ou plus complexes ( $NiZnFe_2O_4$ ,  $CoZnFe_2O_4$  etc...) peuvent être obtenues par coprécipitation en phase aqueuse selon différents protocoles, on distingue :

- \* La **coprécipitation** directe des nanoparticules est obtenue par la modification des conditions d'équilibre physico-chimiques telles que la concentration des réactifs ou des solvants, le  $pH$  ou bien le potentiel d'oxydoréduction. On procède généralement par précipitation directe de solutions aqueuses contenant les ions métalliques à concentration contrôlée pour former le ferrite spinelle visé. La cinétique de précipitation est lente et la phase qui précipite est amorphe. Elle évolue par dissolution-recristallisation à plus haute température vers la phase spinelle. Le contrôle de la taille des particules n'est pas assuré puisqu'il y a une phase de mûrissement du solide, mais elles sont bien cristallisées. La taille des nanoparticules obtenues est de l'ordre de  $5-7nm$  et contrôlée par le traitement thermique [Mor04].

Des particules d'oxydes parfaitement cristallisées sont obtenues par coprécipitation d'ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  principalement et d'ions d'autres éléments de transition dans le cas d'oxydes mixtes. ceci se déroule par alcalinisation d'un mélange de ces deux ions. La précipitation a une cinétique rapide. La taille des particules est contrôlée par l'ajustement des paramètres physico-chimiques du milieu :  $pH$  et force ionique [Alb00].



Les nanoparticules de ferrite spinelles tel que  $\gamma - Fe_2O_3$ , particulièrement étudiées pour des applications biologiques, sont obtenues par oxydation des particules de magnétite  $Fe_3O_4$ . L'oxydation peut être réalisée sous oxygène  $O_2$  ou sous air tout simplement [Vay98]. Dans ce cas, il y a création de nouvelles mailles à la surface des particules, ce qui induit des désordres cristallographiques et chimiques. L'oxydation peut également être réalisée par adsorption d'espèces oxydantes à la surface des particules de  $Fe_3O_4$  [Jol88].

- \* Par technique **d'hydrolyse Sol-Gel**, c'est le principe même de la méthode de précipitation, sauf que pour celle-ci on hydrolyse des solutions d'alkoxydes ( $Me(OR)_n$ ) en milieu alcoolique. Si les alkoxydes sont peu solubles, on passe plutôt par hydrolyse-condensation de complexes alkoxyacétate en utilisant des solvants-réducteurs doux tel que les polyols. On obtient des solutions colloïdales où les nanoparticules sont maintenues en suspension avec une taille de l'ordre de  $5nm$ . Par ces méthodes, on peut aussi élaborer des revêtements de surface, des films minces, et bien d'autres applications comme on le verra au chapitre 4 [Kim01, Sam01].

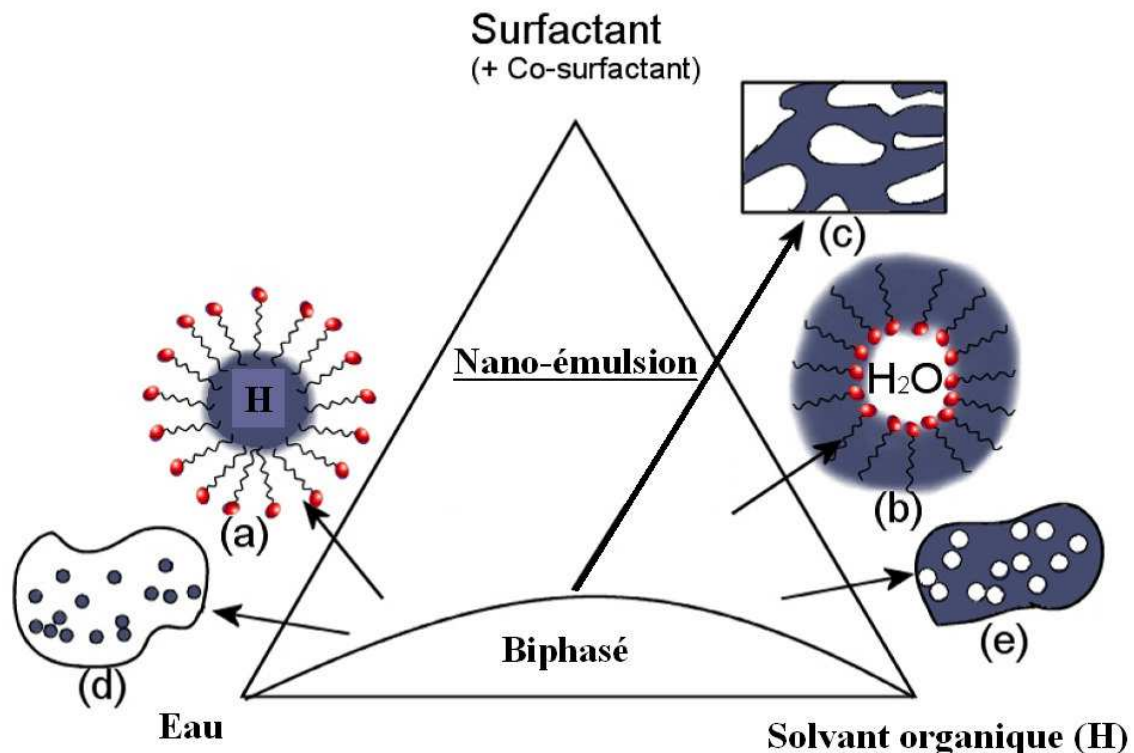


Fig. 2.6 – Représentation schématique de micelles inverses et de nanoémulsion. (a) Nanoémulsion Eau/Solvant organique, (b) nanoémulsion Solvant organique/Eau, (c) solution biphasée des nanoémulsions, (d) nanoémulsions Eau/Solvant organique agglomérées, (e) nanoémulsions Solvant organique/Eau agglomérées.

\* Par la *microémulsion*, qui reste une variante de la coprécipitation. La synthèse des oxydes commence par une préparation de solutions micellaires inverse contenantant d'un côté des hydroxydes  $OH^-$  et de l'autre des ions métalliques. En effet, les ions sont piégés dans des micro-réacteurs constitués de solvants organiques et d'eau appelé *nanoémulsion* de taille  $\approx 150 \text{ nm}$ . Ces derniers sont dispersées dans des surfactants afin de réduire les tensions superficielles. Le rapport molaire entre l'eau, le solvant organique et les surfactants permet de déterminer l'architecture des *nanoémulsions* selon le schéma de la figure 2.6. On synthétise ainsi des nanoparticules par mélange directe de solutions de *nanoémulsions* et agitation mécanique. Les micro-réacteurs sont ensuite complètement dissous par un solvant approprié tel que l'acétone et la solution finale est lavée plusieurs fois à l'éthanol afin de séparer les nanoparticules des *nanoémulsions*. La taille des nanoparticules obtenues est de l'ordre de  $10 - 20 \text{ nm}$ . Cette technique est complexe à mettre en œuvre mais donne une bonne régularité de la taille des particules. Elle nécessite par ailleurs une étape supplémentaire de calcination comme pour la coprécipitation [Oco99, Vay98].

Dans le cadre de ce travail, la synthèse s'est limitée aux ferrites mixtes nanométriques de  $Ni_{\frac{1-x}{2}}Zn_xCu_{\frac{1-x}{2}}Fe_2O_4$  ( $x \in [0.4, 0.6, 0.8]$ ) mise au point au « *Department of Physics* » *Asutosh College, Calcutta, Inde* pour les particules de ferrite seules et au laboratoire *SATIE* pour les mélanges de nanocomposites (voir chapitre 4).

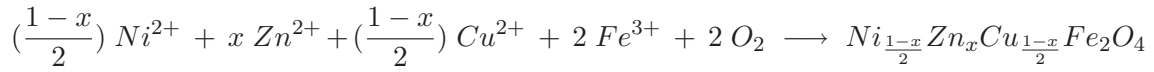
### 2.3.2 Co-précipitation des ferrites spinelles $Ni_{\frac{1-x}{2}}Zn_xCu_{\frac{1-x}{2}}Fe_2O_4$

Les ferrites spinelles type  $NiZnCuFe_2O_4$  ont été synthétisés par coprécipitation de sels inorganiques de métaux de transition. En effet, un sel de chlorure ferrique anhydre ( $FeCl_3$ ), un sel de chlorure de nickel hexahydrate ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ), un sel de chlorure de zinc anhydre ( $ZnCl_2$ ) et un sel de nitrate de cuivre trihydrate ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) ont été utilisés comme précurseurs afin d'obtenir une solution homogène d'ions métalliques par dissolution dans de l'eau désionisée. La concentration en ions a été contrôlée pour chaque préparation pour obtenir les stœchiométries indiquées dans le tableau 2.3.

Taux de zinc	x = 0.4	x = 0.6	x = 0.8
Ferrite	$Ni_{0.3}Zn_{0.4}Cu_{0.3}Fe_2O_4$	$Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$	$Ni_{0.1}Zn_{0.8}Cu_{0.1}Fe_2O_4$
paramètre de maille (nm)	0.8449	0.843	0.8412
Densité <sub>t</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) calculée avec eq. 2.1	5.28	5.36	5.35

TAB. 2.3 – Différentes compositions de ferrites spinelles NiZnCu.

L'équation de la réaction totale peut être établie comme suit



La solution mère à base de sels d'ions métalliques a été chauffée à  $80^\circ C$  et quelques gouttes d'ammoniac ( $NH_4OH$ ,  $0.4Ml^{-1}$ ) ont été rajoutées avant de mettre le tout sous agitation magnétique. La basicité de la solution a été maintenue à  $pH = 10$  et l'agitation a été assurée pendant  $2h$ . Après synthèse et afin d'obtenir une solution à  $pH$  neutre, le précipité a été rincé et filtré plusieurs fois à l'eau désionisée pour être finalement séché à  $100^\circ C$  pendant  $12h$ . Le protocole est reporté sur l'organigramme 2.7.

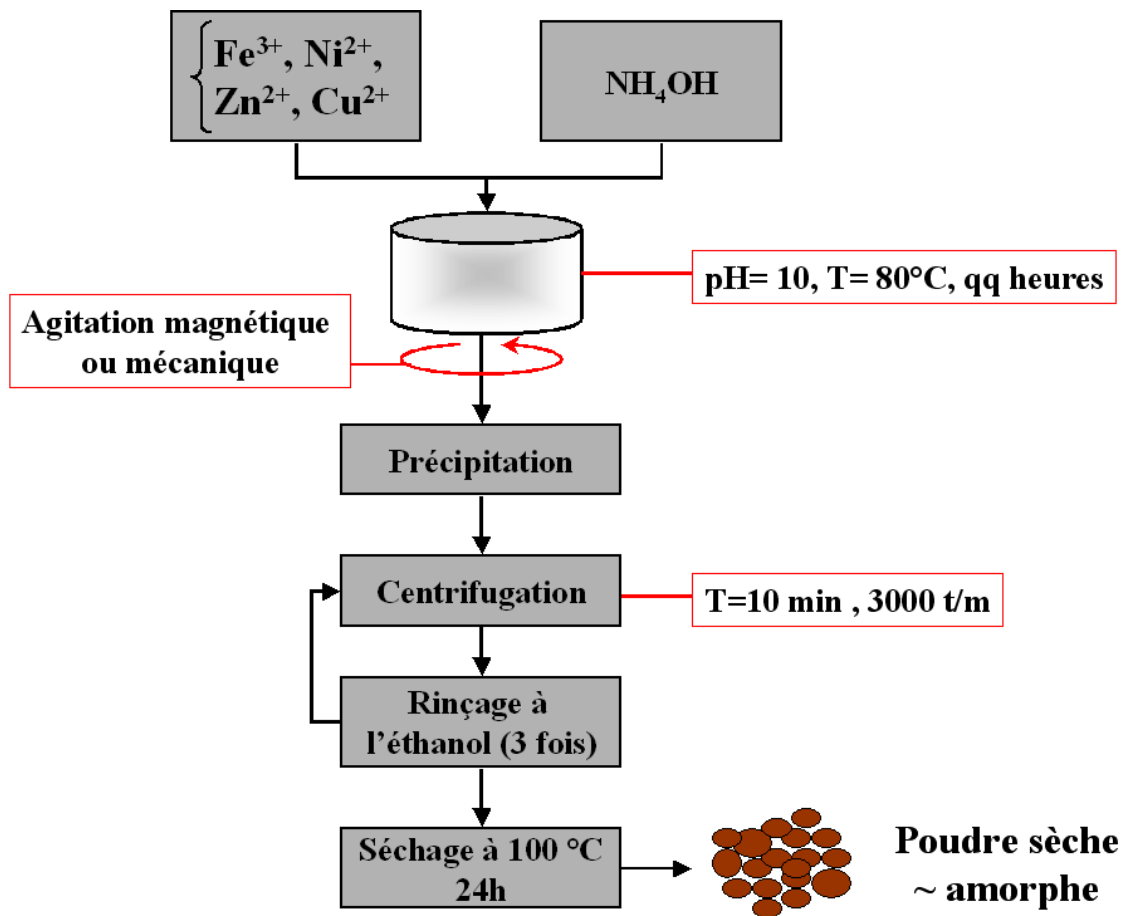


Fig. 2.7 – Protocole de synthèse de ferrite  $NiZnCuFe_2O_4$  par chimie douce.

### 2.3.3 Conditions de Frittage, adjonction du cuivre

La réactivité de surface de ces particules étant très marquée, pour obtenir la stoechiométrie Nickel/Zinc/Cuivre/fer/oxygène voulue, il est nécessaire d'avoir recours à des traitements thermiques réducteurs ou oxydants après précipitation. En effet, la poudre séchée a été traitée thermiquement à différentes températures et sous air (atmosphère oxydante) pour favoriser l'oxydation et cristalliser parfaitement la

phase spinelle. L'analyse structurale s'est limitée au ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ , puisque la variation du taux de zinc dans le ferrite ne va affecter essentiellement que les propriétés magnétiques traitées dans la section 2.5.4 [Chi00, Hoc00]. Le tableau 2.4 reporte les différentes conditions de frittage ainsi que quelques paramètres structuraux.

Température de frittage ( $^{\circ}C$ )	Paramètre de maille ( $\pm 10^{-4}nm$ )	$\langle d \rangle^{XRD}$ ( $\pm 10^{-4}nm$ )	$\langle D \rangle^{XRD}$ ( $\pm 1 nm$ )	$\langle D \rangle^{MET}$ ( $\pm 1 nm$ )
200	0.8439	7	7	8
400	0.8426	9	9	15
600	0.8423	15	15	17
700	0.8447	19	25	25
800	0.8438	25	33	28
900	0.8420	30	40	39

TAB. 2.4 – Conditions de frittage du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  ainsi que les paramètres structuraux (paramètre de maille, taille des grains par diffraction des rayons X (*XRD*) et microscopie électronique en transmission (*MET*)).

La substitution des ions  $Cu^{2+}$  dans le ferrite de  $Ni-Zn$ , qui vont a priori dans les sites octaédriques en considérant le rayon ionique du  $Cu^{2+}$  ( $R(Cu^{2+}) = 0.87 \text{ \AA} > R(Fe^{3+}) = 0.76 \text{ \AA}$ ), améliore les conditions de synthèse. En effet, la présence du cuivre permet une cristallisation du ferrite à plus basse température grâce aux propriétés de diffusion thermique du cuivre dans les solutions solides. Ceci est très avantageux pour les propriétés fonctionnelles du matériau et les applications visées.

## 2.4 Techniques de caractérisation physico-chimiques

Plusieurs techniques d'analyse structurale ont été utilisées afin de mettre en évidence les propriétés du ferrite synthétisé. Les techniques ainsi que les conditions mesure vont être succinctement décrites et les résultats discutés.

### 2.4.1 Analyses structurales, diffraction des rayons X

L'analyse aux rayons X permet de vérifier l'état de la cristallisation du ferrite synthétisé en fonction de la température de frittage mais aussi de donner la taille limite du domaine cohérent cristallisé par la largeur des pics de diffraction. On peut ainsi remonter à la taille des nanoparticules.

Le diffractomètre utilisé dans cette analyse est un « *Xpert Pro Phillips X-ray* » possédant une anticathode au cuivre, émettant un rayonnement avec une longueur d'onde ( $\lambda = 0.15425 \text{ nm}$ ). L'ouverture angulaire  $2\theta$  s'étale de  $20^{\circ}$  à  $70^{\circ}$ . La figure 2.8 illustre les diffractogrammes obtenus pour chaque température de calcination.

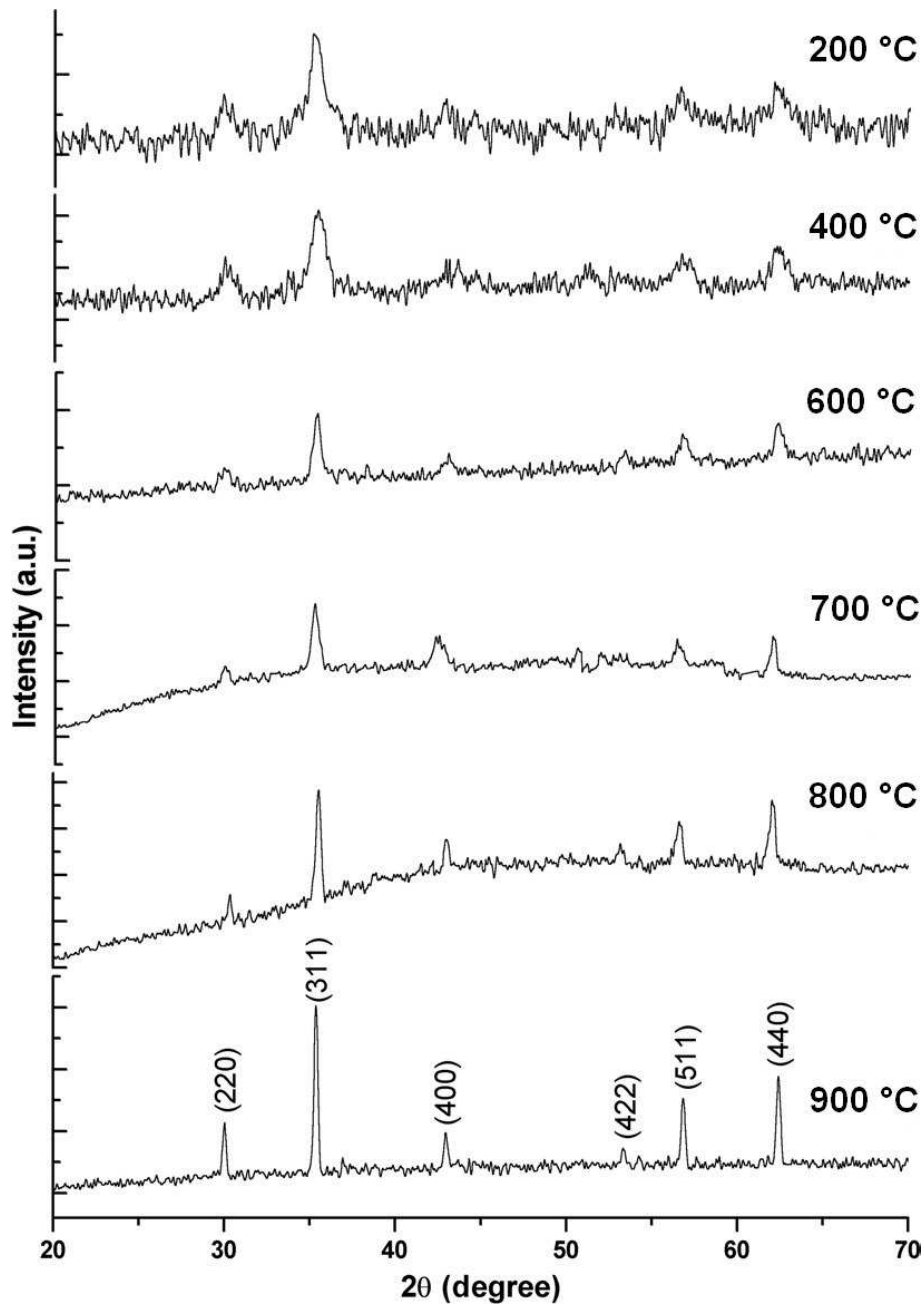


Fig. 2.8 – Diffractogrammes du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour les différentes températures de calcination [Cha06].

Le paramètre de maille a été obtenu à partir de la relation

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.6)$$

où  $d$  est la distance inter-plans indexés par  $(h,k,l)$  dans l'espace cristallographique réel. Dans le cas d'une interférence constructive, la distance  $d$  est liée à l'angle de diffraction par la relation de *Bragg* ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ) qui se traduit par un pic sur le diffractogramme 2.8. En pratique, on utilise la fonction de *Nelson-Riley-Taylor-Sinclar* (eq. 2.7) pour corriger les décalages angulaires par rapport à zéro du goniomètre et par rapport au support pour l'échantillon.

$$f(\theta) = \frac{\cos^2(\theta)}{2} \left( \frac{1}{\sin(\theta)} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (2.7)$$

Par extrapolation de la formule 2.7 pour  $\theta = \pi/2$ , on obtient les paramètres de maille reportés dans la tableau 2.4.

Le diffractogramme de la figure 2.8 ne montre pas de pics autres que ceux caractéristiques de la phase spinelle où les coordonnées  $(h,k,l)$  sont de même parité. En effet, le plan (311) se distingue beaucoup plus des autres et est considéré comme le plus représentatif de la phase spinelle [Rah05, Lin04]. Il apparaît dès 200°C et confirme la formation de la phase spinelle mixte. La présence de la phase  $\alpha$  des oxydes de fer  $\alpha - Fe_2O_3$  est écartée (pas de pic caractéristique). Par ailleurs, les pics de diffraction sont relativement larges pour les basses températures de frittage (200 et 400°C) puisque les grains sont très petits. Le ferrite traité à 900°C montre nettement tous les pics de la phase spinelle puisqu'ils sont intenses, ce qui confirme que le matériau est parfaitement cristallisé.

La figure 2.9 montre la variation du paramètre de maille en fonction de la température de frittage. Le paramètre décroît doucement jusqu'à 600°C. À 700°C on constate un décrochement suivi d'une diminution plus nette du paramètre de maille jusqu'à 900°C. Le comportement du paramètre en fonction de la température de traitement peut être expliqué par la redistribution cationique entre les sites octaédriques  $B$  et tétraédriques  $A$  avec un maximum d'inversion cationique à 700°C. En effet, comme cela a été rappelé dans la section 2.1.2, le traitement thermique favorise la migration des ions  $Zn^{2+}$  dans les sites  $A$  et les ions  $Fe^{3+}$  dans les sites  $B$ . Il fait de même pour les ions  $Ni^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  toujours pour des raisons structurales ( $R(Ni^{2+}) = 0.83\text{Å}$  et  $R(Cu^{2+}) = 0.87\text{Å} > R(Fe^{3+}) = 0.76\text{Å}$ ).

La taille moyenne des grains de ferrite a été déduite des diffractogrammes de la figure 2.8 et plus particulièrement à partir de la largeur du pic (311) utilisant la formule de *Debye-Scherrer* (eq. 2.8).

$$\langle \epsilon \rangle_{(311)} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

où  $\langle \epsilon \rangle$  est le domaine cohérent moyen,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X et  $\theta$  l'angle correspondant au plan (311).  $\beta_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\beta_0^2 - b_0^2}$  avec  $\beta_0$  est la largeur totale à mi-hauteur du pic (311) et  $b_0$  largeur instrumentale déterminée pour des gros cristaux étalons complètement

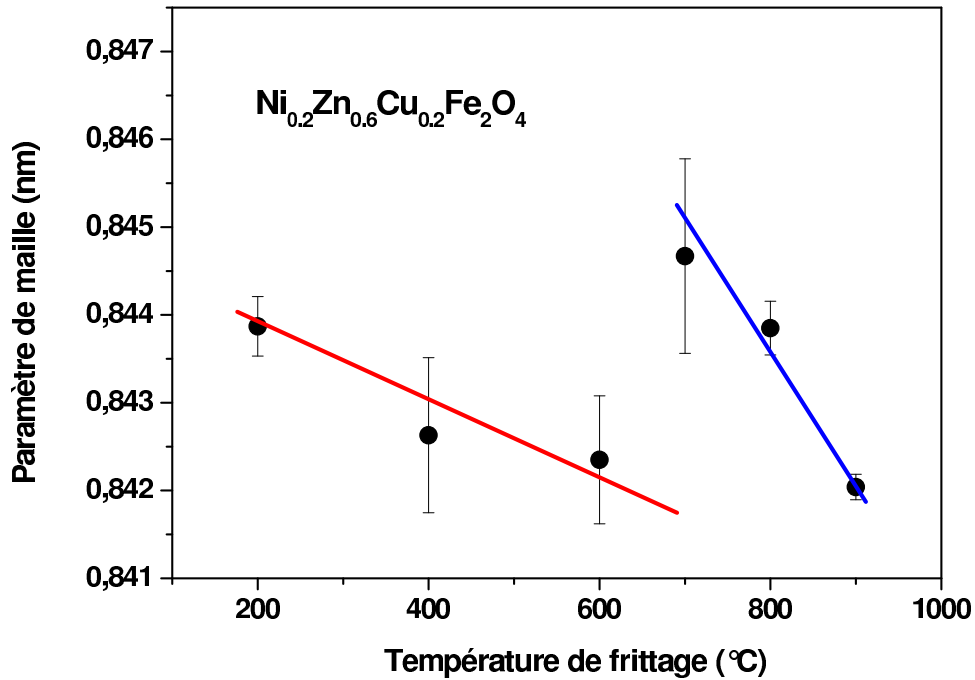


Fig. 2.9 – Variation du paramètre de maille en fonction de la température de calcination [Cha06].

dénués de contraintes (type  $LaB_6$  ou  $CeO_2$ ). La largeur  $\beta_0$  est généralement déduite d'un ajustement Lorentzien du pic (311).

La formule de *Debye-Scherrer* utilisée permet d'accéder facilement au domaine cohérent moyen mais elle ne tient pas compte des contraintes internes du matériau qui contribuent elles-même à la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction. Il existe d'autres techniques de traitement des pics de diffraction afin d'en extraire conjointement la taille du domaine cohérent et le taux de distorsion  $\nu$  de la maille cristalline. On peut citer la méthode de *Williamson-Hall* ou encore de *Halder-Wagner* [Che86] qui utilisent des lois approchées de diffraction ( $\beta = f(1/\epsilon, \nu)$ ) et des extrapolations.

Par ailleurs, la méthode de *Debye-Scherrer* utilise la largeur de raies de diffraction dont l'élargissement, dû aux dimensions finies des cristaux, est lié à la profondeur de l'échantillon donc à sa dimension réelle. La relation s'écrit

$$\epsilon = \frac{1}{V} \int_v z dV \quad (2.9)$$

où  $V$  est le volume du plus petit cristal et  $z$  sa profondeur locale.

Dans le cas où les particules sont sphériques, leur diamètre moyen  $D$  est donné par la relation suivante

$$\langle D \rangle = 4/3 \langle \epsilon \rangle. \quad (2.10)$$



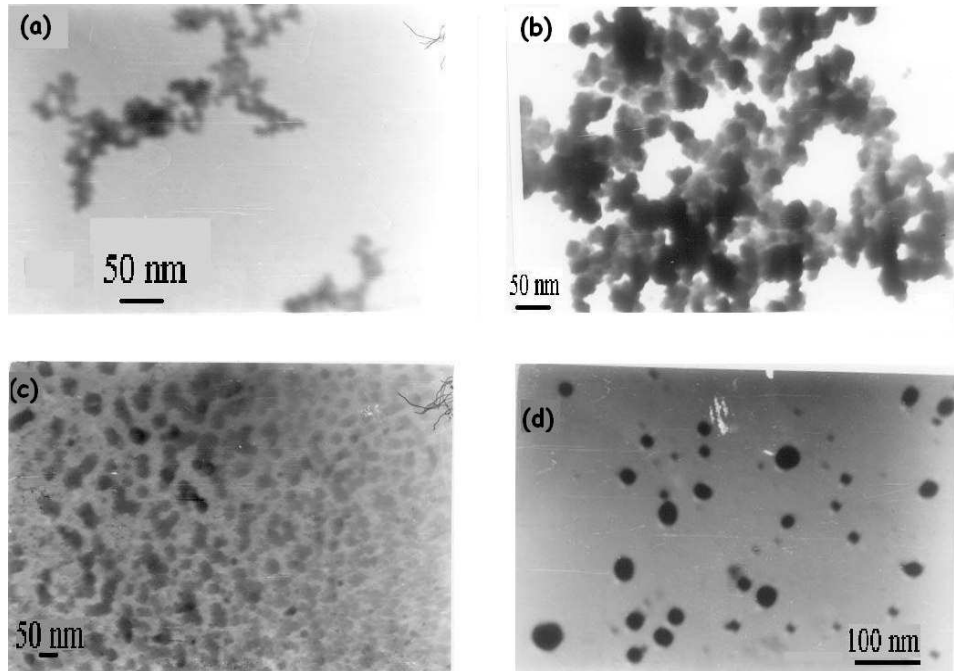


Fig. 2.10 – Micrographies électroniques en transmission du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour les températures de frittage (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C et (d) 700 °C [Cha06].

Les domaines cohérents déterminés par la formule de *Debye-Scherrer* varient entre 7 et 39 nm et sont reportés dans le tableau 2.4.

#### 2.4.2 Microscopie Électronique en Transmission (*MET*) et distribution de taille de grains

Les tailles de grains déterminées par les rayons X vont être confrontées aux tailles déduites par microscopie électronique en transmission dont le principe est expliqué dans l'annexe A. La figure 2.10 montre quatre micrographies représentatives des nanoparticules de ferrite pour différentes températures de frittage. Par ailleurs, des images d'assemblées de nanoparticules ( $n > 150$ ) ont permis d'extraire les histogrammes statistiques de distribution de taille de grains par comptage manuel (fig. 2.12). Une analyse qualitative des images de la figure 2.10 confirme que les grains grossissent et que le degré d'agglomération diminue quand la température de frittage augmente. Les nanoparticules traitées à 700 °C sont dispersées et de forme sphéroïdale.

Le grossissement des nanoparticules illustre l'étape de frittage au cours du traitement thermique de la poudre de ferrite. En effet, ceci se traduit généralement par une densification du matériau accompagnée d'une élimination des contraintes mécaniques internes et d'une homogénéisation de la structure atomistique sous forme de transport d'atomes ou d'ions –inversion cationique pour le ferrite NiZnCu. Si le frittage est classique, cette densification –sous forme de calcination sous air– se déroule selon le processus théorique



présenté dans la figure 2.11.

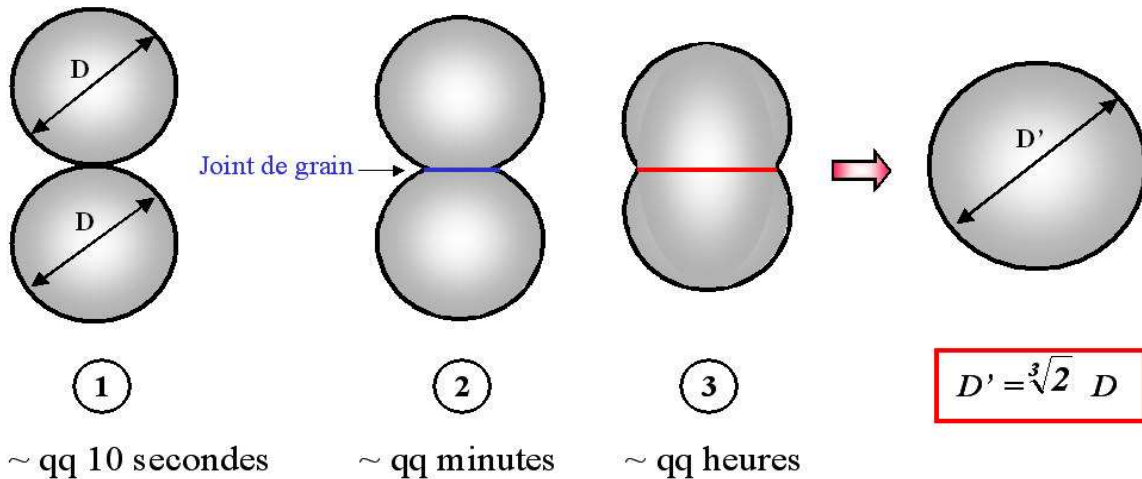


Fig. 2.11 – Processus théorique de frittage de deux grains de même diamètre  $D$ . (1) Création des ponts, (2) croissance des ponts, (3) croissance des grains. La durée moyenne de chaque étape est aussi indiquée [Ber84].

Le procédé de frittage est généralement divisé en trois stades en fonction du temps : le stade initial (1), le stade intermédiaire (2) et le stade final (3). Durant le stade initial, les ponts se forment entre les particules. Cette création de ponts est accompagnée d'une baisse importante de l'énergie de surface, ainsi que des surfaces libres. La structure des pores est, à ce moment, ouverte et complètement interconnectée. Le stade intermédiaire voit une consolidation et une croissance des grains et une importante croissance du diamètre des ponts. Pratiquement toute la densification de l'agrégat se produit durant ce stade. La structure des pores est aussi à ce moment beaucoup plus lisse. Les pores eux-mêmes sont interconnectés et possèdent une structure « cylindrique ». Il devient à ce moment plus facile de considérer l'ensemble d'un point de vue « particules-pores » plutôt que d'un point de vue de ponts entre particules. Finalement, au moment où des pores fermés apparaissent en nombre important, s'amorce le stade final du frittage. La porosité est à ce moment entre 10 % et 5 % et les pores, auparavant de formes cylindriques, s'effondrent pour former des pores sphériques [Ger84]. Durant cette étape, la densification peut être considérée comme étant négligeable.

Les tailles moyennes relevées sur les histogrammes sont reportées dans le tableau 2.4. D'un côté, elles corroborent les tailles déduites par diffraction des rayons X et de l'autre justifient l'approximation de la formule de *Debye-Scherrer*. La forme sphérique des particules, observée particulièrement pour une température de calcination supérieure à  $700^{\circ}\text{C}$ , nous permet de calculer la taille moyenne de particule à partir du domaine cohérent utilisant la relation eq. 2.10. Pour une température de traitement supérieure à  $700^{\circ}\text{C}$ , on constate une meilleure concordance des résultats de la microscopie avec les tailles moyennes des rayons X qu'avec les domaines cohérents.

Dans la suite de ce travail, on considéra dans nos analyses,

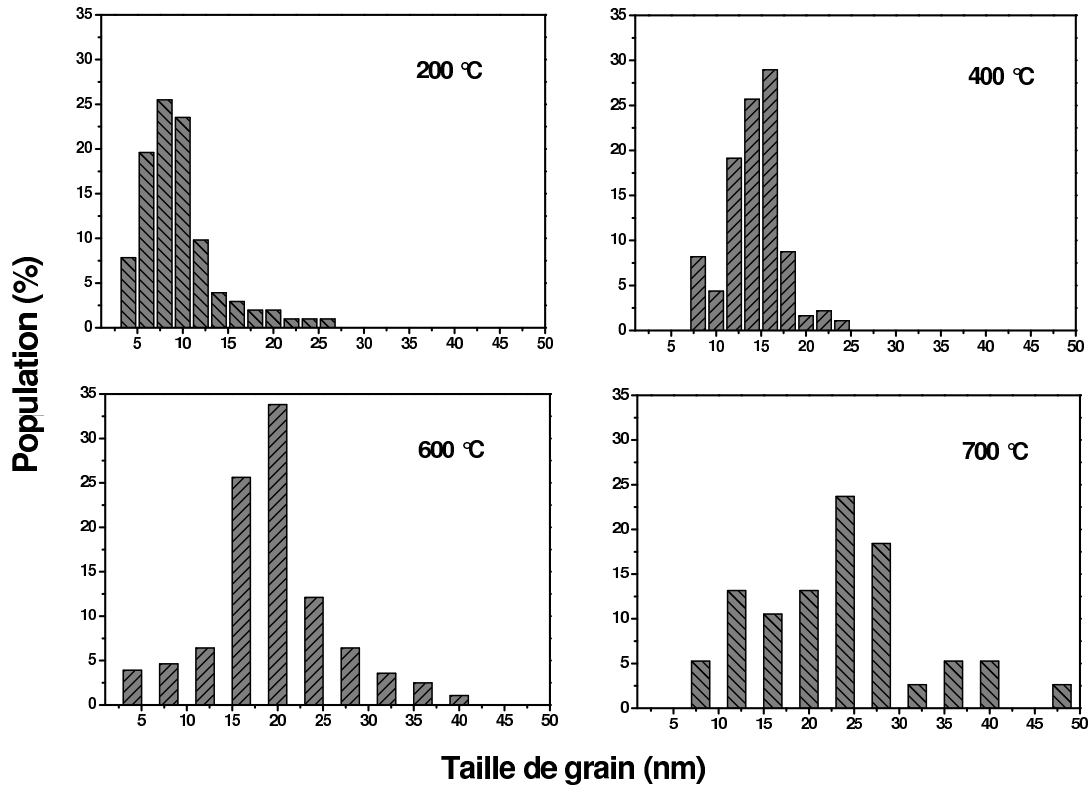


Fig. 2.12 – Histogrammes de distribution de taille de grains du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour différentes températures de traitement.

- \* les domaines cohérents comme taille moyenne des grains pour les ferrites spinelles  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  frittés jusqu'à  $400^\circ C$ ; néanmoins, cette approximation reste discutable puisque la microscopie ne nous renseigne pas d'avantage sur la morphologie des particules;
- \* les tailles moyennes calculées pour une géométrie sphérique pour les échantillons traités à  $T_{calcination} \geq 700^\circ C$ .

En conclusion, on utilisera pour la suite les tailles de grains reportées dans la quatrième colonne du tableau 2.4.

Les histogrammes de la figure 2.12 permettent de faire une étude quantitative des statistiques de distribution de taille de grains<sup>2</sup>. En effet, pour les grains de petite taille ( $D < 10 \text{ nm}$  pour une température de calcination inférieure ou égale à  $400^\circ C$ ), la distribution suit une loi *log-normale* comme reporté dans la littérature pour des nanoparticules synthétisées par voies chimiques douces [Bac86, Gra76]. Pour les tailles de grains plus importants, la distribution statistique tend sensiblement vers une loi normale.

<sup>2</sup>Voir section 2.5.3.1

## 2.5 Propriétés magnétiques des spinelles mixtes $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$

Les nanoparticules du spinelle  $NiZnCuFe_2O_4$  possèdent une taille moyenne de 9 nm pour la plus faible température de calcination (200°C). Par conséquent, un comportement superparamagnétique est susceptible d'apparaître pour ces nanoparticules à température ambiante. Une investigation physique a été réalisée afin d'explorer cette hypothèse.

### 2.5.1 Superparamagnétisme de particules de ferrite ultrafines ( $T_{Blocage} \leq 300K$ )

Plusieurs techniques permettent de mettre en évidence le superparamagnétisme dans des particules ultrafines. Bien évidemment, les mesures ont un rapport direct ou indirect avec la réponse magnétique des nanoparticules.

#### 2.5.1.1 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie *Mössbauer* présente d'énormes avantages en raison de son caractère de sonde locale et de son extrême sensibilité à l'environnement atomique et aux effets dynamiques des moments magnétiques intrinsèques. Les données obtenues par cette méthode sont donc des spectres résultant d'effets induits par les différentes espèces et non une moyenne de ces effets. Particulièrement pour l'étude des oxydes qui nous intéressent dans ce travail, elle permet de distinguer précisément et de quantifier les différents types d'ions Fer ( $Fe^{2+}$ , paramagnétique,  $Fe^{3+}$ , ferromagnétique) selon la nature de leur environnement et leurs états de valence. La technique permet de distinguer les interactions des nuages électroniques des deux ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  avec le noyau atomique. En effet, dans le cas d'une source de  $Fe^{57}$  on peut doser le fer par la mesure de l'induction hyperfine au noyau, qui provient des spins non appariés et dépend donc de l'état d'oxydation de l'atome, ainsi que par celle du déplacement isomérique (voir l'annexe C pour plus de détails).

Par ailleurs, elle peut permettre, dans certaines configurations électroniques, de distinguer les atomes de surface des atomes de cœur dans les nanoparticules par exemple [Tro03].

De plus, la spectroscopie *Mössbauer* est sensible aux fluctuations dynamiques de l'aimantation dans le cas de particules magnétiques de petite taille. Cette sensibilité permet de mettre en évidence le passage de particules d'un état « magnétiquement » bloqué vers un état superparamagnétique en fonction de la température ou d'un champ appliqué.

Des mesures de l'effet *Mössbauer* ont été réalisées sur les ferrites spinelles  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  à l'aide d'un spectromètre conventionnel à source de  $Co^{57}$  dans une matrice de Rhodium, en géométrie de transmission. La source se déplace par un signal de commande de vitesse linéaire triangulaire (accélération constante). Le spectromètre a été calibré à l'aide d'une feuille de fer ultra-pure de 12  $\mu m$  d'épaisseur. Les mesures en fonction de la température ont été réalisées dans une plage allant de 5 K

à 300 K avec la possibilité d'appliquer un champ de 3T.

Les spectres *Mössbauer* enregistrés à température ambiante sont reportés sur la figure 2.13 en fonction de la taille des grains. Les données expérimentales ont été ajustées avec les programmes « *LGFIT* » [Mee75] et « *NORMOS* » [Bra87] respectivement pour les sites discrets (fig 2.13a-f) et les distributions du champ (fig 2.13-a'-f') en considérant un profil de raies *Lorentzien*.

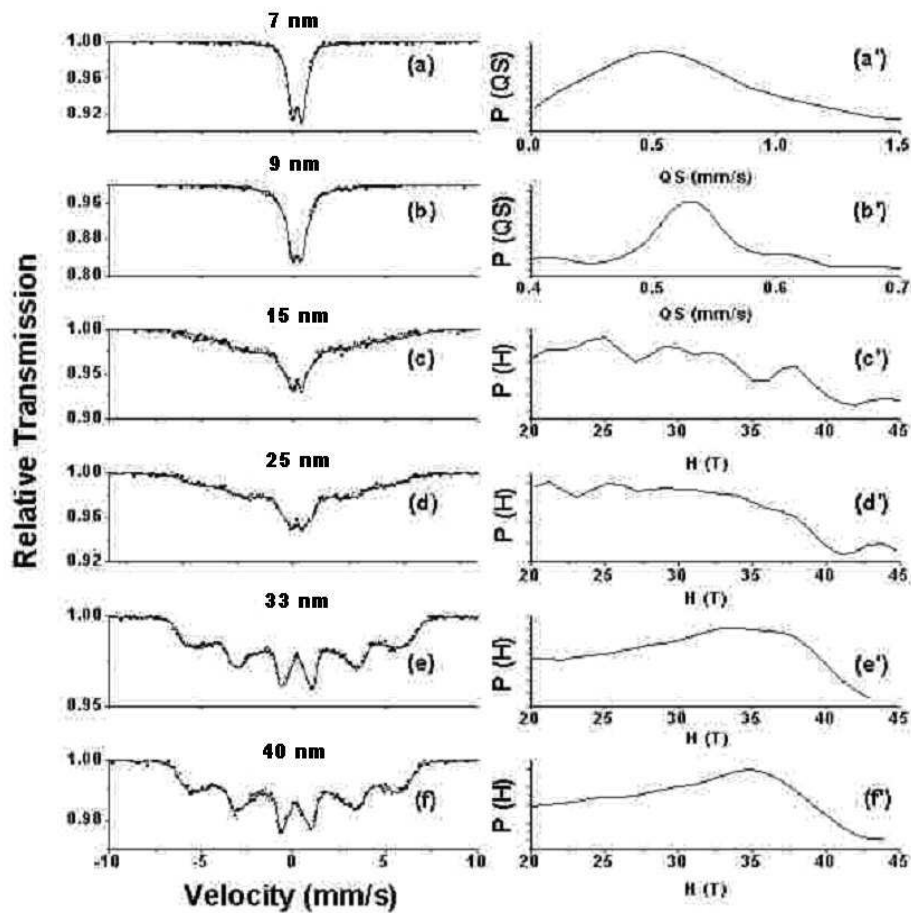


Fig. 2.13 – Spectres Mössbauer à température ambiante du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour différentes tailles de grains. (a-f) Spectres des différents sites ; (a'-f') probabilité de distribution du champ local.

Les spectres relevés pour les tailles de grains de 7 et 9 nm (fig 2.13-a-b) montrent un « doublet », caractéristique des atomes paramagnétiques, avec un élargissement vers les

épaules. Dans ce cas, une distribution de *doublets quadrupolaires* a été utilisée pour l'ajustement des spectres. En effet, le doublet est attribué à la relaxation superparamagnétique des particules très fines alors que l'élargissement correspond aux particules de taille plus grande pour lesquelles le « *sextet*<sup>3</sup> », caractéristique des atomes ferromagnétiques, ne s'est pas complètement développé. Les probabilités de distribution du champ obtenues par l'ajustement des spectres sont reportés sur les figures (fig 2.13-*a'*-*b'*).

Les valeurs du *déplacement isomérique (IS)* extraites des distributions confirment l'état de valence de l'ion  $Fe^{3+}$  dans les ferrites. Celles de la *séparation quadrupolaire (QS)* sont indicatives de la présence d'un gradient de champ électrique autour du noyau  $^{57}Fe$  de la cible (voir tableau 2.5). Il est intéressant de rappeler à ce niveau, que pour l'extraction des paramètres hyperfins, on a utilisé plutôt les distributions de champ puisque l'écart quadratique de l'ajustement est beaucoup plus faible que pour les spectres discrets.

Pour les tailles de grains 15 et 25 nm les spectres montrent un « *sextet* » beaucoup plus prononcé (fig 2.13-*c-d*) et une distribution de champ hyperfin interne avec une large bosse dans la région de champ 15-40 T (fig 2.13-*c'*-*d'*). Pour l'ajustement, un champ hyperfin « *sextet* » et un doublet quadrupolaire discret ont été utilisés. Le fait qu'il n'y ait pas de pics bien définis sur les distributions de champ témoigne du désordre magnétique dû essentiellement à la distribution de taille de grains. Les paramètres hyperfins sont extraits dans la tableau 2.5.

Finalement pour les tailles de grains 25 et 30 nm, les spectres (fig 2.13-*e-f*) illustrent le « *sextet* » typique de la signature de la relaxation ferromagnétique. Ces spectres sont ajustés avec une distribution de champ hyperfin et les probabilités  $P = f(H)$  sont représentées sur la figure 2.13-*e'*-*f'*.

Les spectres *Mössbauer* à l'ambiante ont démontré la relaxation superparamagnétique des particules ultrafines du ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ . Afin de rendre compte de ce comportement, des spectres *Mössbauer* en fonction de la température ont été enregistrés pour l'échantillon dont la taille moyenne des grains est 9 nm (fig. 2.14). Cette analyse nous permet de localiser la transition ferromagnétique  $\Rightarrow$  superparamagnétique à la température de blocage  $T_B$ .

La présence de spectres en *sextet* à basse température sur la figure 2.14-*f* démontre que les *doublets* observés pour le même échantillon à température ambiante sont dus à l'état de relaxation superparamagnétique des particules fines.

L'ajustement du spectre de la figure 2.14-*f* où les particules sont dans un état ferromagnétique relaxé a été réalisé à l'aide de deux *sextets* discrets. Les paramètres hyperfins sont reportés dans la figure 2.14. Les valeurs faibles du déplacement isomérique (*IS*) et de la séparation quadrupolaire (*QS*) sont attribués aux ions  $Fe^{3+}$  localisés sur les sites tétraédriques. Les  $Fe^{3+}$  localisés sur les sites octaédriques donnent des valeurs de *IS* et *QS* plus importantes. La répartition cationique est en léger excès pour les sites A (52%) contre (48%) pour les sites B. Néanmoins, l'écart reste faible et surtout dépendant de la précision des ajustements numériques des spectres. Compte

<sup>3</sup>six composantes du champ hyperfin local dans un cristal ferromagnétique (voir annexe C).

Taille des particules ( <i>nm</i> )	Ajustement des spectres	IS ( $\text{mm s}^{-1}$ )	QS ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$H_{\text{int}}$ (T)
7	D	0.22	0.77	–
9	D	0.25	0.53	–
15	D	0.26	0.40	–
15	S	0.13	0.36	21.2
25	D	0.26	0.52	–
25	S	0.15	0.16	21.2
33	S	0.21	0.01	25
40	S	0.12	0.04	25

TAB. 2.5 – Paramètres hyperfins du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  extraits de l'ajustement des spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante. Nota : **D** = doublet, **S** = sextet.

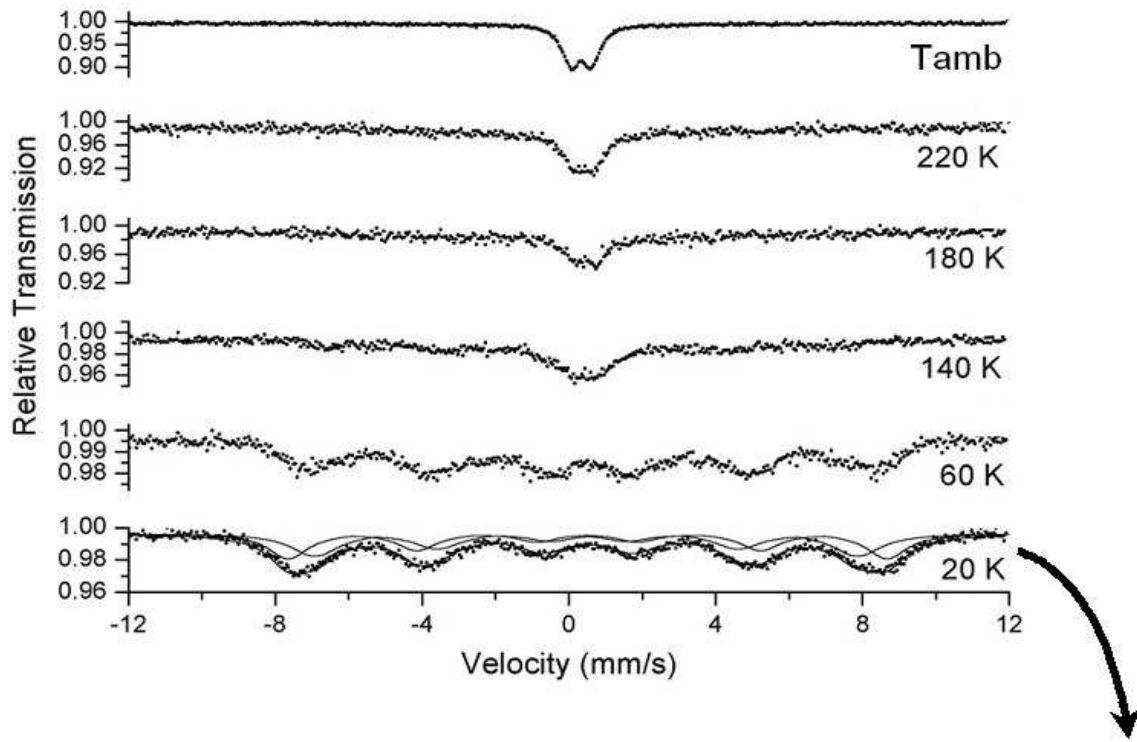
tenu de ces incertitudes expérimentales, la distribution cationique des ions  $Fe^{3+}$  est bonne.

### 2.5.1.2 Susceptométrie en fonction de la température

Une autre technique très utilisée permet de mettre en évidence la relaxation superparamagnétique dans les particules fines [Dor98]. En effet, l'évolution de la susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température passe par un maximum au moment de la transition ferromagnétique  $\Rightarrow$  superparamagnétique et plus particulièrement à la température de blocage (voir la section 1.7 et l'équation 1.50).

Des mesures de la partie réelle de la susceptibilité alternative  $\chi'_{AC}$  ont été effectuées à l'aide d'un susceptomètre classique à deux bobines pour une fréquence  $F = 33 \text{ Hz}$  et un champ alternatif d'amplitude de  $8000 \text{ A/m}$  (voir annexe D pour plus de détails sur la susceptométrie). Les échantillons ont été mis sous forme de disques de  $8 \text{ mm}$  de diamètre sous une pression de  $12 \text{ MPa}$ . Les relevés ont été effectués dans une plage de température de  $80\text{--}450 \text{ K}$ . Les résultats sont reportés dans la figure 2.15.

Les courbes de la figure 2.15-a pour des tailles de particules allant jusqu'à  $25 \text{ nm}$  montrent une allure caractéristique de la relaxation superparamagnétique. Les courbes correspondant aux tailles  $33$  et  $40 \text{ nm}$  présentent une décroissance abrupte de la susceptibilité signature classique de la transition ferromagnétique  $\Rightarrow$  paramagnétique. La présence de petites particules superparamagnétiques n'est pas exclue pour ces deux derniers échantillons, mais leur comportement est nettement dominé par l'ordre magnétique imposé par les particules ferromagnétiques (éventuellement par les interactions dipolaires).



Site	IS (mm s <sup>-1</sup> )	QS (mm s <sup>-1</sup> )	H <sub>int</sub> (T)	Occupation (%)
A	0.50	0.04	45.9	52
B	0.52	0.03	50.7	47

Fig. 2.14 – Spectres Mössbauer en fonction de la température (de 20 K jusqu'à l'ambiante) du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour une taille de grains de 9 nm [Cha06].

Les températures de Curie ferromagnétiques,  $T_{Cf}$ , obtenues pour une susceptibilité réciproque ( $1/\chi$ ) tendant vers 0 « transition paramagnétique », ainsi que les températures de blocage,  $T_B$ , sont reportées dans le tableau 2.6.

L'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour les ferrites dont les tailles de grains font 7, 9 et 15 nm est représenté sur la figure 2.15-b. Les courbes ont été ajustés à l'aide d'une loi classique de *Curie-Weiss*

$$\frac{1}{\chi_{AC}} = \frac{(T - T_w)}{C} \quad (2.11)$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $T_w$  représente la température de Weiss ( $\approx$  de la température de Curie paramagnétique pour un échantillon ferromagnétique). Théoriquement pour un échantillon superparamagnétique,  $T_w$  tend vers 0, typique de l'évolution de la loi de Curie  $\propto 1/T$ . Les températures de Weiss pour tous les échantillons



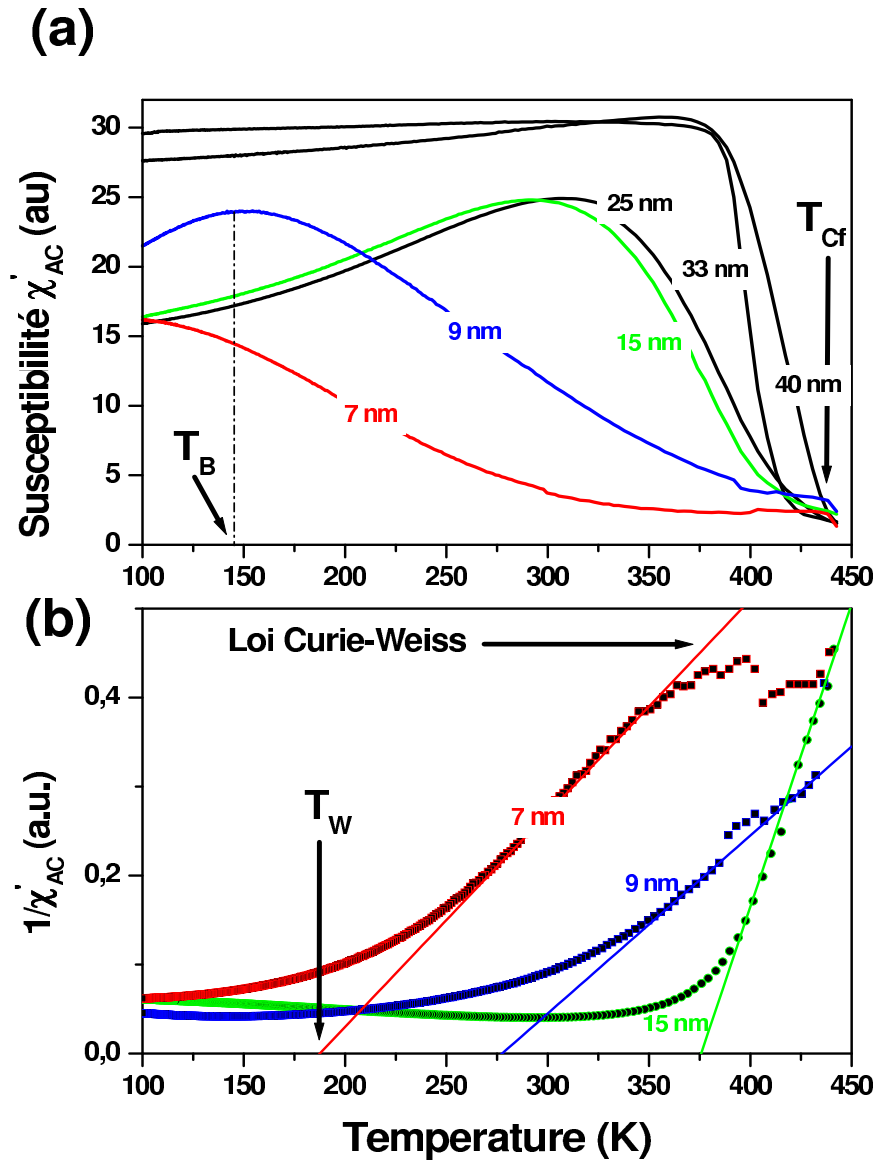


Fig. 2.15 – (a) Susceptibilité magnétique alternative  $\chi'_{AC}$ , (b) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour différentes tailles de grains du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  [Cha06].

sont reportées dans le tableau 2.6. On constate tout d'abord que plus la taille des grains augmente plus les valeurs de  $T_w$  se rapprochent de  $T_{Cf}$  jusqu'à quelques Kelvin de différence.

Par ailleurs, les valeurs de  $T_w$  non nulles démontrent l'existence d'interactions magnétiques de type dipôle-dipôle entre grains et donc un champ moyen moléculaire non nulle. Afin de tenir compte de ces interactions dipolaires, la relation 1.50 de Néel-Brown est souvent réécrite sous sa forme modifiée [Dor97]



Taille des particules (nm)	$T_w$ (K)	$T_{Cf}$ (K)	$T_B$ (K)
7	170	326	88
9	270	386	146
15	377	406	282
25	390	413	291
33	410	428	–
40	410	438	–

TAB. 2.6 –  $T_B$  température de blocage,  $T_w$  température de Weiss,  $T_{Cf}$  température de Curie ferromagnétique pour le ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  déduites à partir des courbes de susceptibilité (fig. 2.15). Pour  $D_{particule} \geq 33$  nm, on n'observe pas de relaxation superparamagnétique.

$$T_B = \frac{K_{an} V + E_{inte}}{k_B \ln(\tau_m/\tau_0)} \quad (2.12)$$

où  $E_{inte}$  représente la barrière d'énergie due aux interactions dipolaires. Dormann et al. [Dor98] ont démontré expérimentalement pour des systèmes magnétiques dilués (nanoparticules de  $\gamma Fe_2O_3$  dispersées dans un polymère) que la température de blocage augmente avec les interactions dipolaires. Afin de permettre le retournement de l'aimantation, l'énergie thermique doit être plus élevée pour compenser la barrière d'énergie à franchir de l'équation 2.12 avec cette fois-ci la contribution de l'énergie d'interaction magnétostatique.

### 2.5.2 Anisotropie effective et effet de surface

Les températures de blocage déterminées à partir de la susceptométrie en fonction de la température et les tailles moyennes des grains superparamagnétiques déduites des rayons X vont nous permettre d'estimer la constante d'anisotropie  $K_{an}$  de l'équation 1.50. Dans cette étude, on néglige les interactions dipolaires entre grains. Les mesures de susceptométrie ont été effectuées à une fréquence de 33Hz donc le temps caractéristique de la mesure est  $\tau_m \approx 30$  ms et  $\tau_0 = 10^{-10}$  s. L'équation 1.50 s'écrit alors  $K_{an} V = 19.62 k_B T_B$  considéré aussi comme la condition du superparamagnétisme dans nos conditions de mesure. En effet, au dessus de la température de blocage  $T_B$ , les particules satisfaisant la relation précédente, relaxent dans un temps équivalent à celui de la mesure  $\approx 30$  ms. En dessous de  $T_B$ , elles se bloquent « magnétiquement » et l'énergie d'anisotropie peut être évaluée, dans le cas de particules supposées sphériques, avec la relation

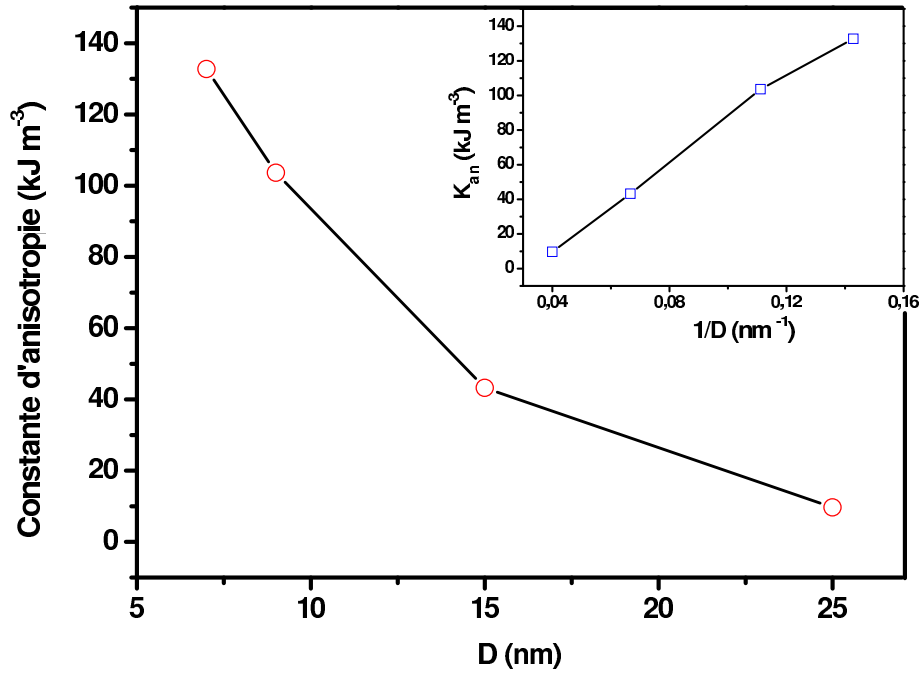


Fig. 2.16 – Variation de la constante d'anisotropie effective en fonction de la taille de grains du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [Cha06].

$$K_{an} = \frac{117.62 k_B T_B}{\pi D^3} \quad (2.13)$$

Par ailleurs, la constante d'anisotropie est généralement qualifiée de constante *effective* puisqu'elle englobe toutes les formes d'anisotropie présentes dans les nanoparticules.

Pour les particules les plus fines, la figure 2.16 montre que la constante d'anisotropie est beaucoup plus importante que sa valeur dans le matériau massif [Mou96]. Cette valeur élevée de la constante d'anisotropie est classiquement attribuée à la contribution d'anisotropie de surface qui domine toutes les autres formes d'anisotropie pour des particules ultra-fines ( $surface/Volume \gg 1$ ). En effet, plus les particules sont petites plus il y a des atomes ou des ions qui apparaissent en surface accentuant ainsi l'effet de l'anisotropie de surface [Mou96, Kod96, Mur96, Jia99]. Théoriquement, ceci a été bien prédit par Néel [Née47].

La variation de l'anisotropie en fonction de  $1/D$  est linéaire (fig 2.16), caractéristique de la présence d'une anisotropie de surface [Née47, Tro03].

Il est intéressant de rappeler que le calcul des constantes d'anisotropie effective est réalisé à la température de blocage des grains superparamagnétiques. Par ailleurs, il est bien connu que la constante d'anisotropie varie considérablement avec la température pour les matériaux massifs [Wol80] et donc les constantes évaluées devraient croître à température ambiante (300 K) de plusieurs fois leur ordre de grandeur à basse température (< 100 K) [Wol80]. Comme exemple illustratif, les grains de 7 nm donnent une constante

d'anisotropie de  $133 \text{ kJ/m}^3$  pour une température de blocage de  $T_B = 88 \text{ K} \approx 0.25 T_C$ . Cette valeur décroît à  $21.9 \text{ kJ/m}^3$  pour  $T_B = 291 \text{ K} \approx 0.66 T_C$  pour une taille de grains de 25 nm.

L'inversion cationique joue aussi son rôle sur l'évolution de la constante d'anisotropie. En conclusion, on peut dire que la décroissance de  $K_{an}$  est liée indirectement à l'évolution de la taille des grains, elle peut être corrélée essentiellement aux variations thermiques et à l'ordre magnétique dans les nanoparticules [Tun02, Kac02].

### 2.5.3 Modèles descriptifs des courbes d'aimantation

Lorsque le temps de mesure est très supérieure à celui de la relaxation ( $\tau_m \gg \tau$ ), la théorie du paramagnétisme traduit bien la réponse magnétique des particules superparamagnétiques relaxées en terme de courbe d'aimantation  $M = f(H)$ . En effet, l'aimantation moyenne mesurée correspond à

$$\langle M \rangle = \frac{m}{V} \langle \cos \theta \rangle \quad (2.14)$$

où  $m$  est le moment magnétique,  $V$  est le volume moyen des grains et

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{(\int_0^\pi \exp(-\frac{K_{AN}V}{k_B T}) \cos \theta \sin \theta)}{(\int_0^\pi \exp(-\frac{K_{AN}V}{k_B T}) \sin \theta)}$$

Lorsque l'énergie d'anisotropie peut être négligée, l'énergie libre se présente sous forme d'énergie *Zeeman* et on peut écrire  $E = \mu_0 M_s H V$  pour des particules monodomaines  $m = M_s V$ . L'aimantation est donnée alors par la loi de *Langevin* paramagnétique [Dor92]

$$\langle M \rangle = M_s \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 M_s H V}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

avec  $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$  est la fonction de *Langevin*. Du point de vue phénoménologique, l'équation 2.15 indique qu'à température constante le superparamagnétisme apparaît si la taille des particules diminue. Réciproquement, à volume magnétique constant (taille de grains constante) le superparamagnétisme disparaît à basse température. Une propriété intéressante des particules superparamagnétiques est mise en évidence par l'équation 2.15 puisqu'elle montre que le champ coercitif est quasi-nul dans les matériaux constitués de particules ultrafines ( $M \approx 0 \Leftrightarrow H \approx 0$ ). Nous reviendrons sur cette propriété dans la section suivante.

Deux cas limites sont intéressants à étudier :

- pour un champ magnétique appliqué intense ou une faible température ( $x \gg 1$ )

le matériau peut ainsi être saturé puisque l'aimantation tend vers sa valeur maximale  $M_s$

- pour un faible champ appliqué ou une température importante ( $x \ll 1$ )

$\mathcal{L}(x) \approx x/3$  et l'aimantation s'écrit

$$\langle M \rangle = \frac{\mu_0 M_s^2 H V}{3k_B T} \quad (2.16)$$

Dans ce cas, on peut donner l'expression de la susceptibilité satisfaisant à une loi de Curie

$$\chi = \frac{\langle M \rangle}{H} = \frac{\mu_0 M_s^2 V}{3k_B T} \quad (2.17)$$

Théoriquement l'équation 2.15 permet d'ajuster numériquement les courbes d'aimantation  $M = f(H)$  de particules superparamagnétiques à température et taille de grains constantes. Cependant, en pratique le problème récurrent est celui de la taille des particules. En effet, dans la plupart des poudres de grains superparamagnétiques, on est confronté à une distribution de taille de grains qui fait que la courbe de *Langevin* (l'équation 2.15) s'écarte de l'allure réelle de la courbe d'aimantation.

### 2.5.3.1 Modèle de *Langevin* amélioré, distribution de taille de grains

La distribution de taille de grains affecte sensiblement le comportement magnétique des particules superparamagnétiques [Fon02, Res99]. On peut tenir compte de cette distribution en réécrivant l'équation 2.15 sous forme d'une somme continue de fonctions de *Langevin* pondérées par une distribution statistique de taille de particules [Est97]

$$\langle M(H, T) \rangle = \frac{M_s}{V_T} \int_0^\infty V(D) \mathcal{L}\left[\frac{\mu_0 M_s V(D) H}{k_B T}\right] f(D) dD \quad (2.18)$$

avec  $D$  le diamètre des particules fines supposées sphériques,  $V(D)$  le volume individuel de particule,  $f(D)$  est la distribution de taille de grains et  $V_T$  le volume totale de tous les volumes magnétiques défini par  $V_T = N \int_0^\infty V(D) f(D) dD$  où  $N$  est le nombre de particules de diamètre  $D$ . La distribution de taille de particules fines suit généralement une loi *lognormale* [Res99]

$$f(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln(D/D_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.19)$$

où  $\sigma$  représente l'écart-type de la loi lognormale et  $D_0$  le diamètre moyen des particules qu'on lie généralement au diamètre médian  $D_m$ , plus facile à lire sur le graphe de la loi, par  $D_0 = D_m \exp(-\sigma^2/2)$ .

Les courbes d'aimantation pour les échantillons traités thermiquement à  $200^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  ont été ajustées par la loi de *Langevin* pondérée (eq. 2.18). Le calcul numérique a été réalisé à l'aide d'un programme développé sous *Matlab 7.0* utilisant le *package* des

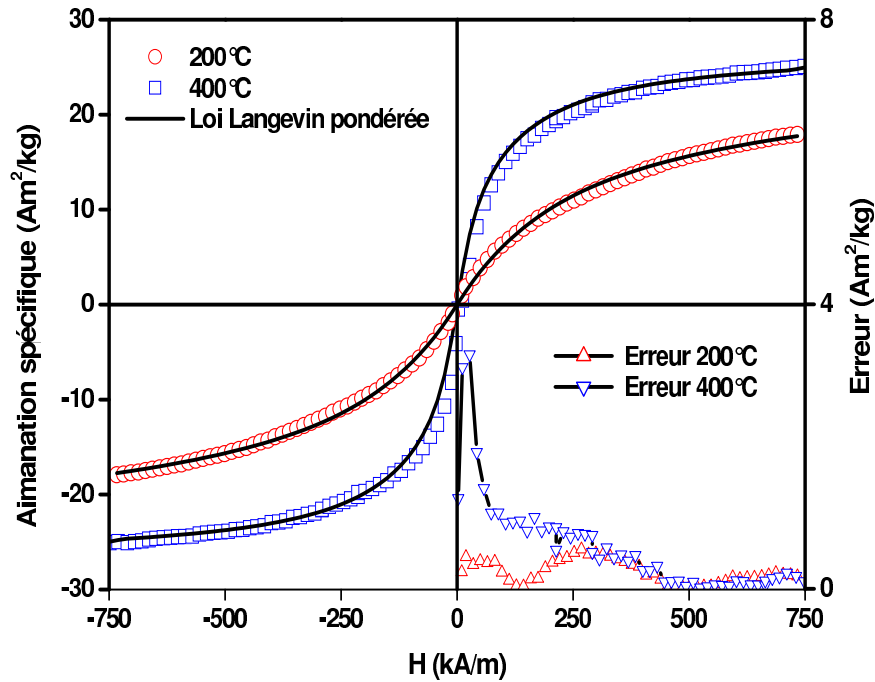


Fig. 2.17 – Courbes d'aimantation du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  calciné à 200 °C et 400 °C. L'ajustement est réalisé par la loi Langevin pondérée (relation 2.18). Les erreurs d'optimisation en fonction du champ sont représentées dans la quatrième cadran.

outils d'optimisation et d'ajustement au sens de minimisation de l'écart quadratique moyen. On a pu ainsi optimiser les paramètres de la loi lognormale ( $D_0$  et  $\sigma$ ). La taille moyenne des grains  $D_0$  a été extraite par les mesures magnétiques, donc représente une taille « *magnétique* ». Les résultats sont présentés sur la figure 2.17 et les paramètres d'optimisation dans le tableau 2.7.

Les erreurs d'ajustement de la figure 2.17 montrent clairement que cette technique sur-estime la fréquence des grosses particules pour les champs faibles (la courbe d'ajustement passe au dessus de la courbe d'aimantation) et sous-estime les petites particules pour les champs importants (la courbe d'ajustement passe en dessous de la courbe d'aimantation).

Par ailleurs, les histogrammes déterminés par microscopie électronique en transmission ont été aussi ajustés par une loi lognormale afin de justifier les calculs précédents. Ces histogrammes permettent d'accéder plutôt à une taille « *physique* » des particules et donc seront toujours supérieures aux tailles magnétiques obtenus par ajustement [Fon02]. Par contre, ces dernières devraient se rapprocher d'avantage de la taille moyenne déterminée par les rayons X or ce n'est pas le cas (voir tableau 2.7). En effet, ceci peut être expliqué en partie par la différence entre l'aimantation à saturation mesurée  $M_s^{exp}$  et celle calculée  $M_s^{cal}$  due à l'insuffisance du champ maximal appliqué ( $\pm 0.9 T$ ).

Quant à la différence des aimantations à saturation pour les deux échantillons, elle est due à l'inversion cationique des ions  $Fe^{3+}$  qui continuent à migrer des sites octaédriques vers les sites tétraédriques au cours du traitement thermique.

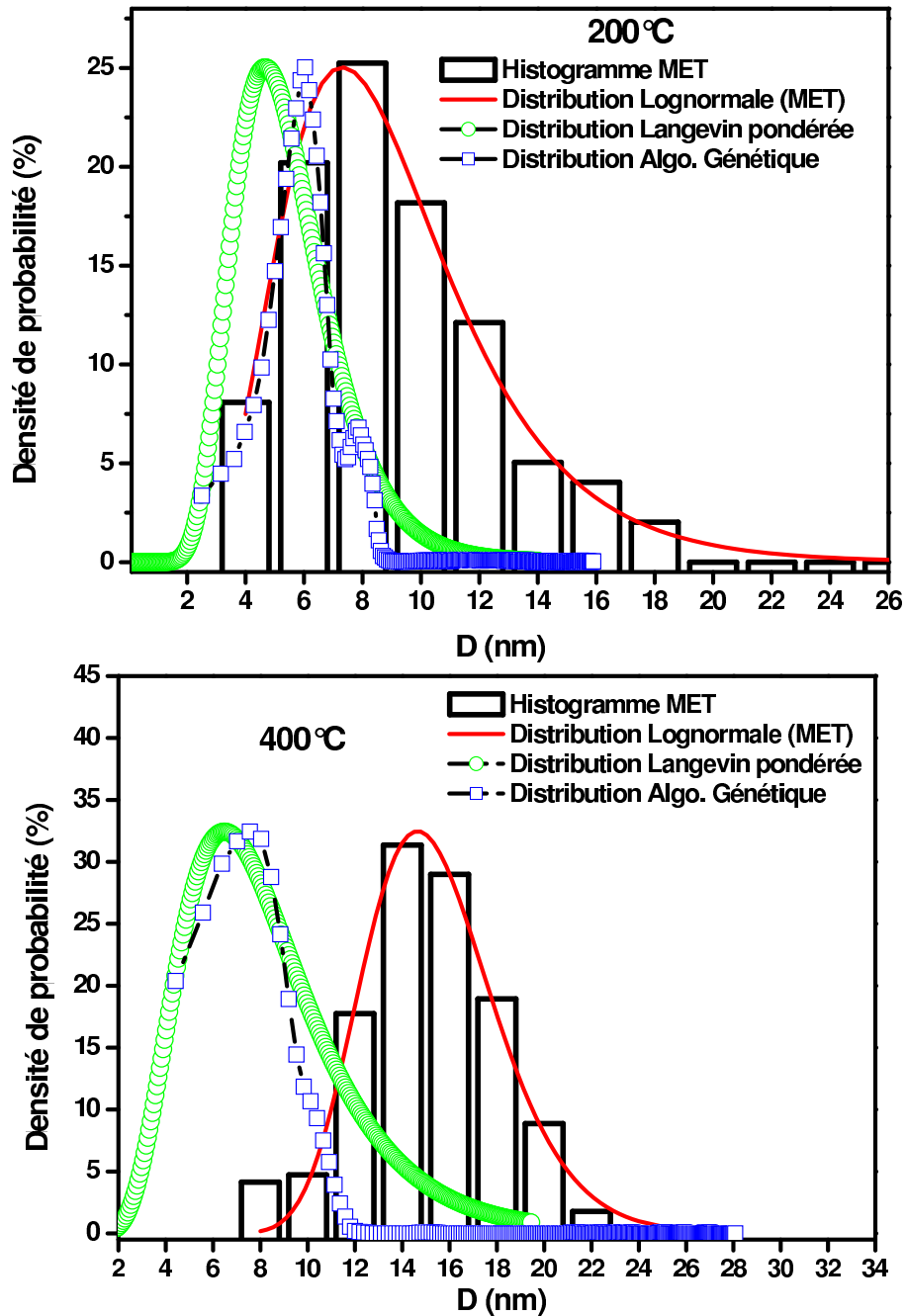


Fig. 2.18 – Distributions de taille de grains du ferrite spinelle  $Ni_{0,2}Zn_{0,6}Cu_{0,2}Fe_2O_4$  fritté à 200°C et 400°C obtenues par analyse structurale (MET) et par mesures magnétiques utilisant une loi de Langevin pondérée et un algorithme génétique, rappelons aussi que  $D_{XRD}^{200} = 7 \text{ nm}$  et  $D_{XRD}^{400} = 9 \text{ nm}$  [Amm06].

Les histogrammes et les distributions de taille de grains sont reportés sur la figure 2.18.

Température (°C)	XRD	MET		
	D <sub>XRD</sub> (nm)	D <sub>MET</sub> (nm)	$\sigma$	$\chi^2$
200	7	7.4	0.39	0.00142
400	9	14.7	0.19	0.00031

Température (°C)	<i>Langevin pondérée</i>					AG	
	M <sub>s</sub> <sup>exp</sup> (Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	M <sub>s</sub> <sup>cal</sup> (Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> )	D <sub>Lan</sub> (nm)	$\sigma$	$\Delta_{quad}$	D <sub>AG</sub> (nm)	$\Delta_{quad}$
200	18	25.6	4.3	0.32	5.4	6.6	0.3
400	25	27.2	6	0.41	8.8	7.4	4.5

TAB. 2.7 – Les tailles moyennes de particules obtenues par les différentes techniques présentées sur la figure 2.18 (AG = Algorithme génétique). Les ajustements des distributions sont évalués par un test d'adéquation  $\chi^2$  pour l'analyse structurale (MET) et par l'écart quadratique  $\Delta_{quad}$  pour les courbes magnétiques.

### 2.5.3.2 Algorithme génétique et distributions statistiques ajustées « Granulométrie de Langevin »

La technique précédente nous a permis de déterminer la distribution de taille de grains, présumée suivre une loi lognormale, à partir des courbes d'aimantation. Par conséquent, les tailles moyennes déduites n'étaient pas en accord parfait avec les tailles physiques extraites de la microscopie et de la diffraction des rayons X.

Afin d'éviter toute hypothèse, pouvant biaiser le résultat, sur la distribution de taille de grains, on a opté pour l'utilisation d'un algorithme génétique pour l'ajustement des courbes magnétiques en respectant toujours un comportement magnétique suivant une loi de *Langevin* [Kak04].

Plusieurs techniques numériques sont utilisées pour l'extraction de la distribution de taille de grains, on peut citer comme exemple la méthode de régularisation (minimisation directe de l'écart quadratique entre l'aimantation théorique et expérimentale  $\Delta = \sum_{k=1}^L [M_{cal}^k(H) - M_{exp}]^2$  ou encore la technique *Monte-Carlo* etc ... [Kak05]). L'algorithme génétique est de loin le plus fiable numériquement dans le traitement des courbes magnétiques puisqu'il permet de déterminer des distributions statistiques simples ou bimodales. Il a été testé avec succès sur des distributions simulées bimodales de matériaux composites (Distribution Gaussienne + Lognormale) [Kak04].

En effet, cette technique applique indirectement la loi de *Langevin* sur des ensembles de solutions de distributions sous forme de populations respectant une certaine hiérarchie génétique pour couvrir tous les croisements possibles entre elles sans qu'il y ait de recrudescence [Kak04].

Après plusieurs itérations, la solution retenue est celle qui répond aux deux critères suivants [G.A04]

- \* L'aimantation à saturation calculée doit tendre impérativement vers l'aimantation à saturation expérimentale introduite comme paramètre du programme avec la température de mesure.

$$\lim_{(H \rightarrow \infty)} M(H, T) = \sum_{k=1}^N f_k(\mu_k) \mu_k \longrightarrow M_s^{exp} \quad (2.20)$$

- \* L'écart quadratique entre les courbes d'aimantation calculée et expérimentale doit être minimal.

Les données récoltées du programme génétique se présentent sous la forme d'une distribution de moment magnétique  $m$  (exprimé en magnéton de Bohr  $\mu_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{Am}^2$ ) dans le volume de l'échantillon. L'équation 2.18 peut être réécrite aussi sous sa forme discrète comme suit

$$\langle M(H, T) \rangle = \frac{1}{V_T} \sum_{k=1}^N \mathcal{L}\left[\frac{\mu_0 m_k H}{k_B T}\right] f(m_k) \quad (2.21)$$

L'objectif visé est de déterminer la distribution des moments magnétiques reliée aussi à la taille de particule  $m_k = M V(D)$  directement à partir de l'ajustement des courbes d'aimantation expérimentales.

Si on suppose que les particules sont sphériques et monodomaines possédant une polarisation intrinsèque spontanée égale à la polarisation à saturation macroscopique  $J_s$  en  $T$ , on peut déduire la taille moyenne des particules par la relation

$$\langle D \rangle = \left( \frac{6m\mu_B}{\pi J_s} \right)^{1/3} \quad (2.22)$$

Les courbes d'ajustement déduites du calcul génétique sont présentées sur la figure 2.19 et montrent une erreur d'optimisation nettement plus faible que l'ajustement par la loi de *Langevin* pondérée. Par ailleurs, l'erreur décroît très rapidement vers 0 en fonction du champ pour les deux échantillons et reste plus importante pour l'échantillon dont la taille moyenne des grains est plus grande (échantillon traité à 400°C).

Les distributions génétiques sont reportées dans la figure 2.18 et les tailles moyennes des particules correspondant dans le tableau 2.7. Les distributions sont centrées sur la



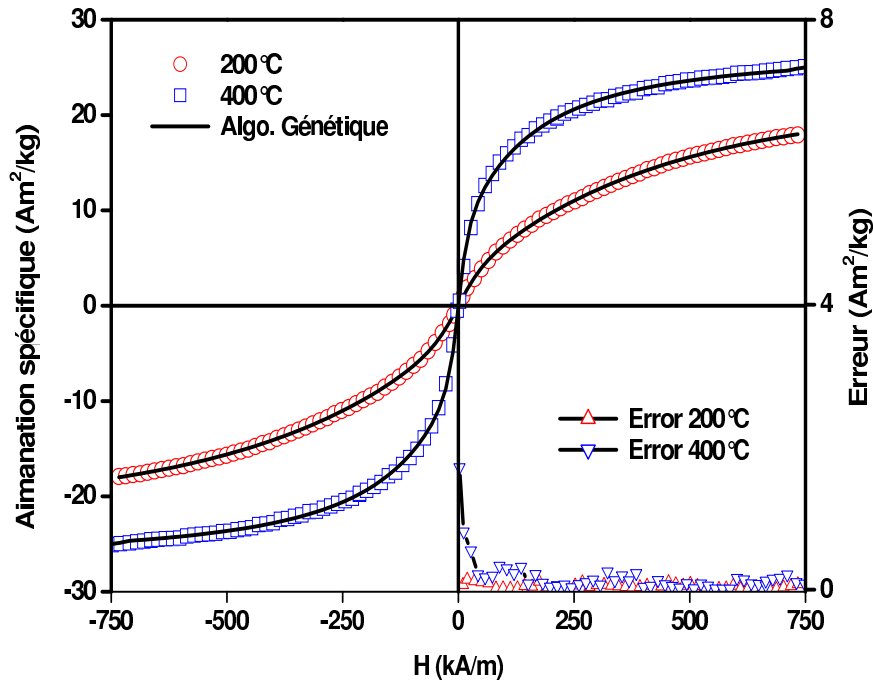


Fig. 2.19 – Courbes d'aimantation du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  fritté à 200°C et 400°C. L'ajustement est calculé à l'aide de l'algorithme génétique. Les erreurs d'optimisation en fonction du champ sont représentées dans le petit cadran.

taille moyenne déduite des Rayons X ( $D_{XRD}^{200} = 7 \text{ nm} \approx D_{AG}^{200} = 6.6 \text{ nm}$ ) contrairement aux distributions lognormales ( $D_{Lan}^{200} = 4.3 \text{ nm} < D_{XRD}^{200}$ ). Pour les deux échantillons, on constate bien que  $D_{AG} < D_{XRD} < D_{MET}$ . Les écarts des résultats de l'algorithme génétique avec les techniques structurales sont beaucoup plus faibles que ceux de l'ajustement *Langevin*. Ceci témoigne de la puissance de calcul de l'algorithme génétique qui ne suppose pas de critères spécifiques sur les distributions testées dans l'ajustement. L'accord des tailles déduites par le programme génétique avec celles de la microscopie reste faible, par contre remarquable avec celles de la diffraction. Les déviations constatées par rapport à l'imagerie nécessitent quelques commentaires. Le fait que  $D_{XRD} < D_{MET}$  pour le ferrite traité à 200°C peut être expliqué par la mauvaise cristallisation de la surface des particules qui, au lieu de diffracter les rayons X, les diffuse. Pour le ferrite traité à 400°C, l'écart entre  $D_{XRD}$  et  $D_{MET}$  est plus important. En effet, les grains frittés à 400°C coalescent et deviennent polycristallins. Ils apparaissent comme des grains uniques plus gros dans l'analyse microscopique alors que par diffraction des rayons X, le domaine cohérent cristallographique reste toujours la taille de cristallite.

Le fait que  $D_{AG} < D_{XRD}$  peut être attribué à deux phénomènes. Le premier est le choix arbitraire du temps de relaxation  $\tau \approx 1 \text{ ns}$ . En effet cette constante de Néel peut varier sensiblement avec la nature du matériau. Le second est, comme cela a été évoqué précédemment, la présence d'interactions dipolaires entre grains qui deviennent de plus en plus prépondérantes que la taille des particules augmentent et les distances inter-particules diminuent. En présence de ces interactions, les grains superparamagnétiques vont être couplés « magnétiquement » sous forme de chaîne introduisant ainsi une certaine anisotro-

pie de forme qui bloquent les grains au delà de la température de blocage. Ceci se traduit sur l'ajustement par la loi de *Langevin* par un durcissement de l'approche à saturation et donc une surestimation du nombre de particules les plus fines [Dor96]. Dans tous les cas, une étude plus complète sur un système de particules superparamagnétiques « parfait » (*ferrofluide*) est nécessaire afin de minimiser l'influence des interactions dipolaires. Une autre remarque concerne la distribution génétique du ferrite traité à  $200^\circ\text{C}$  (fig. 2.18), en effet on observe une distribution *bimodale* qui reste bien évidemment à confirmer avec une statistique plus fine extraite de l'analyse structurale (MET ou autre).

En conclusion, on peut dire que l'algorithme génétique est un outil puissant pour l'extraction de distributions de taille de grains et corrobore bien les tailles déduites par la diffraction des rayons X comparé aux méthodes conventionnelles de *Langevin*. Qualitativement, il peut aussi nous renseigner si les interactions dipolaires dans un matériau superparamagnétique commence à prendre de l'ampleur puisque à ce moment la qualité de l'ajustement se dégrade considérablement.

## 2.5.4 Propriétés magnétiques des ferrites spinelles NiZnCu

Les analyses de la section précédente ont montré que les ferrites spinelles  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  traités thermiquement à plus de  $800^\circ\text{C}$  ne sont plus superparamagnétiques. Par ailleurs, la température de Curie pour une taille de grains supérieure à  $30\text{ nm}$  ( $T_{frittage} > 800^\circ\text{C}$ ) de  $428^\circ\text{C}$  et parfaitement cohérente avec les valeurs disponibles dans la littérature pour le ferrite *NiZn* [Ver00, Glo77]. Dans cette section, on va essayer de confirmer l'obtention du ferrite *NiZnCu* parfaitement cristallisé, par la mise en évidence de quelques propriétés magnétiques macroscopiques. Les ferrites *NiZnCu* synthétisés avec un rapport molaire  $x = 0.4$  et  $x = 0.8$  vont être aussi abordés.

### 2.5.4.1 Magnétométrie à échantillon vibrant *VSM* et courbes d'aimantation

Un « *magnétomètre à échantillon vibrant* » a été réalisé au laboratoire à l'époque de la thèse de J. Moulin [Mou01] et amélioré depuis par l'introduction de systèmes de commande numériques et une interface d'acquisition développée sous *Matlab*. Cette technique permet de relever des courbes d'aimantation  $M = f(H)^4$  à température ambiante ( $T \approx 293\text{K}$ ) ou à  $77\text{K}$ . Des courbes thermomagnétiques  $M = f(T)$  peuvent être aussi mesurées dans une plage de température  $[77, 300\text{K}]$  à champ extérieur constant.

La figure 2.20 illustre les courbes d'aimantation quasi-statiques en fonction du champ appliqué balayant  $\pm 720\text{ kA m}^{-1}$  pour les différentes tailles de grains du ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ . Il est clair que les courbes des particules superparamagnétiques  $D < 25\text{ nm}$ , traitées précédemment, présentent bien un comportement typique de courbe de *Langevin* avec une approche à saturation plus difficile que les courbes dont la taille de particules  $D \geq 30\text{ nm}$ . Le champ appliqué maximal de  $720\text{ kA m}^{-1}$  ne suffit guère pour saturer les échantillons superparamagnétiques à température ambiante. Par ailleurs, la courbe d'aimantation du ferrite de taille de grains  $7\text{ nm}$  sature bien à  $77\text{K}$  (fig. 2.21).

<sup>4</sup>La technique expérimentale utilisée est basée sur la mesure du moment magnétique spécifique  $\sigma$  ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ ) en fonction du champ appliqué  $H$  ( $\text{A/m}$ ) dans un échantillon magnétique (voir annexe D pour plus de détails). Dans la suite  $\sigma$  va être appelée aimantation spécifique.

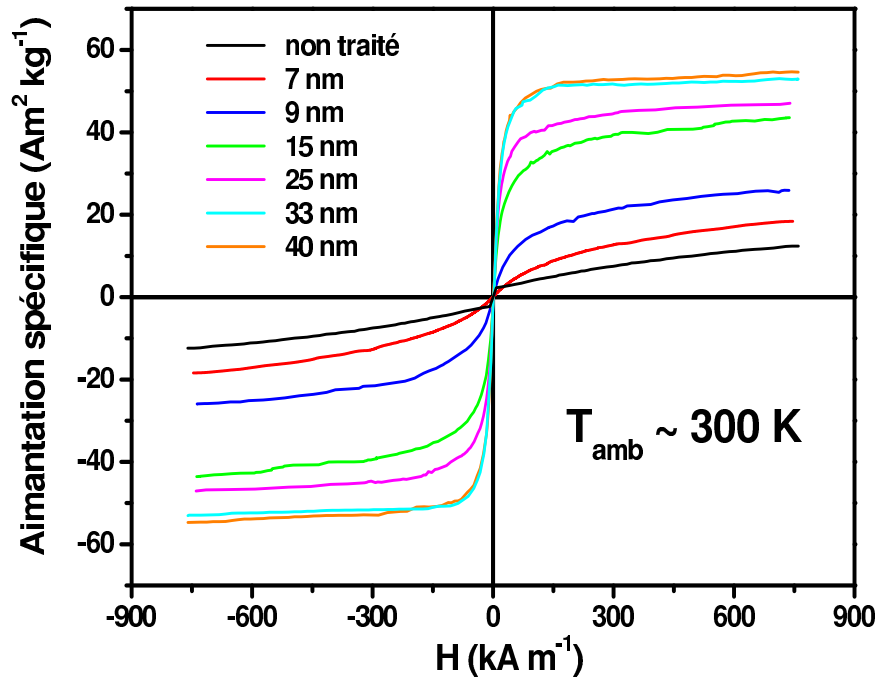


Fig. 2.20 – Courbes d'aimantation du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  mesurées à température ambiante pour différentes tailles de grains [Cha06].

Ceci confirme l'état magnétique bloqué sous lequel se trouve ces particules à 20 K observé sur les spectres *Mössbauer* de la figure 2.14.

Les courbes d'aimantation pour les tailles de grains 33 nm et 40 nm correspondant aux échantillons traités respectivement à 800°C et 900°C approchent la saturation à partir d'un champ de 150  $kA m^{-1}$ . Malgré la présence d'une proportion de particules fines superparamagnétiques, confirmée par la spectroscopie *Mössbauer* (fig. 2.13) et la distribution de taille de grains (fig. 2.12), le comportement des courbes d'aimantation confirme un ordre contrôlé principalement par les particules ferrimagnétiques.

#### 2.5.4.2 Inversion cationique et aimantation à saturation

Les propriétés magnétiques extraites de la figure 2.20 ainsi que les mesures à basse température (90 K) sont présentées dans le tableau 2.8. Les valeurs de l'aimantation spécifique à saturation ( $Am^2 kg^{-1}$ ) ont été relevées par extrapolation à  $1/H_\infty$  des courbes  $M = f(1/H)$  qui deviennent linéaires pour des valeurs de  $H$  très élevées (voir fig. 2.22).

Bien que l'extrapolation permet d'éliminer les phénomènes « parasites », les valeurs de l'aimantation à saturation estimées à température ambiante peuvent être sous-estimées à cause des erreurs numériques d'ajustement. À basse température, tous les échantillons sont dans un état magnétique bloqué etaturent sous un champ de 720  $kA m^{-1}$ . Par conséquent, l'étude de l'aimantation à saturation va être faite à partir des relevés expérimentaux à basse température.

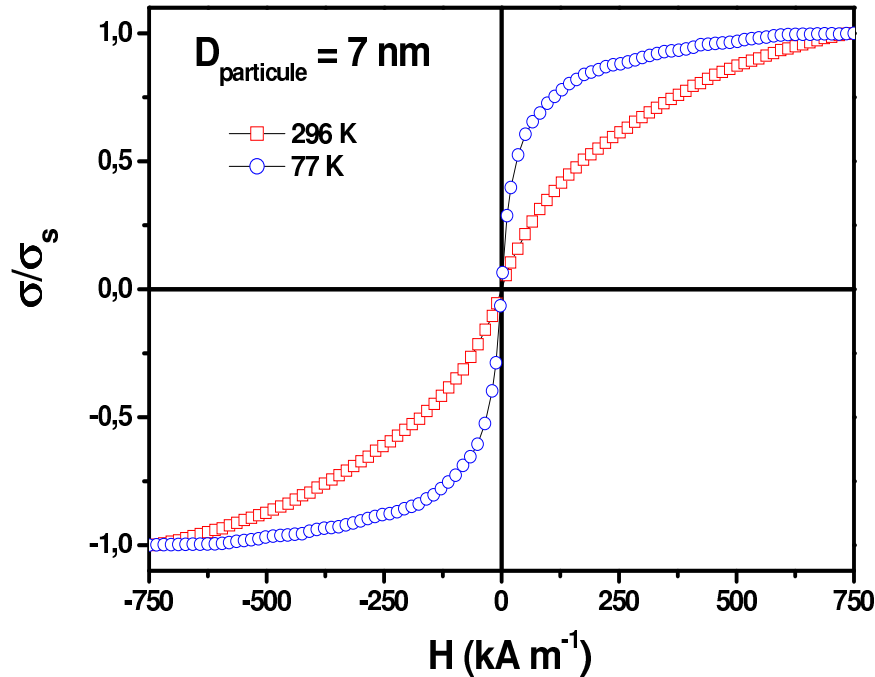


Fig. 2.21 – Courbes d'aimantation normalisées du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  fritté à  $200^\circ C$  ( $D = 7 \text{ nm}$ ), relevées à température ambiante ( $\sigma_s =$  aimantation spécifique à saturation  $\approx 29 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) et à  $77 \text{ K}$  ( $\sigma_s \approx 56 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ).

Le traitement thermique à  $400^\circ C$  ( $D = 9 \text{ nm}$ ) n'affecte pas sensiblement l'aimantation à saturation puisque  $\sigma_s(90K) \approx 56 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Ce qui confirme l'état de blocage magnétique des particules superparamagnétiques.

Le traitement à  $600^\circ C$  ( $D = 15 \text{ nm}$ ) entraîne une augmentation nette de l'aimantation à saturation jusqu'à  $90 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Ce comportement peut être corrélé au changement abrupte du paramètre de maille observé à la même température sur la figure 2.9. En effet, l'inversion cationique concerne les ions  $Zn^{2+}$  qui se situent après coprécipitation dans les sites octaédriques pour des raisons structurales (voir section 2.1.2). Dans un système spinelle, les ions  $Fe^{3+}$  sont répartis de façon équivalente sur les sites tétraédriques et octaédriques et interagissent « antiferromagnétiquement » par super-échange, ce qui n'est pas favorable à l'aimantation globale du ferrite spinelle. Au cours du frittage, les ions  $Zn^{2+}$  migrent vers les sites tétraédriques et se substituent aux ions  $Fe^{3+}$ , qui pour des raisons électroniques, migrent vers les sites octaédriques (voir section 2.1.2). Ceci conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation qui peut atteindre 185 % de sa valeur initiale. Cette augmentation est liée indirectement à l'évolution de la taille de grains par l'intermédiaire du traitement thermique puisque les particules grossissent aussi au cours de la calcination.

Pour rendre compte des limites de l'effet de l'inversion cationique sur l'aimantation à saturation du ferrite spinelle  $Ni_{(1-x)/2}Zn_xCu_{(1-x)/2}Fe_2O_4$ , on a fait varier la concentration en zinc dans la structure mixte. La figure 2.23 montre les courbes d'aimantation relatives aux différentes compositions. La variation de  $\sigma_s$  en fonction du taux de zinc confirme la

$D_{XRD}$ (nm)	$\sigma_s$ ( $\text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$ )	
	90 K	300 K
7	55.9	29
9	55.9	34
15	76.8	46
25	91.6	48
33	91	55
40	104.2	56

TAB. 2.8 – Aimantation à saturation spécifique ( $\text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$ ) du ferrite  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en fonction de la taille moyenne des grains  $D_{XRD}$ .

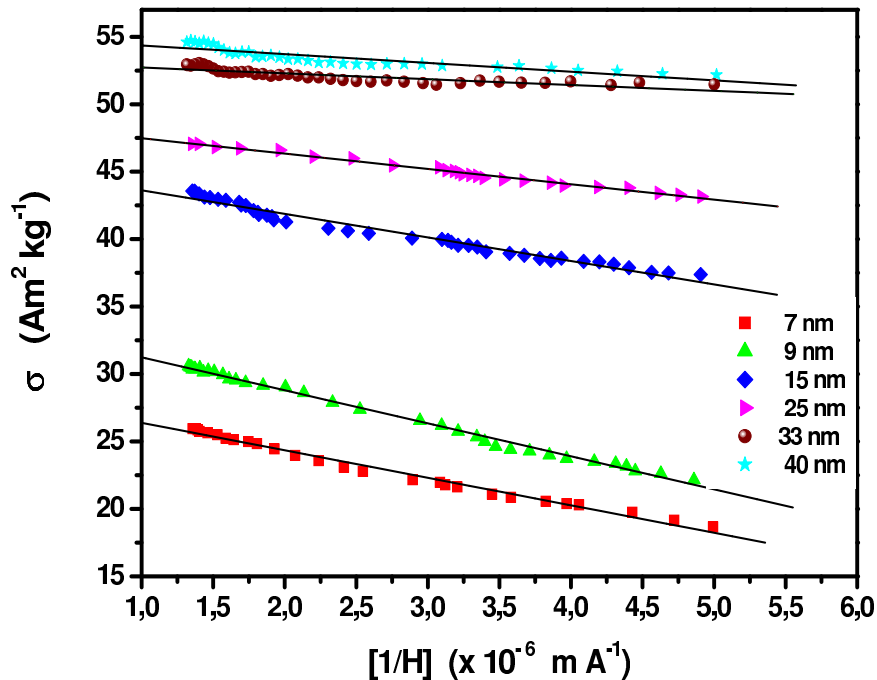


Fig. 2.22 – Les extrapolations des courbes d’aimantation du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (relevées à 300 K) permettant de déduire les valeurs de l’aimantation à saturation du tableau 2.8.

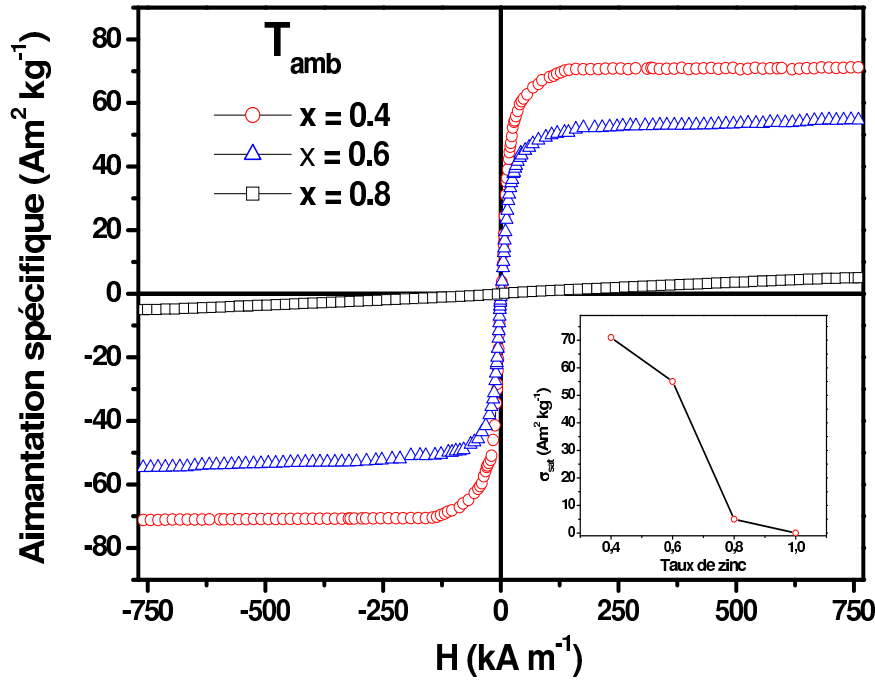


Fig. 2.23 – Courbes d'aimantation du ferrite spinelle  $Ni_{(1-x)/2}Zn_xCu_{(1-x)/2}Fe_2O_4$  ( $x = 0.4$ ,  $x = 0.6$ ,  $x = 0.8$ ) calciné à  $800^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{amb}} \approx 300\text{ K}$ ). Dans le petit cadran, l'aimantation à saturation est représentée en fonction du taux de zinc.

tendance de la courbe de dilution magnétique de la figure 2.3 pour  $x > 0.4$ . Pour  $x = 0.4$ , on constate bien un optimum illustré par une aimantation à saturation maximale. Ce résultat sera exploité dans le choix de la composition du ferrite utilisé pour la fabrication des nanocomposites biphasés dans le dernier chapitre.

La courbe du moment magnétique à saturation en fonction de la température ( $m(\mu_B) = f(T)$ ) présentée sur la figure 2.24 nous permet de confirmer l'état magnétique bloqué des deux échantillons superparamagnétiques ( $D < 9\text{ nm}$ ) puisque les deux courbes correspondant se recouvrent en dessous de la température de blocage pour atteindre un moment magnétique à saturation  $\approx 2.5\ \mu_B$ . Le taux d'inversion cationique n'a pas beaucoup changé entre les deux échantillons donc l'état bloqué reste pratiquement le même.

Pour les échantillons de taille de grains supérieure à  $15\text{ nm}$ , les grains superparamagnétiques deviennent minoritaires et donc les valeurs de l'aimantation à saturation vont dépendre uniquement du taux d'inversion cationique. Pour un même échantillon, plus on diminue la température de mesure plus on favorise l'ordre antiferromagnétique entre les sous réseaux interstitiels A et B. Le ferrite de taille de grains  $40\text{ nm}$  présente l'ordre antiferromagnétique le plus net à basse température. En effet, on constate la différence la plus importante entre les aimantations des sous-réseaux ordonnés A et B avec plus de 52 % de gain sur l'aimantation à saturation mesurée à l'ambiante.

Par extrapolation à  $0\text{ K}$ , on peut évaluer l'aimantation à saturation en nombre de magnéton de Bohr de l'échantillon ferrite mixtes  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour une taille de grains de  $40\text{ nm}$  ( $T_{\text{frittage}} = 900^\circ\text{C}$ ). On obtient  $m = 4.4\ \mu_B$  à  $0\text{ K}$ .

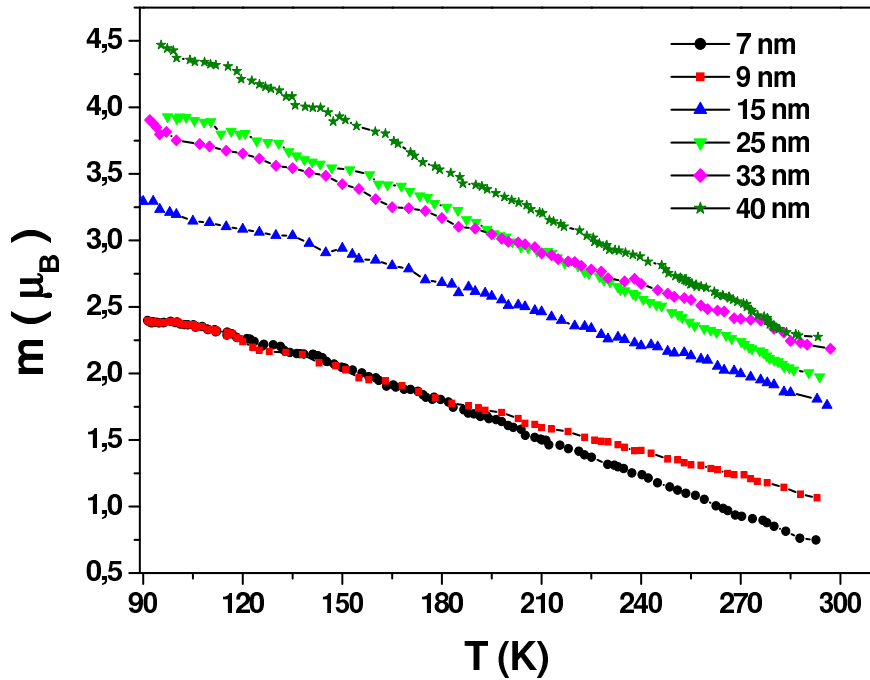


Fig. 2.24 – Courbes thermomagnétiques sous champ ( $H = 600 \text{ kA m}^{-1}$ ) du ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pour les différentes tailles de grains. L'aimantation (en nombre de magnéton de Bohr par maille élémentaire) a été déduite à partir de la relation 2.2 et la polarisation mesurée.

Les cations  $\text{Ni}^{2+}$  se placent préférentiellement et pour des raisons structurales (voir section 2.4.1) dans les sites octaédriques et y sont stables chimiquement<sup>5</sup>. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , bien qu'ils ont plus tendance à se mettre préférentiellement dans les sites octaédriques, les analyses structurales montrent qu'il existe une distribution de ces cations entre les deux sites disponibles. La complexité de la structure du ferrite mixte  $\text{NiZnCu}$  fait que la répartition des ions  $\text{Cu}^{2+}$  comme celle des ions  $\text{Zn}^{2+}$  dépend fortement des conditions de synthèse et du traitement thermique voire aussi les conditions de refroidissement [Jia99, Ahm04, Alb00].

Partant de cette conclusion, on va essayer d'établir une relation entre le taux d'inversion cationique  $\xi$  et  $\psi$  – les fractions respectivement des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  présentes dans les sites tétraédriques – et l'aimantation à saturation en nombre de magnéton de Bohr du ferrite  $\text{Ni}_{(1-x)/2}\text{Zn}_x\text{Cu}_{(1-x)/2}$ . Si on suppose dans un premier temps que l'inversion des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est totale ( $\xi = 1$ ) « frittage parfait », la répartition cationique s'écrit comme suit

$$\left( \text{Fe}_{(1-x-\psi)\frac{(1-x)}{2}} \text{Cu}_{\psi\frac{(1-x)}{2}} \text{Zn}_x \right)^{\text{A}} \left[ \text{Ni}_{\frac{(1-x)}{2}} \text{Cu}_{(1-\psi)\frac{(1-x)}{2}} \text{Fe}_{(1+x+\psi)\frac{(1-x)}{2}} \right]^{\text{B}}$$

<sup>5</sup>Cette hypothèse est vérifiée dans la littérature par des expériences d'absorption des rayons X (EXAFS) ou de dichroïsme magnétique sur des ferrites mixtes de  $\text{NiZn}$  ou  $\text{NiZnCu}$  obtenus par chimie douce [Lav02] [Hen04].

Le calcul du nombre de magnétons de Bohr nous donne

$$m_B = \left[ \frac{(1-x)}{2} \cdot m_{Ni} + (1-\psi) \frac{(1-x)}{2} \cdot m_{Cu} + \left(1+x+\psi \frac{(1-x)}{2}\right) \cdot m_{Fe} \right]^B - \left( \left(1-x-\psi \frac{(1-x)}{2}\right) \cdot m_{Fe} + \psi \frac{(1-x)}{2} \cdot m_{Cu} \right)^A \quad (2.23)$$

avec  $m_{Fe} = 5\mu_B$ ,  $m_{Ni} = 2\mu_B$  et  $m_{Cu} = 1\mu_B$  sont les moments magnétiques atomiques respectivement du fer, du nickel et du cuivre<sup>6</sup>. Pour notre composition de ferrite,  $x = 0.6$ , l'équation 2.23 donne

$$m_B = 1.6 \cdot \psi + 6.6 \quad (2.24)$$

L'aimantation à saturation étant égale à  $4.4\mu_B$ , on obtient une fraction  $\psi < 0$ . L'hypothèse d'une inversion totale des ions  $Zn^{2+}$  dans les sites tétraédriques ne semble pas convenir. On doit donc discuter l'occupation cationique des ions  $Zn^{2+}$  en introduisant la fraction  $\xi$  dans la distribution de l'équation 2.5.4.2

$$\left( Fe_{(1-\xi x - \psi \frac{(1-x)}{2})} Cu_{\psi \frac{(1-x)}{2}} Zn_{\xi x} \right)^A \left[ Ni_{\frac{(1-x)}{2}} Zn_{(1-\xi)x} Cu_{(1-\psi) \frac{(1-x)}{2}} Fe_{(1+\xi x + \psi \frac{(1-x)}{2})} \right]^B$$

par conséquent

$$m_B = 1.6 \cdot \psi + 6 \cdot \xi + 0.6 \quad (2.25)$$

Pour une aimantation de  $4.4\mu_B$ , deux cas sont à considérer

- \* Si les cations  $Cu^{2+}$  se situent totalement dans les sites octaédriques  $\psi = 0$ . On obtient  $\xi = 0.63$ , ce qui représente une proportion d'ions zinc en sites tétraédriques de 63 %;
- \* Si  $\psi > 0$ ,  $\xi$  doit être inférieur à 0.9 (moins de 90% de  $Zn^{2+}$  dans les sites tétraédriques). Par ailleurs, les analyses structurales (diffraction de neutrons, absorption des rayons X, Mössbauer etc. . .) montrent que la proportion de zinc dans les sites octaédriques est très faible ( $\approx 100\%$  dans les sites tétraédriques [Hen04, Alb00]). Ceci montre les limites du modèle de Néel basé sur la présence de deux sous-réseaux colinéaires et antiparallèles pour le calcul de l'aimantation à saturation du ferrite mixte  $NiZnCu$ .

<sup>6</sup>le zinc est diamagnétique, il possède un moment magnétique nul puisque sa sous couche 3d est pleine ( $4s^2 3d^{10}$ ), donc il n'intervient pas dans les calculs.



Comme cela a été évoqué dans la section 2.1.4, une manière de corriger le modèle de Néel est de considérer une configuration triangulaire en introduisant le « *canting de spins* » dû aux différents types d'interactions entre les deux sous-réseaux<sup>7</sup>. En se mettant dans la cas idéal d'un ferrite spinelle inverse ( $\xi = 1$  et  $\psi = 0$ ), l'aimantation à saturation s'écrit

$$m_B = \left[ \frac{(1-x)}{2} \cdot m_{Ni} + \frac{(1-x)}{2} \cdot m_{Cu} + (1+x) \cdot m_{Fe} \right]^B \cos \theta - ((1-x) \cdot m_{Fe})^A \quad (2.26)$$

où  $\theta$  représente l'angle « *Yaffet-Kittel* » entre la direction de l'aimantation du sous-réseau  $B$  et la direction de l'aimantation du sous-réseau  $A$ . Une aimantation à saturation de  $4.4 \mu_B$  donne un angle de l'ordre de  $42^\circ$ . Néanmoins, aucune justification expérimentale ne peut être apportée à cette hypothèse.

### 2.5.4.3 Comparaison des méthodes de synthèse du ferrite $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$

Les propriétés magnétiques des ferrites spinelles simples ( $NiFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ) dépendent sensiblement des techniques et des conditions d'élaboration comme on peut le constater dans la littérature [Chi01] [Hoc00, Tun02] [Goy98].

Il serait donc intéressant de vérifier, qualitativement du moins, si les propriétés magnétiques macroscopiques du spinelle mixte  $NiZnCu$  diffèrent selon la technique d'élaboration utilisée. La composition ainsi que la taille des grains ne doivent pas être des paramètres variables dans la comparaison. Il est instructif de comparer les courbes d'aimantation puisque leurs allures nous renseigneront sur l'état magnétique de l'échantillon (superparamagnétique, ferrimagnétique). De plus l'aimantation à saturation reste un bon indicateur pour évaluer le taux d'inversion cationique après synthèse.

D'un côté, on est parti d'un matériau massif de composition suivante  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ . Il a été concassé puis broyé dans de l'éthanol pendant 24h selon la technique exposée dans la section 2.2. La poudre a été fournie par le laboratoire des céramiques *Thalès R&T* et a été broyée au *CECM*<sup>8</sup>. Le résultat de cette préparation est une poudre nanostructurée présentant une taille de grains moyenne de 24 nm (domaine cohérent = 18 nm évalué par diffraction des rayons X). D'un autre côté, le ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  obtenu par coprécipitation ayant une taille de grains de 25 nm (domaine cohérent = 19 nm, fritté à  $700^\circ C$ ) est celui dont les propriétés structurales se rapprochent le plus du matériau broyé.

La figure 2.25 montre les courbes d'aimantation correspondant aux deux échantillons. Elles ont une allure identique avec la même valeur d'aimantation à saturation  $\approx 46 Am^2 kg^{-1}$ . A priori les deux techniques permettent d'aboutir au même ferrite spinelle mixte. Le seul inconvénient pour le broyage mécanique est la destruction de l'architecture, les grains ont toujours une forme aléatoire après broyage ce qui risque d'introduire des

<sup>7</sup>Compétition entre les interactions parallèles (type  $A-A$  ou  $B-B$ ) et antiparallèles (type  $A-B$ ) qui conduit à un écart angulaire entre les moments antiparallèles.

<sup>8</sup>Centre d'Étude de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine (actuel Institut de Chimie de Paris Est).

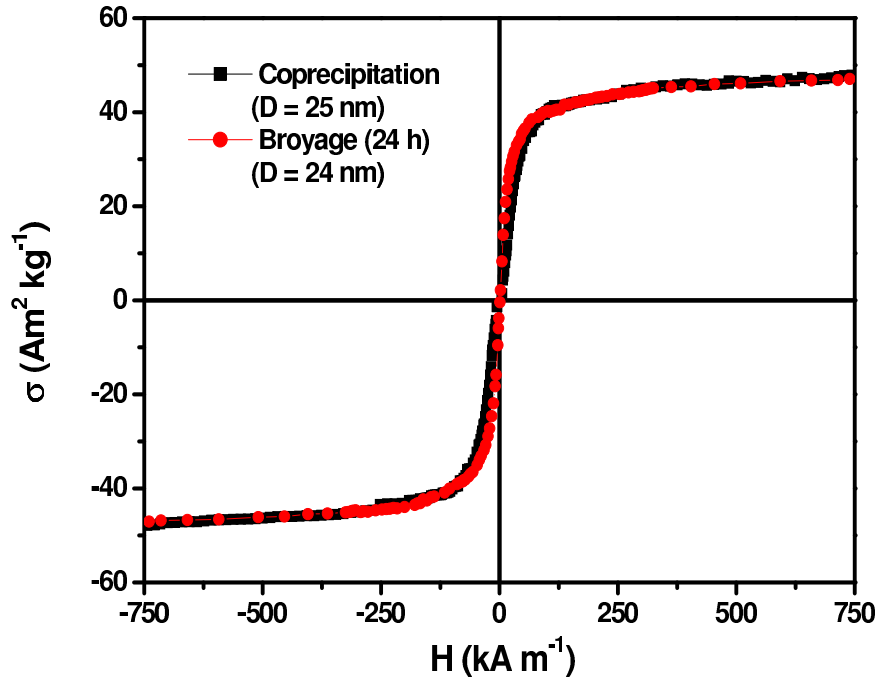


Fig. 2.25 – Courbes d'aimantation du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  obtenu par coprécipitation (25 nm) et par broyage mécanique (24 nm).

phénomènes d'anisotropie de forme voire de surface [Mou01, Age99].

Par ailleurs, l'aimantation à saturation du matériau *brut* (avant broyage) est de  $56 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Le broyage réduit la taille des grains et diminue l'aimantation à saturation. En effet, ceci peut être expliqué par la présence d'un désordre magnétique sur la surface des particules, de plus en plus important que la taille est réduite [Aqu05]. Dans les particules ultrafines, les spins se subdivisent sur deux régions : une région uniforme à l'intérieur du volume des grains et une zone superficielle formant une coquille autour de la zone uniforme, à l'intérieur de laquelle les spins sont en état de désordre total et fluctuent librement à température ambiante. Ce phénomène connu sous le nom de « *surface spin canting effect* » peut aussi expliquer la faible aimantation à saturation du ferrite synthétisé par coprécipitation par rapport à celle du massif [Bec00]. Un « canting » sur quelques mailles en surface permettraient de résoudre l'équation 2.26 de la section précédente en aboutissant à des fractions d'inversion  $\psi > 0$  et  $\xi \approx 1$ . Pour cette raison, il est intéressant de quantifier l'épaisseur de cette couche de « Canting » par des analyses magnétiques locales<sup>9</sup>. Il faut rappeler que cette anisotropie de surface a été avancée comme une explication probable de la valeur importante de la constante d'anisotropie effective calculée dans la section 2.5.2.

<sup>9</sup>En utilisant des techniques comme le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XCMD) [Pon97] ou plus récemment dans un microscopie électronique en transmission « Electron Magnetic Chiral Dichroism » (EMCD) avec une résolution qui peut atteindre quelques nanomètres [Heb03] [Sch06].

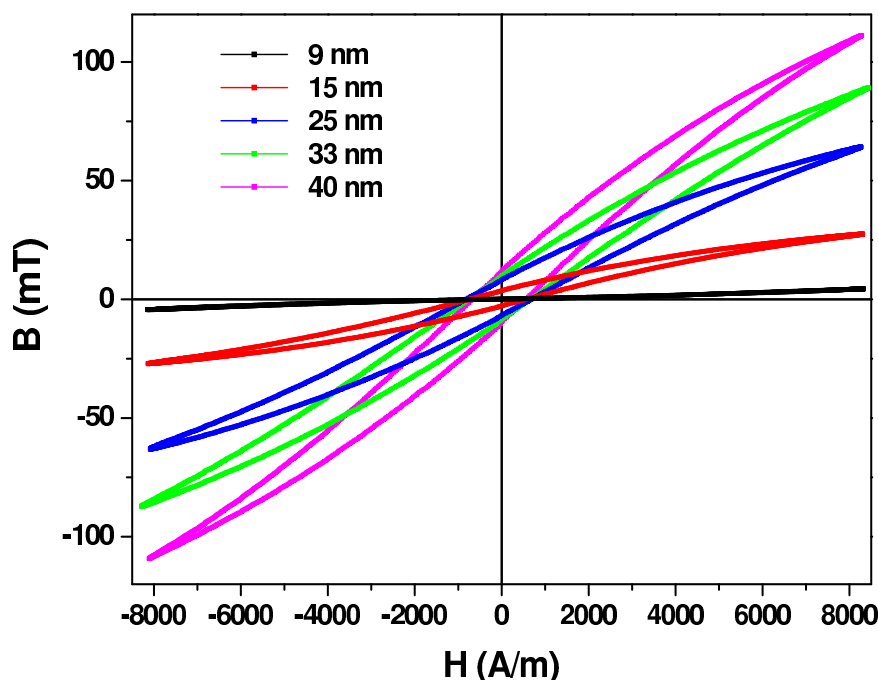


Fig. 2.26 – Cycles d'hystérésis du ferrite spinelle  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  pour différentes tailles de grains [Cha06].

#### 2.5.4.4 Susceptométrie alternative et champ coercitif

Afin de corrélérer les propriétés magnétiques à la configuration magnétique des nanoparticules, on a procédé à des mesures du champ coercitif à basse fréquence pour éviter les effets dynamiques. Le principe de mesure et d'acquisition du susceptomètre utilisé est expliqué en détail dans l'annexe D. Un programme de traitement permet d'extraire à partir des cycles d'hystérésis tracés pour une fréquence donnée, toutes les propriétés magnétiques du matériau caractérisé (champ coercitif, polarisation à saturation, polarisation rémanente, perméabilité maximale, pertes etc...).

La figure 2.26 illustre les cycles d'hystérésis du ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  relevés pour une fréquence de  $37\text{ Hz}$  et pour toutes les tailles de grains sauf pour  $7\text{ nm}$  à cause de la faiblesse du signal détecté pour les valeurs de champ d'excitation comprises entre  $\pm 8500\text{ A/m}$ . Le champ coercitif pour l'échantillon de taille de grains  $9\text{ nm}$  est seulement de  $156\text{ A/m}$ . Cette faible valeur montre que la plupart des particules de cet échantillon sont superparamagnétiques, en accord avec les analyses présentées précédemment (section 2.5.1).

La variation du champ coercitif  $H_c$  en fonction de la taille de grains est représentée sur la figure 2.27. La coercitivité augmente avec la taille de grains jusqu'à  $D = 25\text{ nm}$  et décroît au delà. Ceci confirme bien l'allure de la courbe théorique de  $H_c = f(D)$  présentée à la fin du chapitre 1 (section 1.7.2, fig. 1.10) avec une région du champ coercitif qui correspond à relaxation thermique de l'aimantation puis une région où le retournement se fait à l'unisson (uniforme) et enfin une région où l'aimantation se retourne par flambage circulaire.

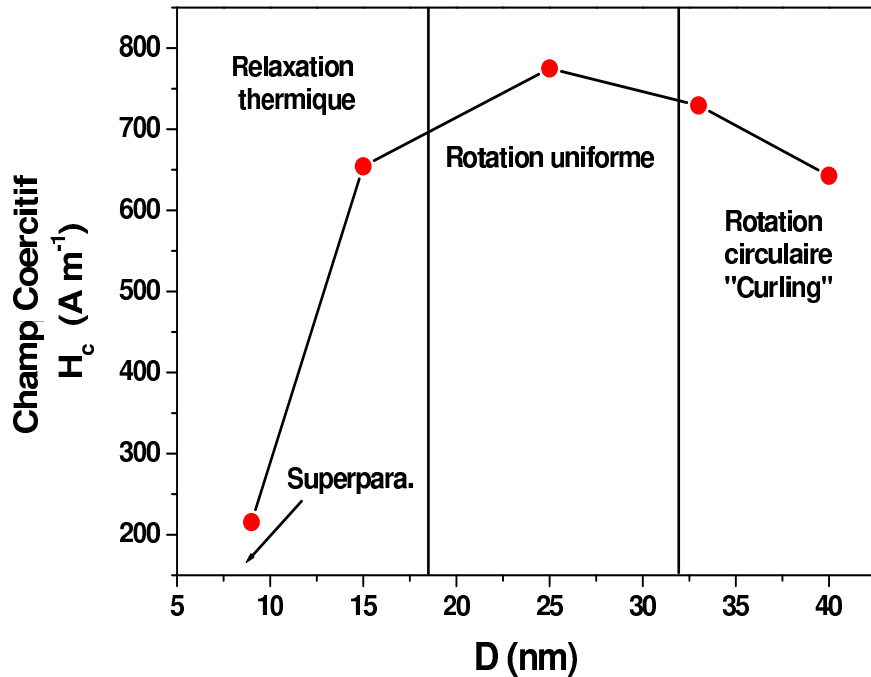


Fig. 2.27 – Champ coercitif du ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  en fonction de la taille de grains [Cha06].

Un simple calcul approximatif confirme bien que tous les grains des différents échantillons – en rappelant l'existence de distributions de taille de grains – se situent dans l'une des trois régions de la figure 2.27. En effet, la taille critique, pour laquelle la configuration magnétique multidomaine devient plus favorable énergétiquement, peut être calculée à l'aide de l'équation 1.43 du chapitre 1,  $D_{MD} \approx 4\sqrt{3}l_{ex}$ . Le facteur  $\kappa$  tend vers 0 puisqu'il s'agit d'un matériau doux (faible valeur du champ coercitif). Pour le ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ , la polarisation mesurée est  $J_s = 0.355 T$ , ce qui donne une longueur d'échange de  $\approx 10 nm$  ( $A = 10^{-11} J/m$ ) et donc une taille critique de  $\approx 70 nm$ .

Comme le montre la figure 2.27, les valeurs du champ coercitif sont relativement faibles. *Caizer et al.* ont observés des valeurs de coercivité, pour une composition de  $Ni_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$  et une taille de grains de  $14.6 nm$ , de  $800 A/m$  [Cai02]. Pour une taille de grains de même ordre  $15 nm$ , le ferrite  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  montre un champ coercitif de  $650 A/m$ . La différence peut être attribuée à la différence dans la composition par la présence d'une fraction de cuivre. En effet, l'adjonction de cuivre contribue généralement à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline et donc du champ coercitif [Rah05].



## Chapitre 3

# Élaboration et investigation magnétique locale de nanoparticules FeNi

### 3.1 Synthèse par métallurgie

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'élaboration de l'alliage  $FeNi$  sous forme de poudre nanométrique. Tous les protocoles visent à synthétiser une poudre constituée de grains correctement contrôlés en taille, morphologie et composition chimique. Ces trois critères sont essentiels dans l'interprétation des propriétés magnétiques qui changent drastiquement avec la réduction de la taille des particules. Les techniques de synthèse présentées dans le chapitre 2 restent aussi valable pour le système  $FeNi$  en l'occurrence la coprécipitation de sels de sulfures ou de chlorures de fer et de nickel [Su03, Wei06], le broyage mécanique [Kuh93], microémulsion [Cus05] mais aussi l'hydrolyse « *Sol-Gel* » [Duh05], la sonochimie [Sha97]... L'évaporation et la condensation sont les principes de base des techniques pionnières de synthèse de nanoparticules métalliques pour l'étude de leur structure et de leurs propriétés. L'élaboration de nanoparticules se fait à partir de la phase vapeur. Cette dernière est extraite du matériau initial soit par le chauffage, ou bien par bombardement. Les techniques les plus utilisées sont l'évaporation et condensation sous gaz neutre et la pulvérisation cathodique. Dans la plupart des alliages élaborés, ces deux dernières techniques restent les plus intéressantes puisqu'elles permettent de synthétiser des particules avec une bonne cristallinité.

#### 3.1.1 Évaporation-Condensation cryogénique de nanoparticules de Fer-Nickel et Cobalt

Les nanopoudres de  $FeNi$  étudiées dans le cadre de cette thèse ont été élaborées par fusion en milieu cryogénique, technique qui repose sur un phénomène couplé entre l'évaporation d'un métal à très haute température et sa condensation par le passage d'un liquide cryogénique [Big93]. Les poudres ont été synthétisées au *Centre d'Études de Chimie Métallurgique (CECM)* de Vitry-sur-Seine (actuellement l'*Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE)*).

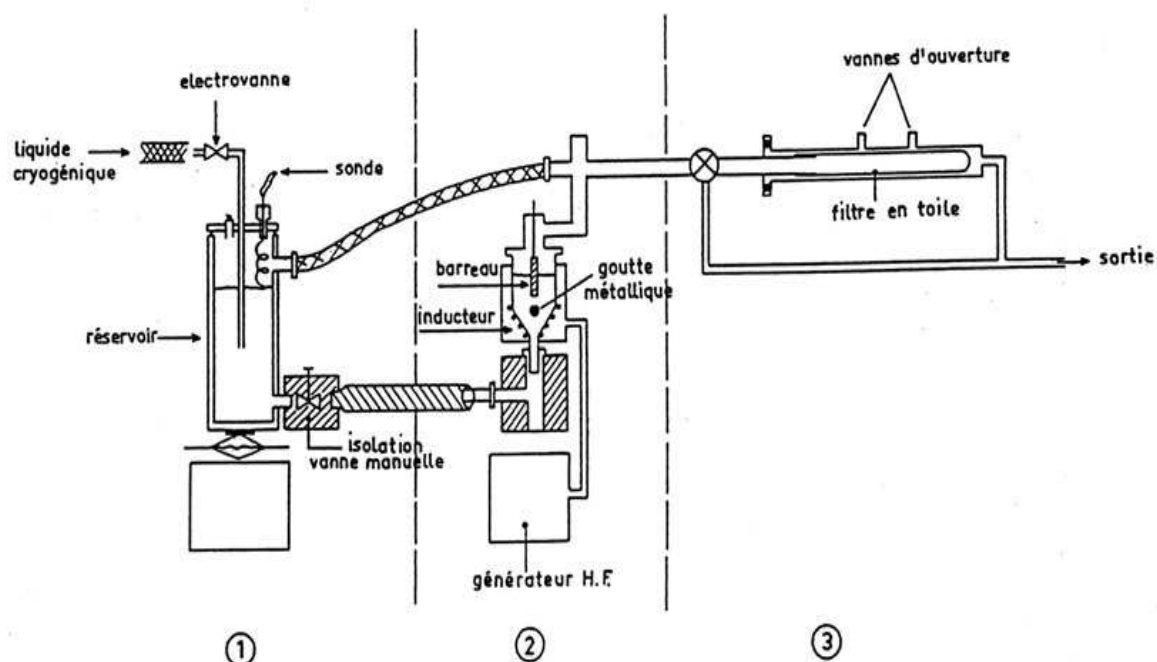


Fig. 3.1 – Dispositif expérimental d'élaboration par fusion en milieu cryogénique extrait du brevet de J. Bigot et al. [Big83].

Le schéma du dispositif expérimental pour la fusion en milieu cryogénique est présenté sur la Figure 3.1.

L'enceinte d'évaporation est constituée d'un tube en silice transparente entouré par un inducteur haute fréquence ( $40\text{ kW}$ ,  $150\text{ kHz}$ ) de forme conique qui assure la fusion et la lévitation. Un « barreau » d'environ  $30\text{ g}$  de l'alliage à évaporer est placé à l'intérieur de cette enceinte (fig. 3.2). La goutte d'alliage en fusion surchauffée est maintenue en lévitation dans l'azote liquide. Afin que sa position dans l'inducteur ne varie pas, elle est régulièrement alimentée à l'aide du barreau d'alliage-mère. Une couche de « *caléfaction* » se forme entre le métal et le liquide froid. La pression de vapeur métallique autour de la goutte est de l'ordre de  $0.1\text{ Torr}$ , ce qui correspond à une température de l'ordre de  $2000^\circ\text{C}$ . À l'intérieur de cette couche, des particules ultra-fines d'alliage se condensent spontanément. Elles sont alors entraînées par le liquide cryogénique puis par le gaz vers deux tubes de récupération où elles sont collectées par filtration. Afin de mettre en évidence une possible dérive de la composition dans le temps, les poudres sont récupérées pendant  $15$  à  $30\text{ min}$  dans un tube puis, pendant  $15$  à  $30\text{ min}$  dans l'autre.

Les poudres sont collectées dans un filtre en toile et conservées dans de l'hexane. Une couche de passivation se forme alors lentement à leur surface par réaction avec l'eau et l'oxygène dissous dans le solvant. Ce traitement est nécessaire avant de pouvoir manipuler les particules qui sont pyrophoriques<sup>1</sup> en raison de leur grande surface spécifique. Cette technique d'élaboration permet d'obtenir des particules de très petites tailles ( $d < 100\text{ nm}$ ) avec un rendement important ( $60\text{ g/h}$ ).

<sup>1</sup>très inflammable à l'air libre.

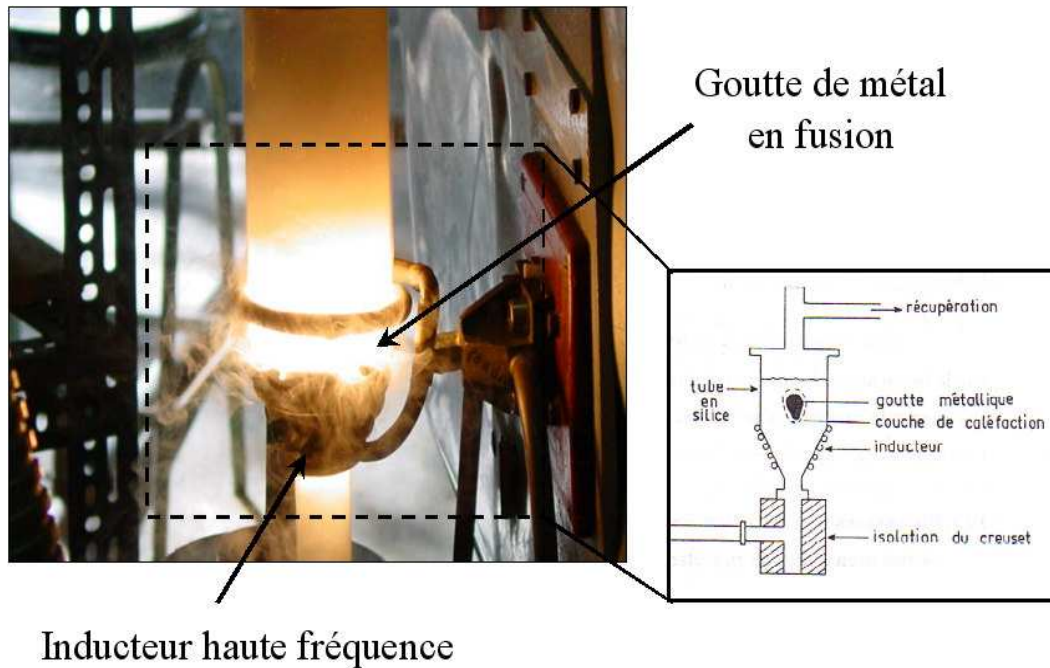


Fig. 3.2 – Photographie de l'enceinte de l'inducteur où se déroule la fusion en lévitation du matériau à élaborer.

Le contrôle de l'état nanométrique est introduit par les relations entre pression et température de vapeur, et entre la taille et le taux de germination de nanoparticules. Les effets post-condensation, de croissance, de coalescence et d'agglomération, représentent un réel handicap pour le traitement ultérieur des nanopoudres en vue de fabriquer des matériaux massifs denses. C'est pour cette raison que le matériau obtenu est collecté rapidement sur des parois froides afin d'éviter toute croissance et coalescence des particules.

L'élaboration de nanopoudres, bien maîtrisée pour les métaux purs de transition, se heurte, dans le cas d'un alliage, à la différence de tensions de vapeur des métaux le constituant. Un enrichissement des poudres en l'un des éléments est attendu ainsi qu'une dérive dans le temps de la composition de la goutte donc des particules. Par conséquent, il est difficile de prévoir à l'avance la composition des nanoparticules qui seront obtenues à partir d'un alliage-mère de composition connue.

Pour les raisons évoquées précédemment, on a choisi d'utiliser une poudre de  $FeNi$  qui a fait l'objet d'une étude approfondie par *Duhamel et al.* en terme de composition et de stabilité chimique [Duh05]. Dans ce travail, plusieurs compositions de  $Fe_xNi_{(1-x)}$  ( $0 < x < 0.5$ ) ont été synthétisées et analysées. Le système  $FeNi$  est intéressant par rapport à d'autres alliages puisque les pressions de vapeur du fer et du nickel sont similaires donc les deux métaux s'évaporent quasi-simultanément (vers  $1950\text{ K}$ ). Ceci minimise considérablement les déviations de la composition par rapport au barreau massif de  $FeNi$ . Les compositions atomiques des différentes poudres produites sont déterminées par la spectroscopie  $ICP-OES$ <sup>2</sup>. Ces analyses élémentaires révèlent la plus faible déviation

<sup>2</sup>*ICP-OES Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy* ou spectroscopie optique en



en composition, par rapport à l'alliage-mère de  $FeNi$ , pour un pourcentage en fer de  $x = 0.295$ . D'un autre côté, cette composition est particulièrement intéressante puisqu'elle peut être produite à grande quantité. C'est cette poudre de  $Fe_{29.5\pm 0.2}Ni_{70.5\pm 1}$  qui a été utilisée dans le cadre de ces travaux. Les conditions spécifiques d'élaboration consistent en un alliage-mère de  $Fe_{29.1\pm 0.2}Ni_{70.7\pm 7}$  avec un temps d'évaporation de  $20min$ .

### 3.1.2 Analyses structurales et distribution de taille de grains

L'analyse structurale par diffraction des rayons X de la poudre de  $FeNi$  élaborée montre sur la figure 3.3 une structure cristallographique cubique faces centrées ( $CFC$ ) de la phase *austénite* de l'alliage  $FeNi$  [Ber96]. Le paramètre de maille a été estimée à  $a = 0.35637 nm$ . Une analyse qualitative du diffractogramme confirme une organisation plutôt désordonnée de la maille  $CFC$  puisqu'on ne détecte pas de pics de sous-structures caractéristiques d'une structure ordonnée<sup>3</sup>. Cette observation était prévisible en se référant au mode d'élaboration (refroidissement extrêmement rapide).

La morphologie et la distribution de taille de particules sont déterminées par microscopie électronique en transmission (*Tecnai F20* opérant à  $200 kV$  avec une résolution pointe de  $0.24 nm$ ). La figure 3.4-b montre une micrographie moyen grossissement ( $X 75M$  fois) des particules synthétisées. On observe bien des particules sphériques et légèrement oxydées en surface (couche amorphe transparente) et d'un diamètre d'environ quelques dizaines de nm. Sur l'image de groupe fig. 3.4-b, on peut constater un certain alignement des particules (voir une agrégation) dû aux interactions magnétiques. On peut y observer aussi des grains qui ont commencé à fritter dans la couche de *caléfaction* pendant la phase de synthèse « *particules jumelles* ». Ces pseudo-particules peuvent fausser l'analyse aux rayons X puisqu'elles ne sont pas considérées comme des domaines cohérents uniques. En d'autres termes, le domaine cohérent et le grain n'ont pas la même taille physique.

L'image de microscopie de la figure 3.4-a nous permet de réaliser une étude statistique représentative de la distribution de taille de grains. Par simple comptage manuel de  $= 180$  particules, on a pu dresser l'histogramme de la figure 3.4-c. La distribution suit typiquement une loi lognormale conforme à la littérature [Gra76]. L'ajustement donne une taille moyenne de  $\approx 50 \pm 2 nm$  et une déviation de  $25 nm$ . Il est intéressant de remarquer que plus de 35 % des particules ont une taille entre  $40 nm$  et  $50 nm$ . Cette observation sera utile pour l'interprétation du comportement magnétique.

---

émission inductivement couplée à un plasma, est une technique importante pour l'analyse élémentaire. L'échantillon à analyser, s'il est solide, est normalement dissout et mélangé avec de l'eau avant d'être introduit dans un plasma. Les atomes dans le plasma émettent la lumière (photons) avec des longueurs d'onde caractéristiques pour chaque élément. Cette lumière est enregistrée par un ou plusieurs spectromètres optiques calibrés pour les différentes longueurs d'onde émises. La technique fournit une analyse quantitative de l'échantillon caractérisé et une bonne calibration permet de détecter des éléments chimiques purs.

<sup>3</sup>Il existe deux structures cristallographiques  $CFC$  pour l'alliage  $Fe_{30}Ni_{70}$

- Structure ordonnée, un réseau cubique simple pour le fer imbriqué à trois réseaux cubiques simples pour le nickel de façon à ce que les atomes de nickel se situent sur les faces de la maille cubique du fer. Ceci fait apparaître des pics de sur-structures sur un diffractogramme.
- Structure désordonnée, disposition aléatoire des atomes de fer et de nickel sur les sommets et les faces de la maille cubique à faces centrées [Ber96].

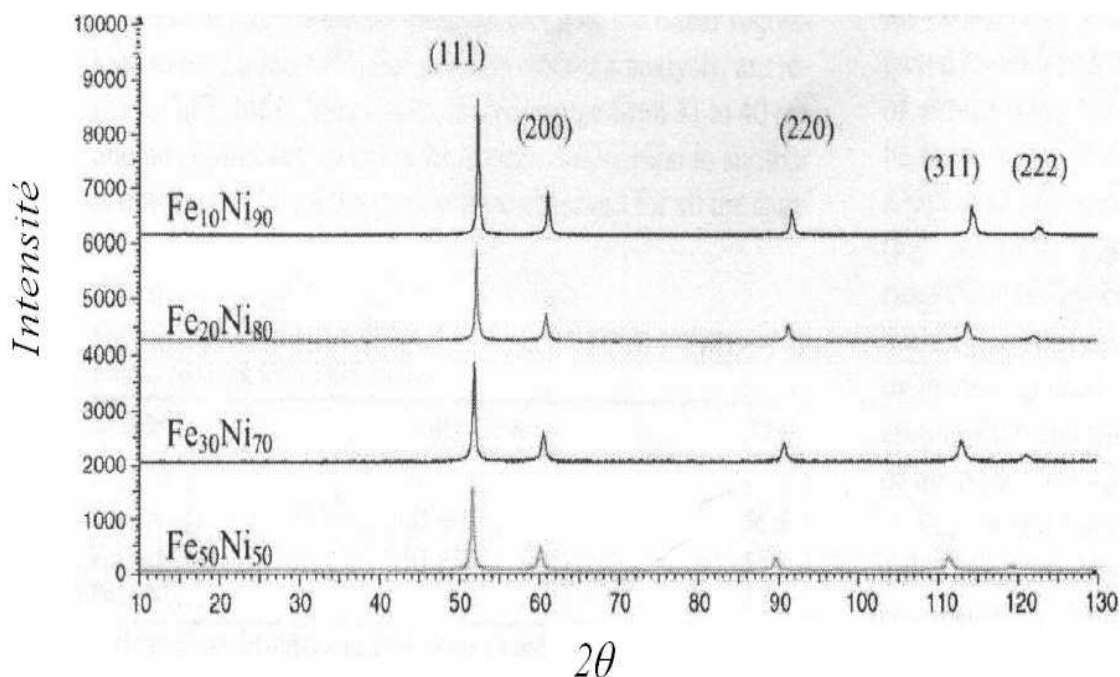


Fig. 3.3 – Diffractogrammes de la poudre  $Fe_xNi_{1-x}$  ( $x=10, 20, 30, 50$ ) synthétisée par fusion en milieu cryogénique. Tous les pics sont caractéristiques d'une structure cristallographique (CFC) avec une phase austénitique de FeNi [Duh05].

Par ailleurs, l'analyse aux rayons X a donné un domaine cohérent de  $31 \pm 2 \text{ nm}$  à multiplier par un facteur de  $4/3$  puisque la sphéricité des particules est vérifiée par microscopie. On obtient donc une taille moyenne de  $41 \pm 2 \text{ nm}$ . On peut constater que l'analyse par microscopie MET donne une taille de grains nettement supérieure à celle de la diffraction. Ceci peut être dû d'un côté aux pseudo-particules évoquées précédemment mais aussi à un manque de finesse dans l'analyse microscopique (les particules ultra-fines  $< 10 \text{ nm}$  sont sous-estimées dans le comptage).

### 3.1.3 Caractérisation de la couche d'oxydes

La couche d'oxyde entourant les particules de  $FeNi$ , formée durant l'étape de passivation de la poudre, nécessite une estimation correcte de son épaisseur. Bien que les diffractogrammes de la figure 3.3 ne montrent pas de traces de ces oxydes, leur volume relatif reste important et joue un rôle non-négligeable dans la détermination des propriétés macroscopiques de la poudre de  $FeNi$ .

Les différentes analyses élémentaires par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS<sup>4</sup>) révèlent une couche d'oxydes complexe et inhomogène dans sa composition, formée grossièrement d'une première couche superficielle d'hydroxydes de

<sup>4</sup>La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Cette technique donne également des informations sur l'état d'oxydation de certains éléments et sur la nature des liaisons. Au cours d'une analyse

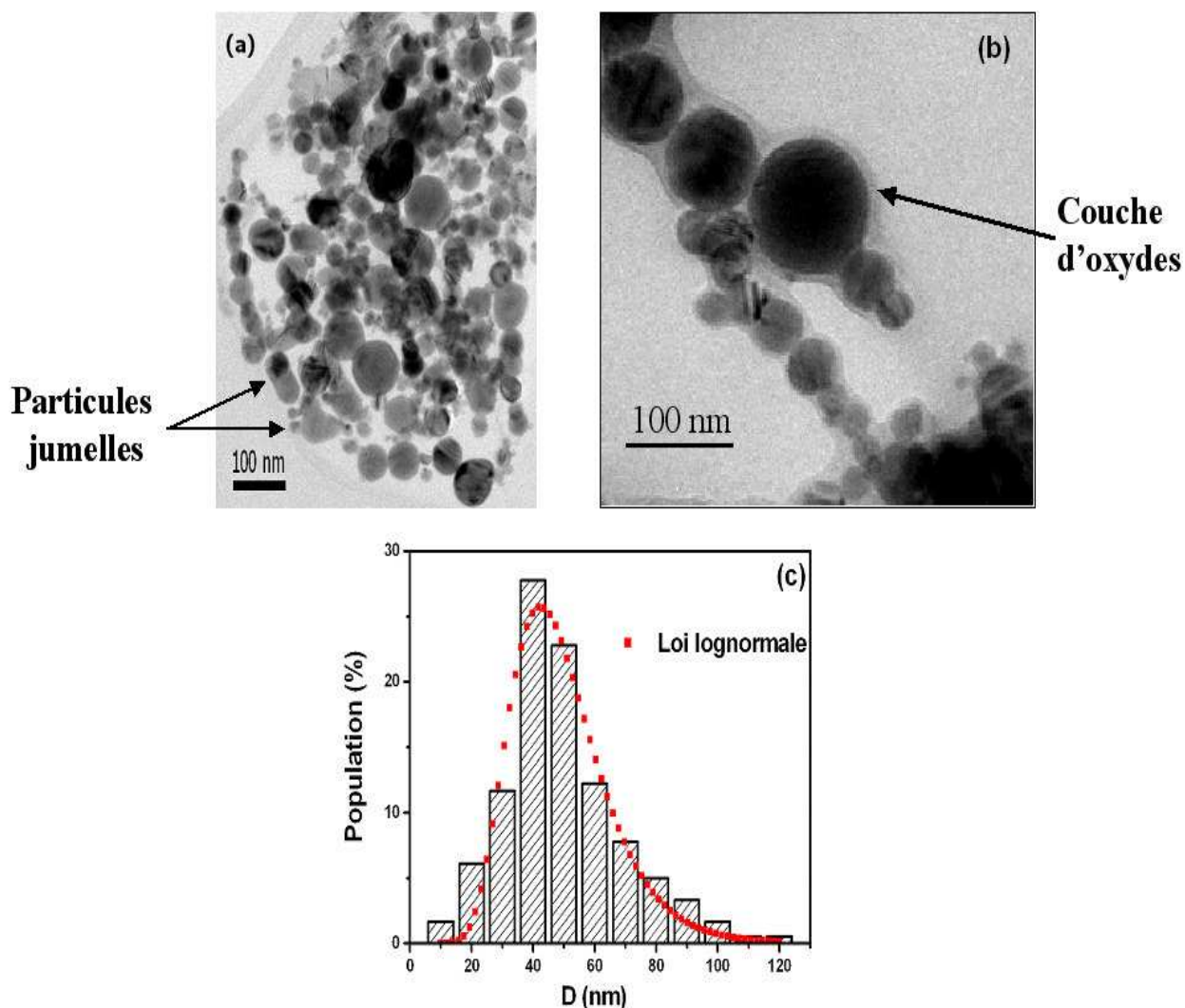


Fig. 3.4 – Micrographies de nanoparticules de  $\text{Fe}_{29.5}\text{Ni}_{70.5}$  (a) en faible grossissement, (b) moyen grossissement. (c) Histogramme de distribution de taille de grains ajusté par une loi lognormale (nombre de particules = 180).

nickel ( $\text{Ni}(\text{OOH})$ ,  $\text{Ni}(\text{OH}_2)$ ) recouvrant une couche intermédiaire d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ) [Duh05].

L'analyse élémentaire par énergie filtrée en microscopie électronique en transmission (EFTEM<sup>5</sup>) permet de mettre en évidence la nature chimique de la couche d'oxydes

XPS, des photons ( $\text{Al K}\alpha$  ou  $\text{Mg K}\alpha$ ) sont envoyés sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les photons et les atomes de la cible entraîne l'éjection d'électrons de coeur ou de valence, caractéristiques respectivement des atomes et du solide. Ces électrons sont collectés et comptés en fonction de leur énergie. L'énergie d'un électron est caractéristique de l'atome d'où il provient et de son environnement chimique.

<sup>5</sup>la microscopie électronique filtrée en énergie (EFTEM : Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy) est un outil puissant pour déterminer la composition à l'échelle nanométrique en science des matériaux ou en biologie. Cette méthode offre non seulement le mode filtrage en « zero-Loss », dans lequel uniquement les électrons non diffusés ou diffusés élastiquement contribuent à l'image (augmentation du contraste comparativement à une image non filtrée), mais le filtrage des électrons via une fenêtre en

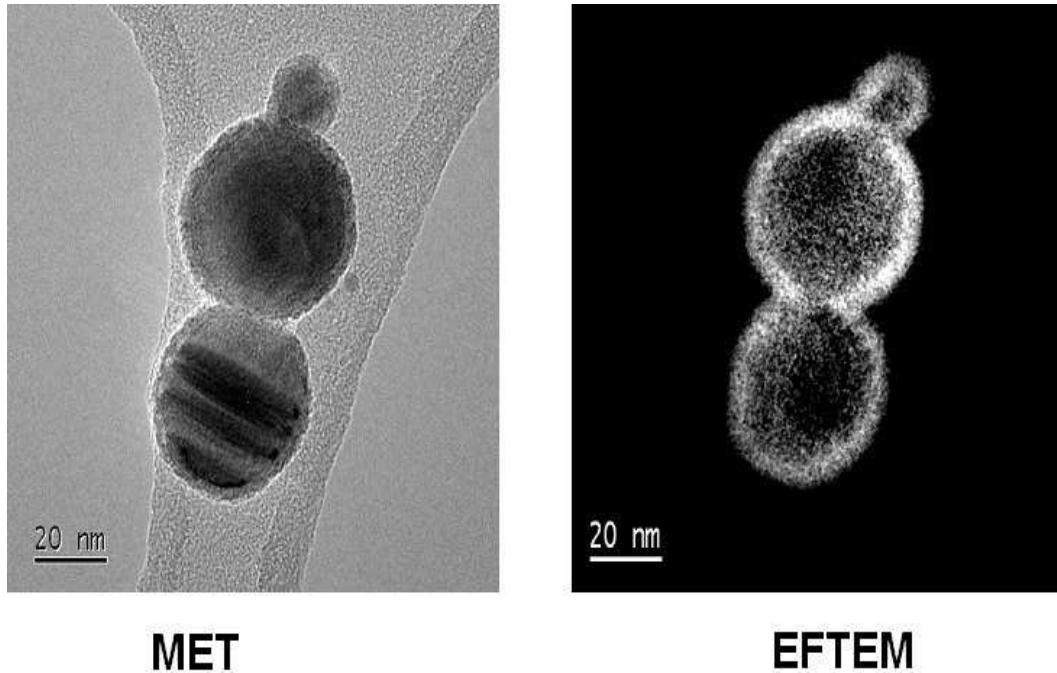


Fig. 3.5 – Micrographie de nanoparticules de  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$ . À droite, une cartographie chimique obtenue par énergie filtrée (EFTEM) représentative de l'oxygène (lié aux oxydes) à la surface des nanoparticules.

sur les particules. En effet, la figure 3.5 illustre une cartographie chimique de l'oxygène et montre que l'oxyde s'étale beaucoup plus sur la surface des particules que dans le volume.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour estimer le pourcentage d'oxydes dans le volume total des nanoparticules de  $FeNi$ .

Tout d'abord par une caractérisation magnétique. En effet, la valeur de l'aimantation à saturation mesurée par magnétométrie pour cette poudre de  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$  est de  $\approx 76 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Même si l'oxyde  $Fe_2O_3$ , détecté par XPS, dans sa phase  $\gamma$  (maghémite) est magnétique, le désordre des spins en surface (effet déjà discuté dans le chapitre 2) ainsi que l'épaisseur très faible de la couche d'oxydes minimise l'échange magnétique à courte distance avec le coeur de la particule et donc la contribution dans l'aimantation globale. En effet, le comportement non-magnétique des oxydes constituant la couche superficielle explique la différence de  $\approx 35\%$  entre l'aimantation à saturation de la poudre de  $FeNi$  ( $\sigma \approx 76 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ , mesurée par magnétométrie, voir section suivante) et celle d'un matériau de même composition élaboré par mécanosynthèse ( $\sigma \approx 110 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$  pour  $D = 30 \text{ nm}$ ) [Qin99]<sup>6</sup>.

Dans le cas où l'oxyde ne contribue pas à l'aimantation globale de la poudre de  $FeNi$  ( $\sigma_{ox} = 0 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ), le taux volumique d'oxydes  $\tau_{vol} = V_{oxyde}/(V_{FeNi} + V_{oxyde})$  (%)

énergie donnée, résulte en une grande variété de modes d'imagerie élémentaire ESI (Electron Spectroscopy Imaging).

<sup>6</sup>Rappelons que pour le système  $Fe_{30}Ni_{70}$  massif,  $\sigma \approx 115 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$  à  $0 \text{ K}$  [Boz51].

peut être exprimée en fonction de l'aimantation spécifique à saturation théorique  $\sigma_{th}$  et expérimentale  $\sigma_{exp}$  du système  $Fe_{30}Ni_{70}$ . En effet,

$$\sigma_{th} = \sigma_{exp} \frac{(m_{FeNi} + m_{ox})}{m_{FeNi}} \quad (3.1)$$

où  $m_{FeNi}$  et  $m_{ox}$  représentent les masses effectives respectivement de  $FeNi$  et d'oxydes dans la poudre caractérisée. Si on introduit les densités volumiques de  $FeNi$  ( $\rho_{FeNi} = 8470 \text{ kg m}^{-3}$  [Boz51]) et d'oxydes ( $\rho_{ox}$ ) ainsi que le taux volumique d'oxydes  $\tau_{ox}$ , on peut écrire la relation suivante

$$\tau_{ox} = \frac{\rho_{FeNi} \left( \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{exp}} - 1 \right)}{[\rho_{ox} + \rho_{FeNi} \left( \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{exp}} - 1 \right)]} \quad (3.2)$$

On constate à ce niveau que l'analyse précédente est confrontée au problème de la composition chimique de la couche d'oxyde dans l'évaluation fiable de la densité volumique  $\rho_{ox}$ . L'idéal serait d'avoir le pourcentage volumique des différents oxydes présents dans la couche et de prendre une moyenne pondérée des différentes densités. La difficulté qui se présente à nous consiste à quantifier sur une épaisseur aussi fine ces pourcentages d'une façon reproductible. On est donc contraint à se limiter à l'oxyde de  $Fe_2O_3$  majoritaire dans la composition. Pour  $\sigma_{th} = 115 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ,  $\sigma_{exp} = 76 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$  et  $\rho_{ox} = \rho_{\gamma Fe_2O_3} = 5250 \text{ kg/m}^3$  [Lid04], on obtient un taux volumique d'oxyde de  $\approx 46 \%$ .

Par ailleurs, une micrographie en haute résolution a permis d'évaluer l'épaisseur de cette couche d'oxydes à  $e \approx 4 \text{ nm}$  –reportée dans des travaux antérieurs [Duh05]–. Cette approximation reste tout de même grossière à cause de son caractère relatif qui se limite à quelques particules. Le taux volumique d'oxydes s'exprime alors  $\tau_{ox} = 1 - ((D_{moy} - 2e)/D_{moy})^3$ ,  $D_{moy} \approx 50 \text{ nm}$  étant le diamètre moyen des particules déduit par l'analyse statistique. On trouve donc  $\tau_{ox} \approx 41 \%$ .

L'analyse thermogravimétrique (ATG)<sup>7</sup> sous air permet aussi de valider les résultats des deux méthodes précédentes. La figure 3.6 montre la courbe thermogravimétrique de dégradation d'une poudre de  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$  sous air. Si on suppose que toutes les particules se sont complètement oxydées à  $800^\circ\text{C}$  et que le seul oxyde formé est celui du fer  $Fe_2O_3$ , la variation de masse finale correspond donc à l'oxydation de tous les atomes de fer pur initialement dans le poudre de  $FeNi$ . Ce gain de masse est de l'ordre de  $\approx 28 \%$ .

Ignorant la composition du produit initial conduisant à la formation de l'oxyde  $Fe_2O_3$ , on choisira arbitrairement un produit de formule général  $FeO_x$ . Ce produit se décompose dans le cas d'un oxyde initial de formule général  $Fe_nO_{n+1}$  entourant le fer pur

<sup>7</sup>La thermogravimétrie est une technique permettant de mesurer des très faibles variations de masse ( $\approx 10^{-4} \text{ g}$ ) sous l'action d'un gradient de température dans un échantillon solide ou liquide. L'utilisation des différents gradients de température permet d'observer les cinétiques de dégradation propres à chacun des éléments constituant un échantillon. L'observation de ces pertes et/ou gains de masses de masses peut se faire sous différents atmosphères : neutre ( azote( $N_2$ ) ou argon ( $Ar$ )), réductrice (hydrogène ( $H_2$ )) ou encore oxydante (oxygène ou tout simplement sous air).

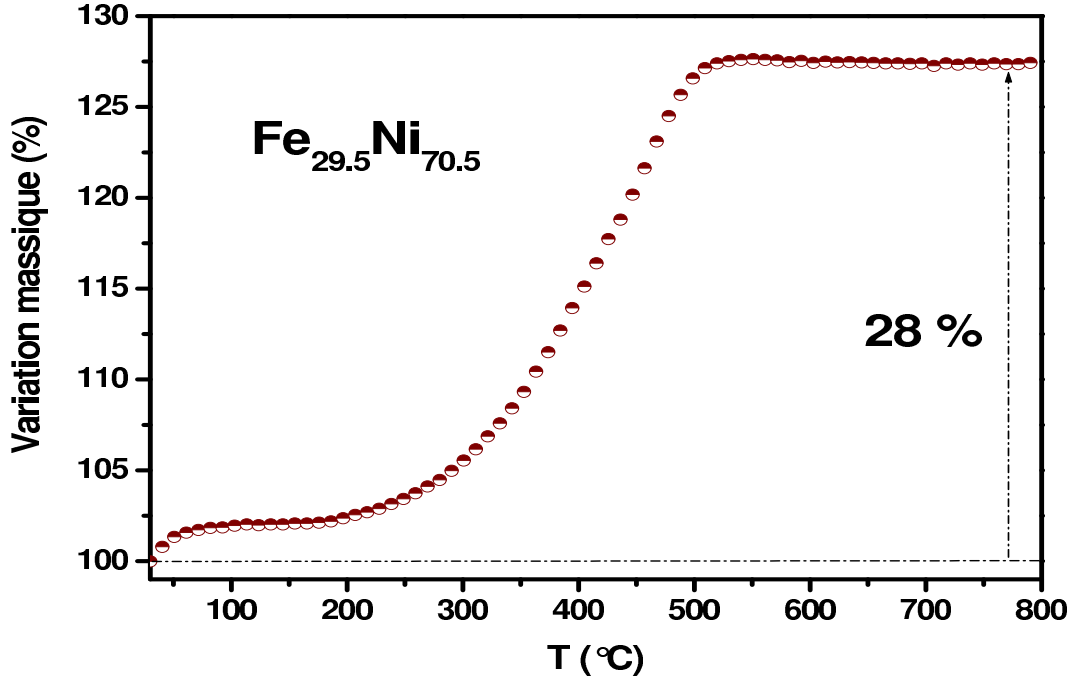
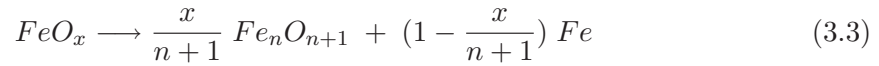
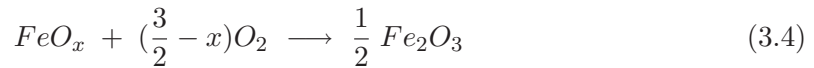


Fig. 3.6 – Analyse thermogravimétrique sous air montrant la dégradation massique de nanoparticules de  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$  en fonction de la température.



L'équilibre réactionnel de l'oxydation, supposée totale, s'écrit



À partir des masses molaires de  $FeO_x$  et  $Fe_2O_3$  et la variation relative de masse, l'équilibre équimolaire de la réaction précédente permet de calculer la valeur de  $x = 0.406$ . Cette dernière injectée dans l'équation 3.3, avec  $n = 2$  dans notre cas, nous permet de calculer le pourcentage molaire de fer pur dans l'oxyde formé autour des particules. On obtient  $\zeta_{Fe} = (n/n + 1) x \approx 27\%$ .

Le taux volumique de l'oxyde peut être déduit en fonction de  $\zeta_{Fe}$ , des masses molaires  $M_{Fe}$  et  $M_{ox}$  et des densités  $\rho_{Fe}$  et  $\rho_{ox}$  respectivement de fer et d'oxydes par la relation suivante

$$\tau_{ox}^v = \frac{V_{ox}}{(V_{ox} + V_{Fe})} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{ox}M_{Fe}}{\rho_{Fe}M_{ox}} \left(\frac{n}{\zeta_{Fe}} - 1\right)} \quad (3.5)$$



Pour un calcul approché<sup>8</sup>, prenant en compte que la présence de l'oxyde  $Fe_2O_3$  ( $n = 2$ ), on trouve un taux volumique d'oxyde dans la poudre de  $\tau_{ox}^v \approx 40.2\%$ . Il faut rappeler que dans ce calcul, l'oxydation du nickel pur n'a pas été prise en compte puisqu'elle n'intervient pas pour une calcination sous air en dessous de  $1000^\circ C$ . Par conséquent, la présence d'oxydes de nickel ne peut pas être mise en évidence par cette technique ce qui représente une source de sous-estimation de la couche d'oxyde réelle par rapport aux autres techniques utilisées.

Un tableau récapitulatif résume les résultats de l'estimation du taux volumique d'oxyde dans la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  par les différentes techniques

	$\tau_{ox}^v$ type d'oxyde $Fe_2O_3$
Magnétométrie	46.2%
MET Haute Résolution	41%
ATG sous air	40.2%

TAB. 3.1 – Taux volumique d'oxyde dans la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . Pour l'analyse thermogravimétrique, le type d'oxyde utilisé spécifiquement est  $Fe_2O_3$ .

Bien que la couche d'oxyde soit complexe en terme de composition pour la poudre  $Fe_{30}Ni_{70}$ , on peut néanmoins après cette analyse tenter d'estimer une densité approchée de la poudre nanométrique 100% dense. En effet, en prenant une moyenne des taux volumiques d'oxyde déterminées par les trois techniques ( $\tau_{ox}^v(moy) = 42.5\%$ ), la densité de  $Fe_{30}Ni_{70}$  pur et celle de l'oxyde  $Fe_2O_3$

$$d^*(Fe_{30}Ni_{70}) = (1 - \tau_{ox}^v(moy)) \cdot d(Fe_{30}Ni_{70}) + \tau_{ox}^v(moy) \cdot d(Fe_2O_3) \approx 7.1 \quad (3.6)$$

Cette densité est supérieure à celle obtenue par mesure directe de la densité à l'aide d'un pycnomètre<sup>9</sup> après le compactage de la poudre  $d(Fe_{30}Ni_{70}) \approx 7.726$ . Ceci indique une surestimation de la part d'oxyde, déterminée par les trois techniques précédentes, dans le volume de la poudre.

### 3.1.4 Propriétés magnétiques de la poudre $Fe_{30}Ni_{70}$

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la poudre  $Fe_{30}Ni_{70}$ <sup>10</sup> ont été caractérisées afin de mettre en évidence le comportement magnétique des nanoparticules seules avant de les intégrer dans des systèmes de nanocomposites plus complexes. D'autre

<sup>8</sup> $\rho_{Fe} = 7880 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{ox} = \rho_{Fe_2O_3} = 5230 \text{ kg/m}^3$ .

<sup>9</sup>Technique d'Archimède.

<sup>10</sup>La composition réelle est  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$ .

part les propriétés structurales des grains de *FeNi* telles que la distribution de taille de particules et la morphologie vont être corrélées aux propriétés magnétiques.

Il serait intéressant de rappeler qu'il est difficile de procéder à des mesures magnétiques (courbe d'aimantation, point de Curie, etc. . .) directement sur une particule ferromagnétique isolée de *FeNi*. On effectue généralement une caractérisation magnétique d'une poudre de particules. L'interprétation par exemple de la courbe d'aimantation expérimentale décrit à ce moment là une moyenne dans l'espace et dans le temps du comportement de l'assemblée de particules constituant la poudre. En effet, l'analyse devient rapidement compliquée puisque les particules présentent toujours une dispersion au point de vue de la taille, de la forme et de l'orientation des axes principaux. À moins que les distances inter-particules ne soient grandes devant les dimensions d'une particule, les interactions magnétiques entre grains amplifient encore considérablement la complexité du problème. Du point de vue théorique, on est souvent tenu à faire des hypothèses restrictives pour obtenir une première approximation assez grossière que l'on puisse confronter aux mesures expérimentales. Ceci est notre approche dans l'investigation des propriétés macroscopiques (dans cette section) ou locales (dans la section suivante) de la poudre de *FeNi*.

La propriété magnétique intrinsèque qui peut être corrélée directement à la composition du système *FeNi* est la température de Curie puisqu'elle est indépendante des propriétés structurales du matériau. Elle permet donc de valider une composition par rapport aux valeurs extraites de la littérature. Pour la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$ , la température de Curie a été détectée sur une courbe d'analyse thermogravimétrique réalisée sous un gradient de champ inhomogène. Un aimant permanent a été usiné spécialement pour être intégré à l'appareil d'analyse thermogravimétrique et assurer un gradient de champ transversal à l'échantillon calciné. En dessous de la température de Curie  $T_C$ , il y a une perte de masse sous l'effet de l'attraction magnétique. Au delà de  $T_C$ , l'échantillon devient paramagnétique et la poudre pèse son poids réel d'où le gain de masse apparent. La figure 3.7 montre l'analyse faite jusqu'à  $1000^\circ C$ .

Sur la courbe de la figure 3.7, on observe une chute de masse jusqu'à  $500^\circ C$ , attribuée à l'évaporation de la matière organique fixée sur la surface des particules lors de l'étape de passivation par l'hexane au cours de la synthèse de la poudre. La température de Curie est déterminée par la méthode des tangentes au niveau du saut de la transition magnétique. On relève  $T_C \approx 600^\circ C$ , ce qui est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour une même composition du système *FeNi* [Boz51] [Mas86].

La mesure du cycle quasi-statique de la poudre de *FeNi* à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (*VSM*) (annexe D) est illustrée sur la figure 3.8. Le champ coercitif, l'aimantation à saturation ainsi que le rapport rémanence/saturation extraits du cycle d'hystérésis à température ambiante ( $293 K$ ) et à ( $77 K$ ), sont reportés dans le tableau 3.2. Le rapport  $T_{amb}/T_C \approx 0.3$  explique pourquoi les propriétés magnétiques à  $77 K$  diffèrent peu de celles à l'ambiante. L'allure du cycle d'hystérésis est typique d'un comportement de poudre ferromagnétique [Her63], avec une saturation qui commence pour un champ appliqué de  $\approx 200 kA m^{-1}$  et une aimantation à saturation relevée de  $76 Am^2 kg^{-1}$  à l'ambiante.



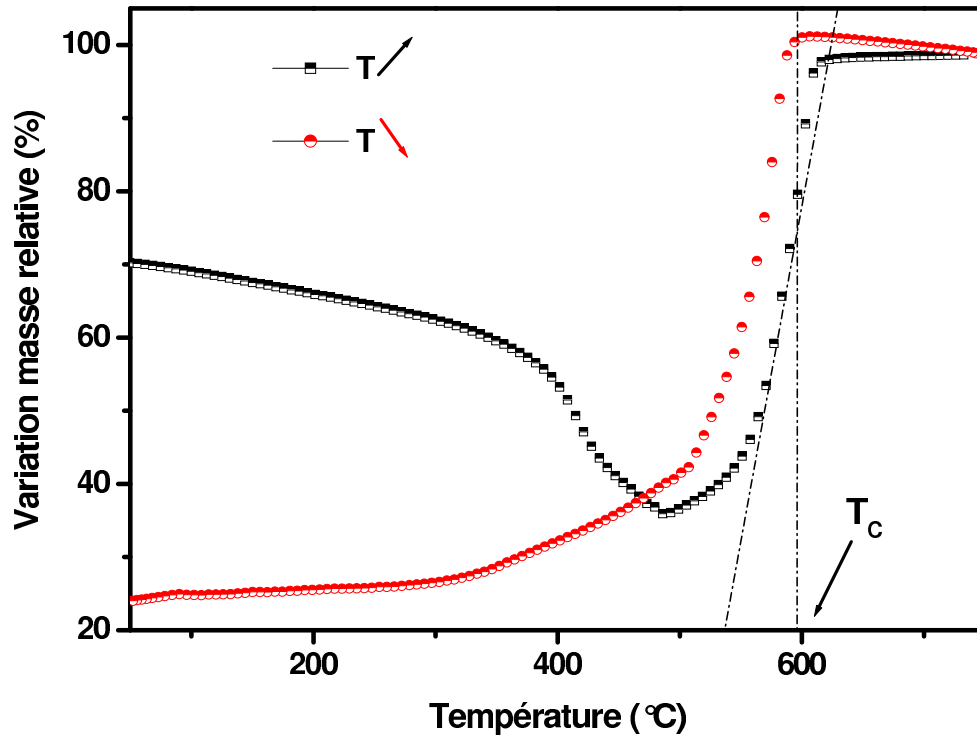


Fig. 3.7 – Courbe thermogravimétrique sous champ transverse de la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . L'hystérésis observé entre l'aller et le retour est dû en partie à la dérive de l'appareil mais surtout à la susceptibilité paramagnétique du système FeNi (au moment de la transition).

	$\sigma_s$ ( $Am^2 kg^{-1}$ )		$H_c$ ( $kA m^{-1}$ )		$M_r/M_s$	
	90 K	$T_{amb}$	90 K	$T_{amb}$	90 K	$T_{amb}$
$Fe_{30}Ni_{70}$	80	76	33.9	31.8	0.32	0.34

TAB. 3.2 – Aimantation spécifique à saturation, champ coercitif et rapport « rémanence/saturation » de la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  à température ambiante et à 90 K.

Le champ coercitif mesuré à l'ambiante est  $H_c \approx 32 kA/m$ . Une légère différence est observée à basse température, due a priori à une augmentation de l'anisotropie. Par contre, sa valeur élevée pour un système de  $Fe_{30}Ni_{70}$  nécessite une étude plus approfondie.

Pour une assemblée de particules aléatoirement orientées avec une symétrie cubique, Néel avait prédit un coercitif de  $H_c = 0.64 K_{an}/J_s$  (équation 1.14 du chapitre 1). Pour une constante d'anisotropie magnétocristalline extraite de la figure 3.9 pour notre système  $Fe_{30}Ni_{70}$  ( $K_{an} = K_1 = 700 J/m^3$ ) et une polarisation à saturation mesurée à l'aide du VSM  $J_s = 1.14 T$ <sup>11</sup>, on peut estimer le champ coercitif à  $H_c \approx 390 A/m$ . Cette valeur est

<sup>11</sup>La polarisation à saturation mesurée réellement par le VSM est  $J_s = 0.8 T$ , si on la corrige par un

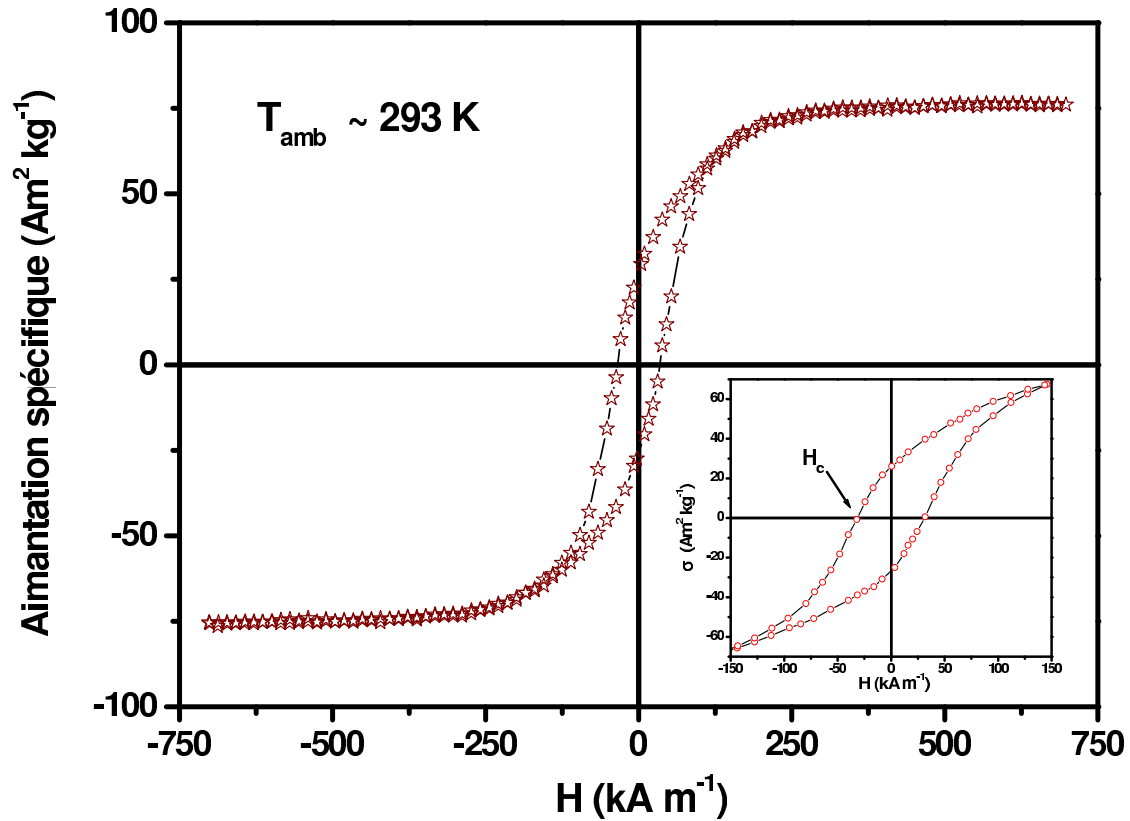


Fig. 3.8 – Cycle d’hystérésis quasi-statique de la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  mesuré au VSM à température ambiante. Dans le petit cadran, un grossissement du cycle complet autour de la zone du champ coercitif.

en total désaccord avec le champ coercitif mesuré.

D’un autre côté une observation de la morphologie de la poudre par microscopie électronique permet de mettre en évidence une certaine asphéricité des particules. En effet les grains se présentent plutôt sous forme d’ellipsoïdes dont le rapport de longueur  $\gamma$  entre les deux axes peut quantifier l’asphéricité. Des exemples de valeurs de  $\gamma$  sont illustrés sur la figure 3.10.

*Néel*, dans ses travaux pionniers en 1953 [Née53], a expliqué qu’une dissymétrie de quelques plans atomiques dans des particules magnétiques douces suffit pour créer une dissymétrie notable du champ démagnétisant. Cet effet d’anisotropie de forme se justifie sur la micrographie de la figure 3.10 par l’asphéricité des particules de  $FeNi$  ( $0.83 < \gamma < 1.17$ ). Par conséquent, le champ coercitif se présente pour ces particules douces – où la contribution de l’anisotropie magnétocristalline est faible – sous la forme d’un champ d’anisotropie de forme  $H_c = H_{dem} = 2K_{an}/J_s$ .  $K_{an} = (N_b - N_a)J_s^2/2\mu_0$  représente alors la constante d’anisotropie de forme, introduite dans le chapitre 1. L’équation 1.23 permet d’évaluer les coefficients démagnétisants pour une sphéroïde et on obtient la relation :

taux volumique d’oxydes moyen de 42.5 %, on trouve une polarisation de  $J_s = 1.14 T$  proche de la valeur reportée dans la littérature pour un système  $Fe_{30}Ni_{70}$  [Boz51].

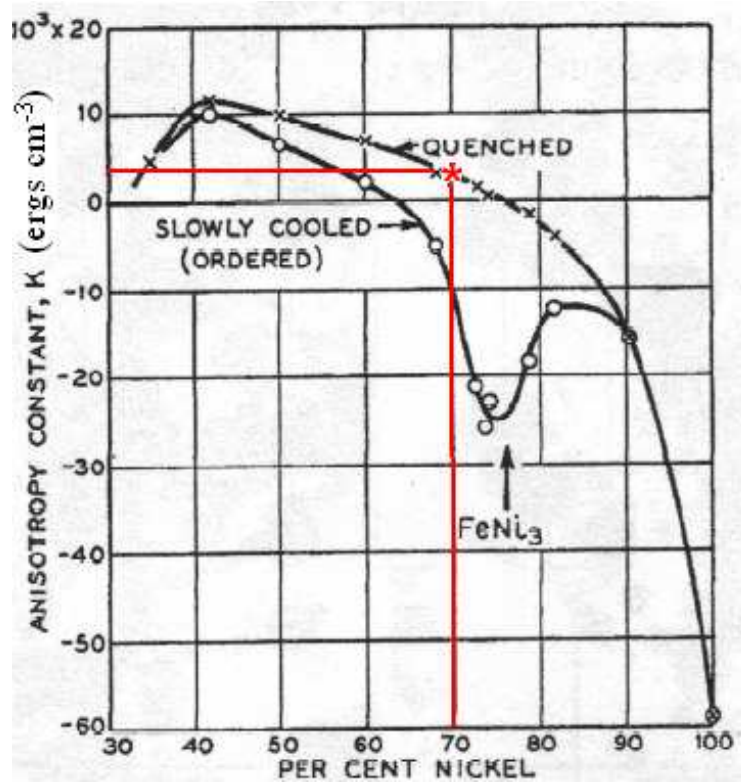


Fig. 3.9 – Constante d'anisotropie magnétocristalline de l'alliage  $FeNi$  en fonction du taux de  $Ni$ . La poudre de  $FeNi$  synthétisée par fusion en milieu cryogénique correspond à une structure désordonnée rapidement refroidie « quenched » [Boz51].

$$H_c = \frac{2(\gamma - 1)J_s}{5\mu_0} \quad (3.7)$$

Si on fixe le champ coercitif à sa valeur mesurée  $\approx 32$  kA/m, on trouve une asphéricité de  $1 - \gamma \approx 13\%$ , ce qui est de même ordre que les valeurs de  $\gamma$  estimées par microscopie (fig. 3.10). Dans ce cas, il s'agit évidemment d'un calcul approximatif dont le but n'est pas d'obtenir avec exactitude la valeur du champ coercitif expérimental mais plutôt d'en justifier l'origine. En effet, ce calcul peut être critiqué sur deux points. Le premier étant la finesse dans l'estimation du facteur d'asphéricité  $\gamma$ , et le deuxième concerne les morphologies des nanoparticules qui sont parfois très complexes et peuvent s'éloigner considérablement d'une géométrie elliptique. Comme, par exemple, le cas de deux particules frittées de la figure 3.10, mais leur présence reste quand même limitée si on observe bien la micrographie de groupe de la figure 3.10.

Par ailleurs, si on se réfère au travail de Qin et al. [Qin99], le coercitif observé pour une même composition de  $FeNi$  obtenue par broyage est de  $95$  Oe  $\approx 7600$  kA/m est donc beaucoup plus faible que le coercitif mesuré dans cette étude. Par contre pour une poudre synthétisée par voie chimique, le champ coercitif obtenu par Wei et al. reste de même ordre  $246$  Oe  $\approx 20$  kA/m [Su03]. Le champ coercitif dépend a priori de la technique de synthèse pour les nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . Par broyage,

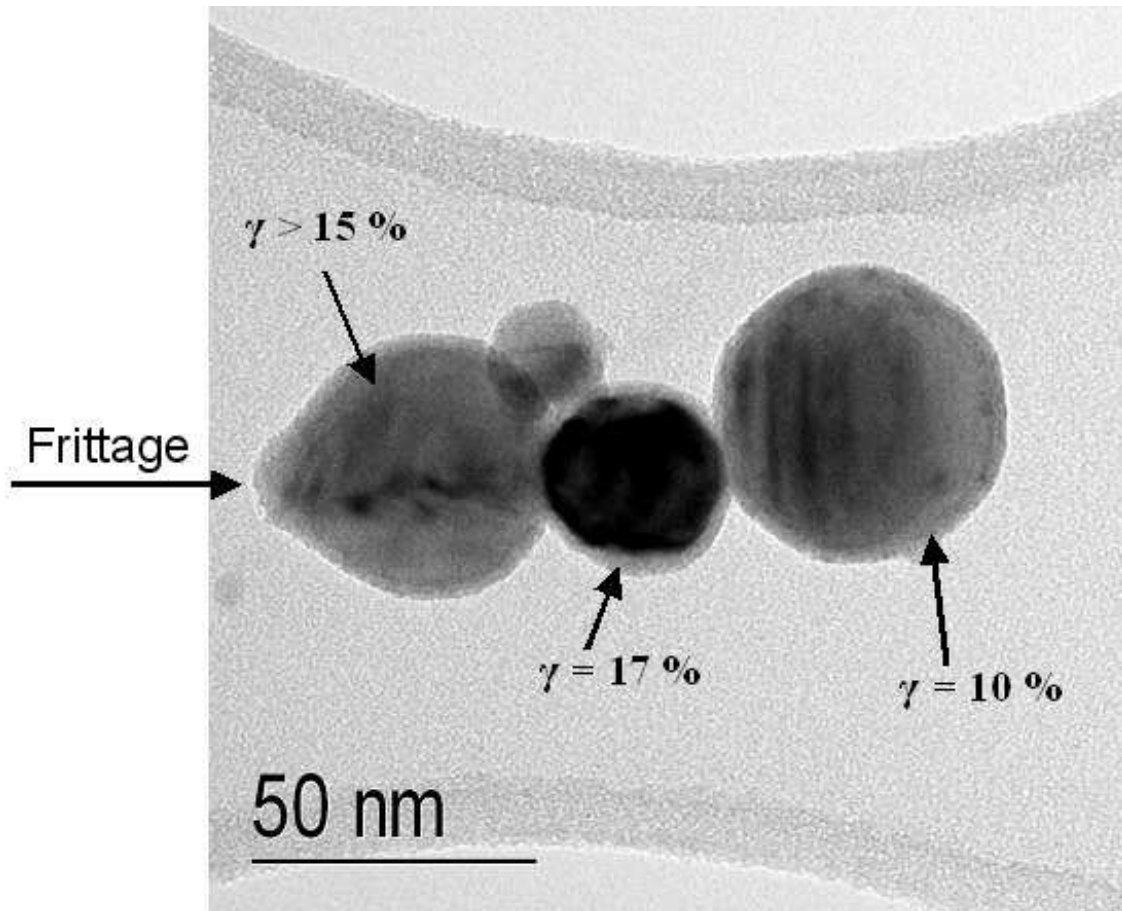


Fig. 3.10 – *Asphéricité observée sur les particules de FeNi.*

on obtient généralement de gros grains nanostructurés qui donc ne sont pas monodomaines.

L'allure du cycle d'hystérésis de *FeNi* laisse à penser que la présence de particules superparamagnétiques, même si elle est probable, doit être limitée. En effet ceci demande une justification théorique par le calcul de la taille critique en dessous de laquelle les particules relaxent thermiquement à température ambiante. L'équation 1.52 du chapitre 1 permet de calculer la taille critique pour une particule sphérique, on trouve  $D_s \approx 65 \text{ nm}$  (avec  $k_{an} = K_1 = 700 \text{ J/m}^3$ ). Ce résultat n'est pas cohérent avec la distribution de taille de grains. En effet, plus de 50% des particules ayant une taille en dessous de  $70 \text{ nm}$  seraient donc superparamagnétiques. La courbe d'aimantation n'a pas une allure de type *Langevin*, cette hypothèse n'est pas vérifiée.

Par ailleurs, le calcul de la taille critique utilisant cette fois-ci la constante d'anisotropie de forme estimée à  $K_{an} = 20 \text{ kJ/m}^3 \gg K_1$  donnent  $D_s \approx 27 \text{ nm}$ . La taille moyenne des particules ( $\approx 50 \text{ nm}$ ) est en dessous de  $D_s$ , donc la taille calculée est bien cohérente avec le comportement ferromagnétique de la poudre de *FeNi* observée. L'effet de l'anisotropie de forme peut donc être avancé comme explication pour l'invariance de l'aimantation globale face à l'agitation thermique. D'un autre côté, la distribution de taille de grains et les images de microscopie de la figure 3.4 confirment la présence de particules de taille

inférieure à 27 nm pratiquement sphériques ( $\gamma < 5\%$ ). Par conséquent, la présence de grains superparamagnétiques n'est donc pas exclue, mais leurs moments magnétiques peuvent se trouver dans un état bloqué par les interactions dipolaires entre particules (surtout avec les particules de plus grande taille). Ce couplage magnétique est confirmé par un arrangement des petites particules sous forme de chaîne comme on peut le constater par microscopie sur la figure 3.4-b.

La mise en évidence d'une constante d'anisotropie de forme largement supérieure à la constante d'anisotropie magnétocristalline est démontrée par les propriétés macroscopiques (champ coercitif) et le comportement ferromagnétique de la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  pour une taille de grains  $\approx 50nm$ . Par conséquent, pour la suite de ce manuscrit, la constante d'anisotropie considérée aura une origine purement magnéto-statique par l'intermédiaire du champ démagnétisant. Il en découle, une modification des constantes caractéristiques effectives avec  $l_{ex}^* = \sqrt{2A\mu_0/(NaJ_s)} \approx 11 nm$ ,  $N_a \approx 0.37$  étant le coefficient démagnétisant relatif à une asphéricité moyenne  $\gamma = 1.14$  (déduite par microscopie) et donc à une constante d'anisotropie de forme  $K_{an} = 14.3 kJ/m^3$ . Le deuxième paramètre micromagnétique sera fixé à  $l_w^* = \sqrt{A/K_{an}} \approx 26 nm$ .

### 3.1.5 Configuration magnétique des particules de $Fe_{30}Ni_{70}$ synthétisées par fusion en milieu cryogénique

Le rapport  $Mr/M_s$  reporté dans le tableau 3.2 est intéressant à analyser pour la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  puisqu'il reste stable en passant de l'ambiante à 77 K. Il est sensiblement inférieur à 0.5, rapport prédit par les travaux de *Néel-Stoner* pour des grains monodomains aléatoirement orientés [Née47, Sto48, Sto53]. D'un autre côté, la taille moyenne des particules  $\approx 50 nm$  est légèrement supérieure aux tailles critiques monodomains calculées par les différentes approches micromagnétiques du chapitre 1 section 1.6. Les résultats sont rappelés dans le tableau 3.3. La rigueur physique des différentes approches va de gauche à droite, en fonction des différents formes d'énergie considérées et du nombre d'approximations faites dans les calculs analytiques.

$D_{\text{monodomaine}}$ (nm)	Bloch	Herpin	Brown	
			$D_{\text{inférieure}}$	$D_{\text{supérieure}}$
$Fe_{30}Ni_{70}$	40	40	36	91

TAB. 3.3 – Tailles critiques théoriques de la configuration monodomaine pour un système  $Fe_{30}Ni_{70}$  calculées par différentes approches. L'approche de « Herpin » correspond au calcul utilisant la relation 1.41, celle de « Bloch » à la relation 1.43 et celle de « Brown » correspond à la relation 1.47.

Par ailleurs, si des domaines magnétiques sont susceptibles de se créer dans les nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ , alors la taille moyenne des particules devrait être au moins

supérieure à la largeur d'une paroi de *Bloch* estimée à  $\delta_w = \pi l_w^* \approx 82 \text{ nm}$ . Le diamètre moyen des particules étant de  $\approx 50 \text{ nm}$ , on peut dire qu'on est dans une gamme de taille qui favorise la disparition de la configuration magnétique monodomaine sans en être pour autant favorable à une structure multidomaine. Cette taille intermédiaire est favorable à l'apparition de structures plus complexes telles qu'une configuration *vortex* comme cela a été introduit dans le chapitre 1 (section 1.5.3).

La section suivante présente une technique d'investigation locale de nanoparticules magnétiques permettant de visualiser expérimentalement la présence de configurations tourbillonnaires dans les particules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ .

## 3.2 L'holographie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (*MET*) est un outil très répandu dans la caractérisation microstructurale de nano-objets comme on a pu le constater dans les chapitres 2 et 3 (voir aussi annexe A). En *MET*, il existe différents modes de caractérisation qui, mis à part la visualisation des objets (mode classique) permettent pour certaines de retracer la circulation des lignes de champ dans des échantillons magnétiques<sup>12</sup>. On peut distinguer deux grandes familles de mode d'imagerie en *MET* pour la caractérisation de microstructures magnétiques.

- La microscopie électronique dite de *Lorentz* qui est beaucoup plus utilisée dans la visualisation de parois magnétiques. Les électrons de grande énergie du faisceau incident du *MET* sont défléchis par le champ magnétique de l'échantillon pour produire des bandes de contraste qui correspondent aux changements locaux de la force ou de l'orientation du champ magnétique (domaines) [Cha84]. Ceci permet de visualiser les domaines magnétiques en temps réel et même dans certains cas en fonction d'un champ appliqué dans l'échantillon. Il n'est pas nécessaire d'avoir un faisceau d'électrons de référence puisque la technique n'utilise pas de déphasage électronique. Par contre, la microscopie *Lorentz*, par son caractère local, ne permet pas de visualiser facilement les champs magnétiques relativement élevés. De plus le contraste est généralement détérioré par la contribution de la composition chimique de l'échantillon au niveau des interfaces. Plus les dimensions sont faibles plus la visualisation des nanostructures magnétiques devient difficile [Tan99].
- L'holographie électronique qui offre une approche alternative et puissante pour la caractérisation de microstructures magnétiques.

La technique permet l'accès à la phase et à l'amplitude d'un faisceau électronique incident une fois qu'il a traversé un échantillon magnétique. Historiquement, l'holographie électronique a été utilisée pour la visualisation directe de configurations magnétiques dans les domaines et parois de matériaux ferromagnétiques [Ton80, Ton83, Mat82]. Elle s'est révolutionnée ces deux dernières décennies pour se distinguer des autres techniques de visualisations magnétiques. Elle est devenue un outil offrant un potentiel intéressant pour la résolution de problèmes industriels concernant l'enregistrement magnétique mais aussi des problèmes purement fondamentaux pour les scientifiques [Ton83, Yos83].

<sup>12</sup>On se limite dans cette partie de présenter un aperçu des techniques de visualisation de configurations magnétiques par *MET* puisque c'est le type de microscope le plus utilisé dans ce travail. Il existe d'autres techniques d'imagerie, par microscopie électronique à balayage (*MEB*) ou microscopie à force magnétique, (*MFM*) sur lesquelles on ne s'attardera pas.



En effet, l'amplitude et la phase extraites des hologrammes enregistrés, permettent de fournir à la fois une information magnétique qualitative (visualisation de la configuration magnétique) et quantitative (valeur de l'aimantation dans l'objet visualisé) à haute résolution spatiale [Orc95]. L'utilisation de sources à canon à émission de champ (*FEG*) dans les *MET* – en remplacement aux sources à filament de tungstène ou *LaB<sub>6</sub>* – a permis d'optimiser l'illumination et la cohérence de la source d'électrons et donc d'améliorer la qualité des hologrammes. Les contraintes sont les mêmes que pour la microscopie classique, en l'occurrence une épaisseur d'échantillon qui ne dépasse pas les 250 nm. La résolution est de l'ordre de  $\approx 1$  nm, elle dépend essentiellement de la nature de l'échantillon, du mode d'enregistrement et du rapport « *signal/bruit* » des hologrammes.

L'investigation locale des nanoparticules de *Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>* a été réalisée par holographie électronique en transmission. La section suivante présente succinctement les principes fondamentaux de cette technique et l'approche expérimentale mise en œuvre dans le cadre de ce travail.

### 3.2.1 Principes généraux de l'holographie électronique en transmission

L'holographie permet d'extraire le déphasage magnétique de l'onde ayant traversé l'objet à analyser. Avant de comprendre comment ce déphasage est mesuré expérimentalement dans la section suivante, essayons tout d'abord de justifier la relation existant entre le champ magnétique dans l'échantillon et le déphasage électronique. C'est *Gabor* qui a mis en évidence en premier la possibilité de remonter à l'information magnétique à partir du phénomène de reconstruction de franges d'interférence électronique (amplitude + phase) [Gab49]. *Aharonov* et *al.* ont ensuite interprété la phase électronique sous forme de termes de potentiels électromagnétiques en utilisant la théorie quantique [Aha59]. En effet, dans un microscope électronique en transmission, le faisceau électronique incident à un échantillon subit un déphasage dû aussi bien aux interactions de l'onde avec le potentiel électrostatique local moyen de l'échantillon (lié à sa composition et sa densité électronique) qu'avec le potentiel vecteur. Si on néglige les effets dynamiques, qui peuvent être prépondérants si un des axes cristallographiques est orienté dans le sens du faisceau, le déphasage subit par l'onde électronique passée à travers l'échantillon, vis-à-vis d'une deuxième onde traversant le vide, s'écrit [Dun04]

$$\Phi(x) = C_E \int V(x, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int A(z) dz \quad (3.8)$$

ou encore

$$\Phi(x) = C_E \int V(x, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int \int B_{\perp}(x, z) dx dz \quad (3.9)$$

où  $z$  est la direction du faisceau incident d'électrons,  $x$  est une direction dans le plan de l'échantillon,  $V$  est le potentiel électrostatique local moyen,  $B_{\perp}$  est la composante de l'induction magnétique perpendiculaire à la fois à  $x$  et  $z$  (parallèle au plan de l'échantillon) et  $A$  le potentiel vecteur dont il dérive. La constante  $C_E$  est caractéristique de l'énergie des électrons et donc de la tension accélératrice. Pour le microscope utilisé dans ce travail,

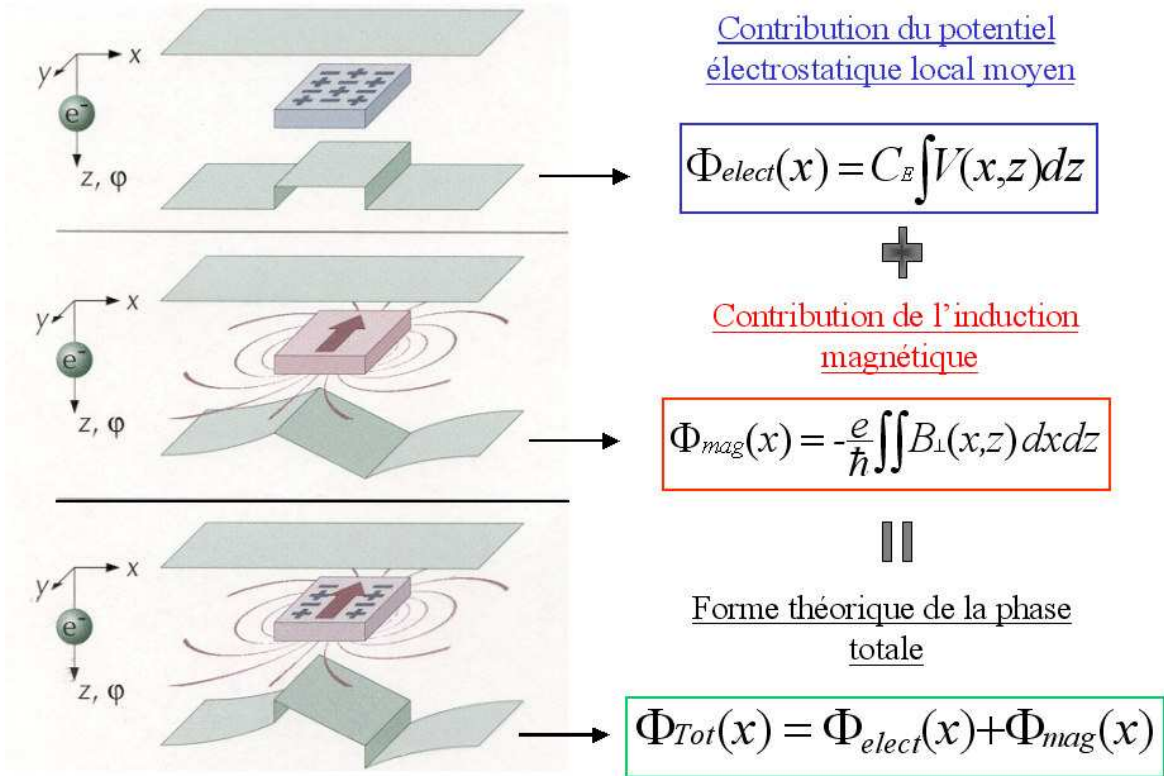


Fig. 3.11 – Contributions électrostatique et magnétique dans la phase totale du faisceau d'électrons traversant l'échantillon.

$C_E = 7.29 \cdot 10^6 \text{ rad } V^{-1} m^{-1}$  pour une tension accélératrice de 200 kV [Dun04]. La figure 3.11 illustre schématiquement la contribution électrostatique et magnétique dans la phase électronique totale.

Si on néglige l'induction et le potentiel à l'extérieur de l'échantillon et dans le cas où ni  $V$ , ni  $B$  ne varient suivant l'axe  $z$  et une épaisseur d'échantillon  $t$ , l'expression de l'équation 3.9 peut s'écrire

$$\Phi(x) = C_E V(x) t(x) - \frac{e}{\hbar} \int B_{\perp}(x) t(x) dx \quad (3.10)$$

En dérivant la phase suivant  $x$  on aboutit à

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{d}{dx} (C_E V(x) t(x)) - \frac{e}{\hbar} B_{\perp}(x) t(x) \quad (3.11)$$

Si l'échantillon possède une épaisseur et une composition uniforme, le premier terme est nul et le gradient de la phase électronique totale est interprété comme un terme proportionnel à l'induction magnétique dans l'échantillon. En réalité, la plupart des nanostructures présentent une épaisseur variable et dans ce cas, le terme  $V(x)t(x)$  devient rapidement



prépondérant dans le gradient de la phase. Par conséquent, la détermination de l'induction magnétique devient compliquée et un post-traitement est nécessaire pour l'extraction de la phase magnétique. C'est ce qu'on verra dans la partie expérimentale.

La construction des hologrammes se fait à partir de l'interférence entre le faisceau traversant l'objet et celui passant dans le vide. La distribution de l'intensité dans les franges d'interférence peut s'écrire sous la forme

$$I(x, y) = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(\delta\Phi) \quad (3.12)$$

où  $A_1$  et  $A_2$  représentent les amplitudes des ondes traversant respectivement l'échantillon et le vide,  $\delta\Phi$  étant le déphasage entre les deux ondes. Par conséquent, à l'image MET classique viennent se superposer des franges d'interférence sous forme de somme de *cosinus*. Le déphasage relatif de l'onde ayant traversé l'échantillon se présente sous forme de décalage dans la position et l'espacement des franges. Par conséquent, le contraste entre franges est très important. Sa détérioration affecte considérablement la qualité de l'hologramme reconstruit s'il est limité par l'incohérence temporelle de la source ou/et la divergence finie du faisceau d'électrons (largeur de faisceau).

### 3.2.2 Approche expérimentale

La géométrie du microscope utilisée classiquement pour l'holographie électronique est représentée schématiquement sur la figure 3.12. La technique est basée sur l'interférence de deux faisceaux d'électrons cohérents pour produire « *l'interférogramme* » ou hologramme. L'image obtenue est souvent traitée afin de reconstruire la fonction d'onde complexe et d'en extraire la phase ou l'amplitude recherchée. La présence d'un prisme électrostatique assure le chevauchement du faisceau réfracté par l'échantillon avec celui traversant le vide. Ceci est réalisé par l'application d'une tension aux bornes du biprisme entre 50 et 200V. Des tensions élevées sont requises pour plus de résolution spatiale sur l'hologramme. Un biprisme rotatif est souvent utilisé pour aligner les franges d'interférence avec une zone d'intérêt dans l'échantillon [Yos83].

Les étapes importantes du post-traitement sont reportées sur la figure 3.13. La phase et l'amplitude de l'onde électronique résultante sont obtenues par l'extraction de l'une de deux tâches des bandes latérales<sup>13</sup> de la transformée de Fourier de l'hologramme (figure 3.13-b). Après filtrage numérique avec un masque à fenêtre ajustable, la transformée inverse de la bande sélectionnée permet d'obtenir l'image complexe (figure 3.13-c). L'amplitude et la phase sont calculées par les deux relations suivantes

<sup>13</sup>Ces tâches correspondent sur la transformée de Fourier aux fréquences fondamentales des cosinus de l'équation 3.12. Une tâche correspond à la transformée de Fourier de l'onde de l'échantillon alors que la deuxième correspond à son conjugué complexe.

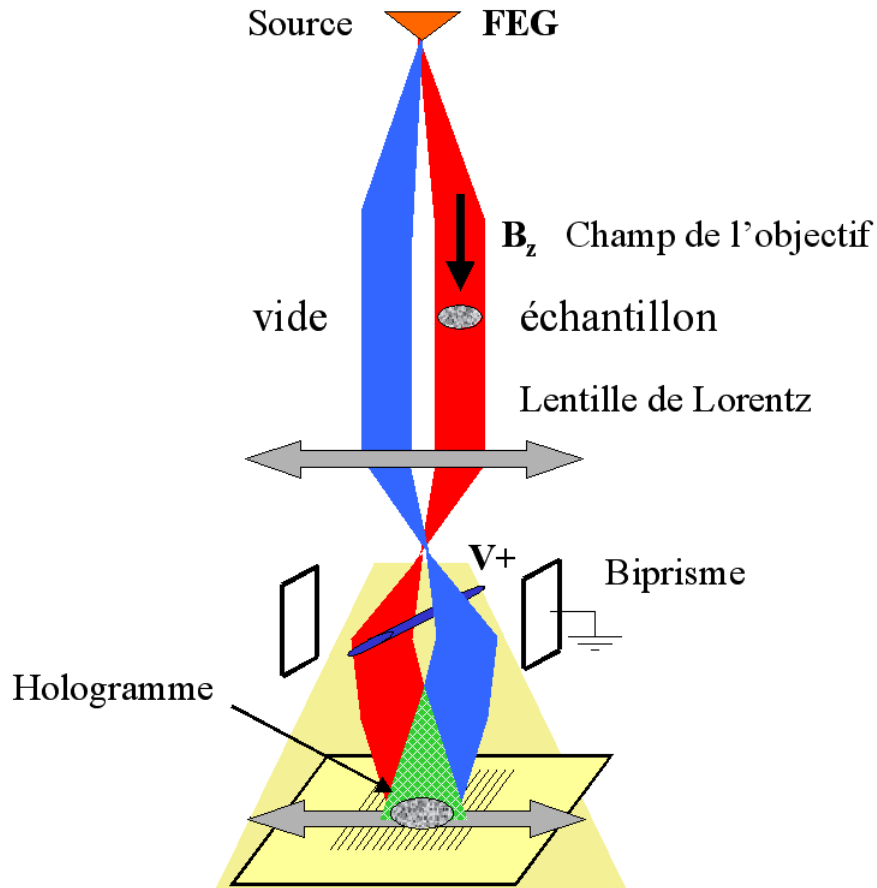


Fig. 3.12 – Vue schématique de l'holographie électronique intégrée à un MET, montrant le chemin des faisceaux d'électrons (dans le vide et à travers l'échantillon) du système d'interférométrie.

$$\Phi = \arctan\left(\frac{i}{r}\right)$$

$$A = \sqrt{r^2 + i^2} \quad (3.13)$$

où  $r$  et  $i$  représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction d'onde. Une étape supplémentaire de réajustement de la phase « *unwrapping* » permet de s'affranchir des discontinuités de la phase dues au fait qu'elle est calculée modulo  $2\pi$  (figure 3.13-d). Cette correction est généralement appliquée plusieurs fois. Les détails des étapes de post-traitement peuvent être consultés dans la référence [Dun00].

Toutes les étapes de post-traitement pour obtenir l'image de phase sont exposées dans la figure 3.13. Elles sont à réaliser d'un côté sur l'hologramme traduisant le déphasage

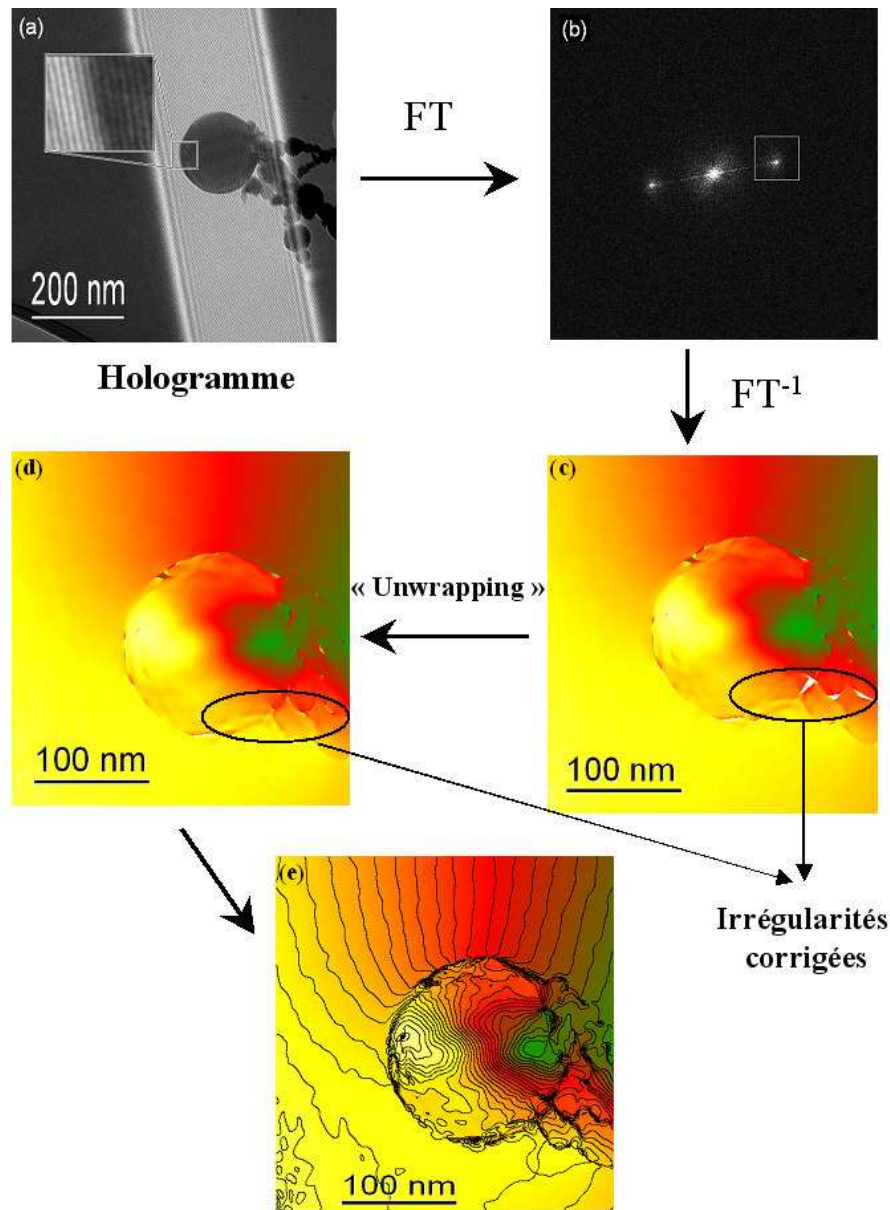


Fig. 3.13 – Étapes de post-traitement des hologrammes enregistrés permettant de remonter à la phase de l'onde électronique résultante de l'interférence du faisceau réfracté par l'échantillon avec celui ayant traversé le vide. (a) L'hologramme de la figure d'interférence (b) transformée de Fourier de l'hologramme (c) Image de phase calculée à l'aide de l'équation 3.12 (d) image de phase corrigée des discontinuités (e) Image de phase présentant les contours de phase constante. Le vecteur gradient de la phase étant tangent en tout point à ces contours, donc les lignes de phases sont confondues avec les lignes d'induction magnétique dans l'objet.

de l'onde électronique ayant traversée l'échantillon par rapport au vide et de l'autre sur un hologramme de référence acquis en l'absence de l'échantillon. L'image de phase finale est obtenue par la soustraction des deux images de phase résultant. Cette procédure sert à corriger les imperfections ou les irrégularités introduites par le système d'imagerie et

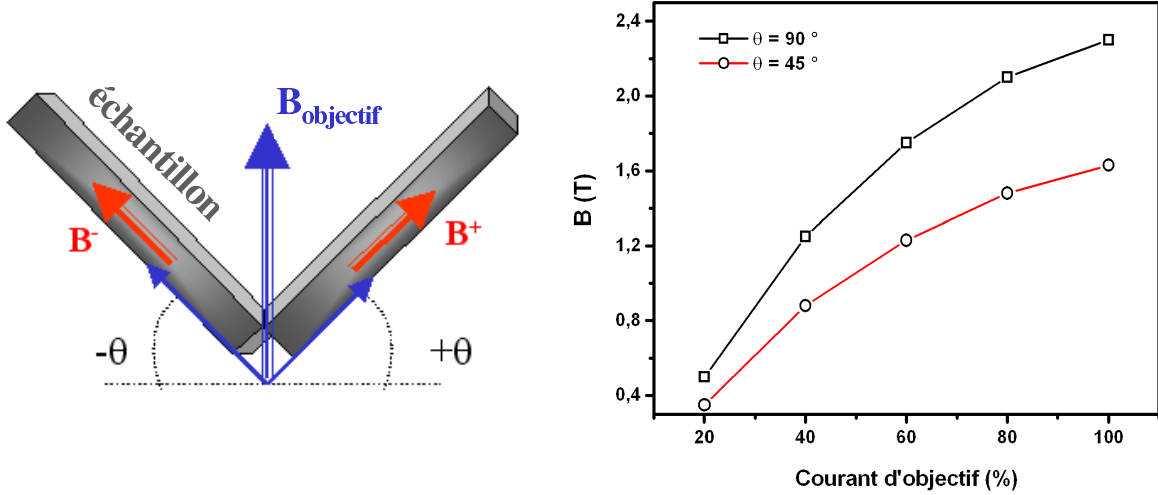


Fig. 3.14 – La figure de gauche montre l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la direction du champ appliqué de l'objectif. Celle de droite indique les valeurs de l'induction magnétique (axiale et projetée à  $45^\circ$ ) dans l'entrefer de l'objectif en fonction du courant appliqué dans la bobine .

d'acquisition.

La visualisation des distributions microscopiques du flux magnétique et la mesure de sa densité sont réalisées par l'intermédiaire de la phase magnétique. Par ailleurs, les objets magnétiques analysés dans ce travail sont plutôt de forme sphérique et donc n'ont pas une épaisseur constante le long du plan de l'échantillon. Par conséquent, un calcul de gradient de la phase totale enregistrée, comme celui de l'équation 3.11, ne permet pas de s'affranchir de la contribution électrostatique.

Le problème est résolu expérimentalement par l'acquisition de deux hologrammes après l'application d'un champ magnétique dans deux directions opposées. La lentille de l'objectif permet d'appliquer un champ magnétique parallèle au faisceau d'électrons incident et fonction du courant circulant dans la lentille. Les deux directions opposées du champ sont obtenues par l'inclinaison de l'échantillon de  $45^\circ$ , comme on peut le voir sur la figure 3.14. Dans la plupart des cas, l'acquisition se fait avec la lentille de l'objectif éteinte pour assurer une meilleure résolution après le grossissement introduit par la lentille de *Lorentz* 3.12. Par conséquent, l'état visualisé par l'holographie est plutôt un état rémanent de l'objet magnétique. Il existe tout de même un champ résiduel estimé à  $\approx 10 \text{ kA m}^{-1}$  même quand l'objectif est éteint . D'un autre côté, Il faut signaler que pour certains objets dont la taille est relativement importante ( $> 200 \text{ nm}$ ) et la géométrie est simple, l'enregistrement d'hologrammes sous champ est possible au détriment de la résolution. On peut ainsi relever un cycle d'hystérésis complet d'un objet magnétique en variant le champ appliqué toujours par l'inclinaison de l'échantillon [Dun00].

Après avoir subi la procédure de traitement de la figure 3.13, les deux images de phases

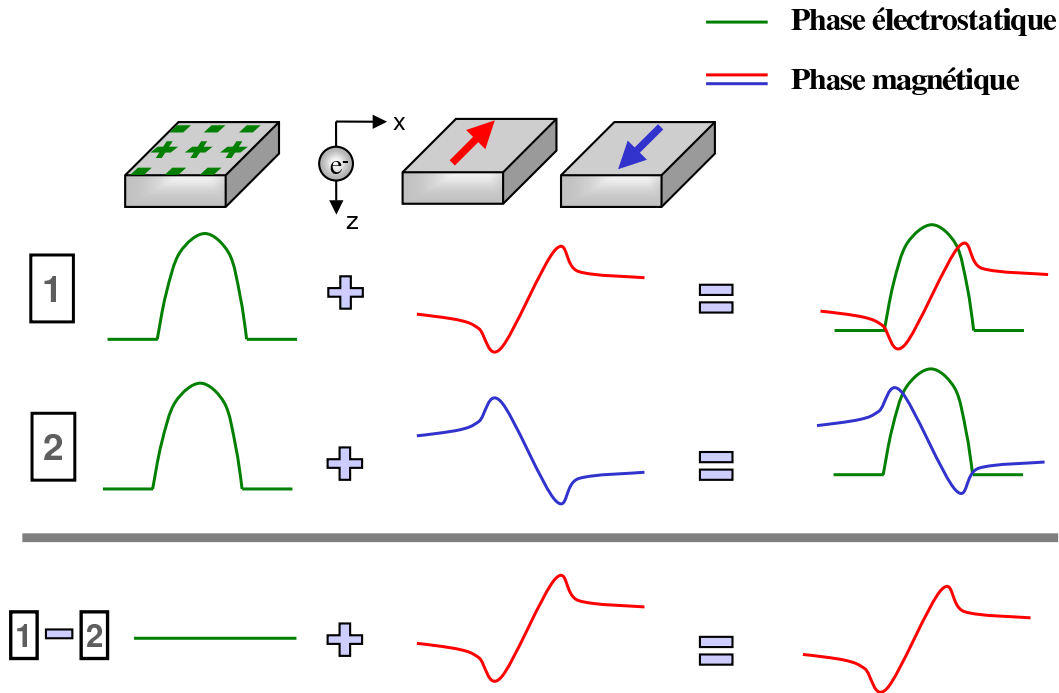


Fig. 3.15 – Profils théoriques de la phase électronique (électrostatique et magnétique) dans l'échantillon, et principe de traitement pour l'extraction de la phase magnétique. La phase finale obtenue après soustraction est le double de la phase magnétique.

acquises dans les deux directions de champ opposées, sont soustraites. Cette soustraction nécessite un calage spatial de deux images puisqu'elles ne sont pas acquises dans les mêmes conditions. L'image de phase finale obtenue décrit uniquement la contribution magnétique dans la phase électronique totale, celle-ci est reportée sur la figure 3.13c-e avec les contours de lignes de phase constante. La figure 3.15 schématise globalement la procédure d'extraction de la phase magnétique.

### 3.2.3 Analyse qualitative des images de phase

Les images de phase magnétique extraites des hologrammes permettent de décrire les lignes de champ magnétique dans les objets analysés. Par conséquent, une première étude intuitive consiste à analyser qualitativement des images de phase afin de corréler la présence d'une configuration magnétique avec la taille de l'objet. Cette étude est importante en soi puisqu'elle permet, si on analyse plusieurs tailles de grains pour un même système magnétique, de définir expérimentalement les limites entre les différentes configurations. On peut même espérer, pour certains systèmes, construire des diagrammes de phase magnétique (monodomaine  $\implies$  tourbillon (vortex)  $\implies$  multidomaine).

### 3.2.4 Configurations magnétiques observées dans les nanoparticules $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$

Comme on l'avait prédit théoriquement (section 3.1.5), la taille moyenne des nanoparticules de  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}$  analysées dans ce travail ( $\approx 50$  nm) est beaucoup plus favorable

énergétiquement à la présence des configurations uniforme (monodomaine) et circulaire (type *vortex*). Ceci a été confirmé même pour des tailles de particules allant jusqu'à 200 nm. Au delà, la configuration magnétique devient complexe et ne permet pas de différencier l'existence de domaines magnétiques d'un vortex dont l'axe est décentré par rapport à celui de la particule.

La figure 3.16 montre quelques exemples de configurations magnétiques observées dans les nanoparticules  $Fe_{30}Ni_{70}$ . Comme cela a été expliqué dans la section précédente, l'image de phase magnétique est obtenue après l'acquisition de quatre hologrammes en tout (2 hologrammes avec l'échantillon après inclinaison de  $\pm 45^\circ$  et deux hologrammes de référence sans échantillon [Sno03]).

Toutes les analyses d'holographie électronique en transmission ont été effectuées au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales à Toulouse « CEMES ». Le microscope utilisé « SACTEM-Toulouse » est un « Tecnai F2 FEI » avec une source à canon à émission de champ (FEG) opérant à 200 kV. Il est équipé spécifiquement d'un correcteur d'aberrations sphériques (CEOS). Les hologrammes sont enregistrés avec un format de 1024x1024 pixels, une tension du biprisme électrostatique de 91 V et un temps d'exposition de 4 s. Dans ces conditions, les franges d'interférence possèdent une périodicité de 0.19 nm et un contraste de frange de 15 à 25,%. Le masque utilisé dans l'extraction de la bande de la transformée de Fourier de l'hologramme possède un rayon de  $1.6 \text{ nm}^{-1}$  dans l'espace de Fourier. La reconstruction de l'image de phase est assurée avec une résolution latérale de 0.6 nm.

Les nanoparticules de  $FeNi$  sont déposées sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film en carbone de type « Lacey ». Ces grilles présentent des trous afin de permettre à l'onde électronique de passer parallèlement dans l'échantillon et dans le vide. Il est donc souhaitable d'analyser les grains qui se situent sur les bords des trous de la grille (voir même dans le trou).

Sur l'image 3.16-a, on observe une chaîne de particules de  $FeNi$  de taille allant de 20 nm jusqu'à 70 nm. Les lignes de champ montrent que ces grains sont uniformément aimantés suivant l'axe de la chaîne. En effet, la disposition en chaîne, qui reste la plus courante observée par microscopie, prouve que pour la gamme de taille de grains 20-70 nm les interactions dipolaires agissent comme un champ extérieur qui tend à saturer les particules dans le sens de l'axe de la chaîne. Cette observation montre la difficulté de déterminer avec précision la taille de grains critique permettant la transition monodomaine  $\implies$  configuration circulaire ou autre.

Sur l'image 3.16-b, les particules n'apparaissent pas toutes uniformément aimantées alors qu'elles sont dans la même gamme de taille que sur l'image 3.16-a (30-65 nm). En effet, la particule de taille  $\approx 50 \text{ nm}$  présente une configuration circulaire type « *vortex* ». Comme cela a été décrit d'un point de vue phénoménologique au premier chapitre, la structure *vortex* se compose de deux parties : une zone circulaire des moments magnétiques représentée par des cercles concentriques dans le plan équatorial de la particule : c'est la zone d'enroulement des spins. Cet enroulement s'effectue autour d'un axe perpendiculaire à l'image (axe polaire) où les moments sortent complètement du plan de l'objet : c'est la zone du cœur du *vortex*. Par ailleurs, l'enroulement des spins peut s'effectuer autour



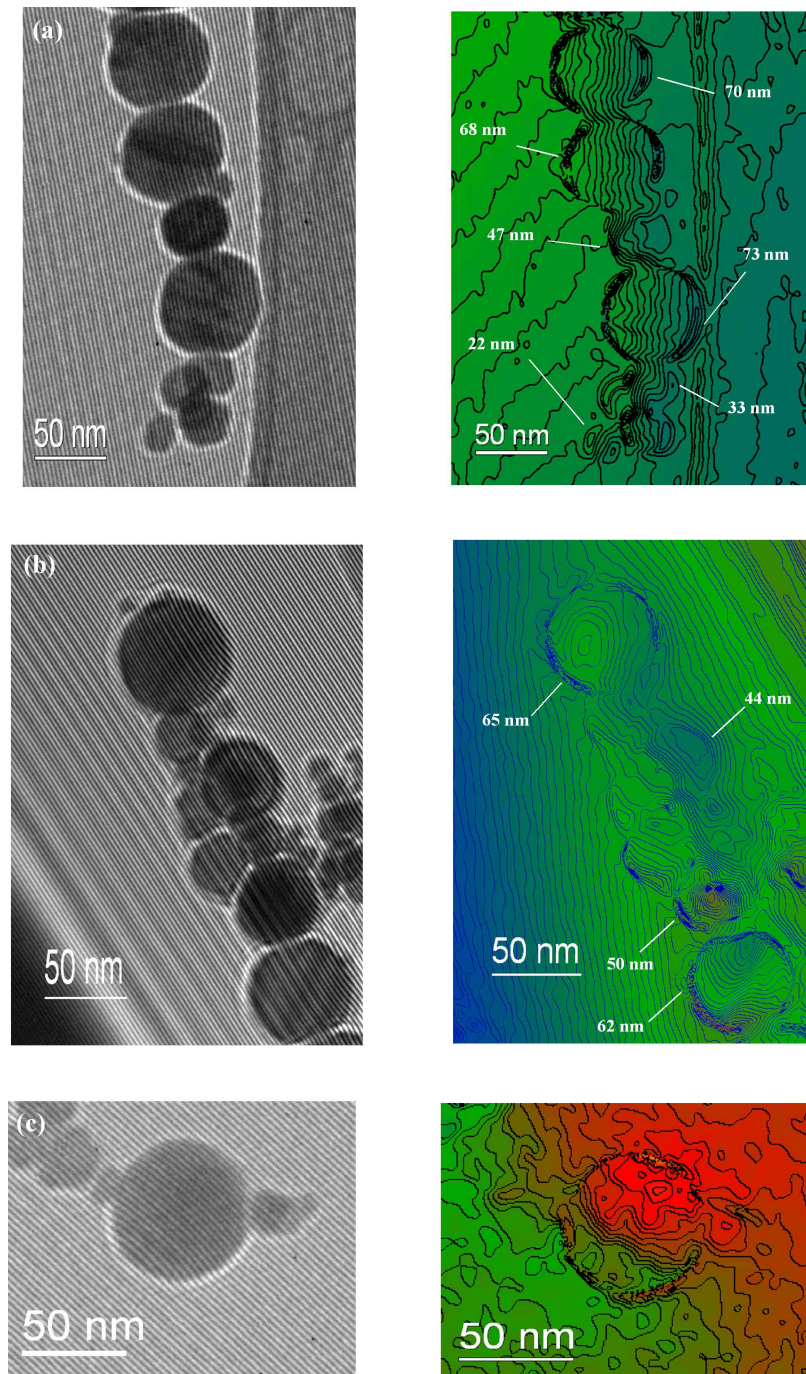


Fig. 3.16 – Quelques configurations magnétiques observées par holographie dans les nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . (a-b) Particules en chaîne, uniformément aimantées pour certaines, et présentant des vortex ou des structures en C « demi-vortex » pour d'autres (c) particule entourée de deux voisines de plus petite taille, montrant une configuration magnétique circulaire hors du plan et un coeur dans le plan de l'échantillon.

d'un axe dans le plan de l'échantillon – cas de la particule de 22 nm au bout de la chaîne de la figure 3.16-a et de la particule de 62 nm de l'image 3.16-c. Les lignes parallèles à

l'intérieur de la particule montrent que les moments pointent dans la direction polaire. Dans ce cas, on peut voir concrètement le coeur du vortex qui n'était pas visible sur l'image dans l'autre configuration du vortex. Bien que l'aimantation soit hors du plan dans la zone d'enroulement des moments, des lignes de fermeture, de part et d'autre du coeur du vortex, sont visibles à cause de la sphéricité des particules.

D'autres particules de taille intermédiaire – 65 et 62 *nm* sur l'image 3.16-b et 47 *nm* sur l'image 3.16-a – présentent des configurations proches du *vortex*. La morphologie ressemble beaucoup plus à un demi-vortex (classiquement appelé structure en *C*) qui peut être interprétée de deux façons différentes : soit le coeur du vortex est décentré (on tend à sortir le vortex de la particule en saturant la particule dans le sens de l'axe de la chaîne), soit l'axe du vortex est oblique par rapport au plan de l'objet.

Les calculs théoriques<sup>14</sup> ont prédit une configuration *vortex* dans la gamme de taille des particules analysées. À cause de leurs propriétés douces, la formation de chaînes sature inéluctablement les particules de *Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>*. Par ailleurs, comme on vient de le constater pour la structure en *C*, quelques situations permettent aux particules de tendre vers leur configuration attendue. Ces situations correspondent soit à des particules en fin de chaîne (la particule de 22 *nm* sur l'image 3.16-a ou 65 *nm* sur l'image 3.16-b) ou à des particules positionnées au dessus ou en dessous d'une chaîne (désaxées par rapport à l'axe de la chaîne, comme par exemple, la particule de 47 *nm* sur l'image 3.16-a, les particules de 44 *nm* et 50 *nm* sur l'image 3.16-b) ou encore à des particules situées entre deux particules beaucoup plus petites (image 3.16-c) [Hýt03].

Par conséquent et afin de ne pas fausser notre analyse des configurations magnétiques des nanoparticules *Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>* par holographie, on est contraint dans la suite de limiter notre étude à des grains se trouvant dans l'une des situations citées précédemment, ou le cas idéal, à des particules pseudo-isolés.

### 3.2.5 Profils de la phase dans les objets magnétiques

Les images de phase obtenues après traitement des hologrammes permettent de visualiser qualitativement les lignes d'induction dans les objets magnétiques. Par ailleurs, l'information magnétique est corrélée au gradient de phase qui existe sur ces images. Par conséquent, il est intéressant d'extraire ce gradient sous forme de profil suivant une direction bien définie et de l'analyser quantitativement selon la configuration magnétique observée. La figure 3.17 illustre les principaux profils de phase observés.

Le profil tracé sur l'image 3.17-a correspond à une particule présentant une aimantation uniforme, ce qui se traduit par un gradient de phase linéaire donc une induction constante dans la particule. Les profils tracés à partir des images de phase 3.17-b-c sont plutôt caractéristiques de la présence d'un vortex hors et dans le plan de l'image respectivement. En effet, un maximum de la phase correspond à une valeur d'induction nulle dans l'objet<sup>15</sup>.

Dans le cas de particules monodomaines (voire saturées dans une chaîne de particules),

<sup>14</sup>Taille critique monodomaine  $\Rightarrow$  *vortex*, pour le système *Fe<sub>30</sub>Ni<sub>70</sub>*, estimée à 40 *nm* dans le tableau 3.3.

<sup>15</sup>Voir la relation 3.11.



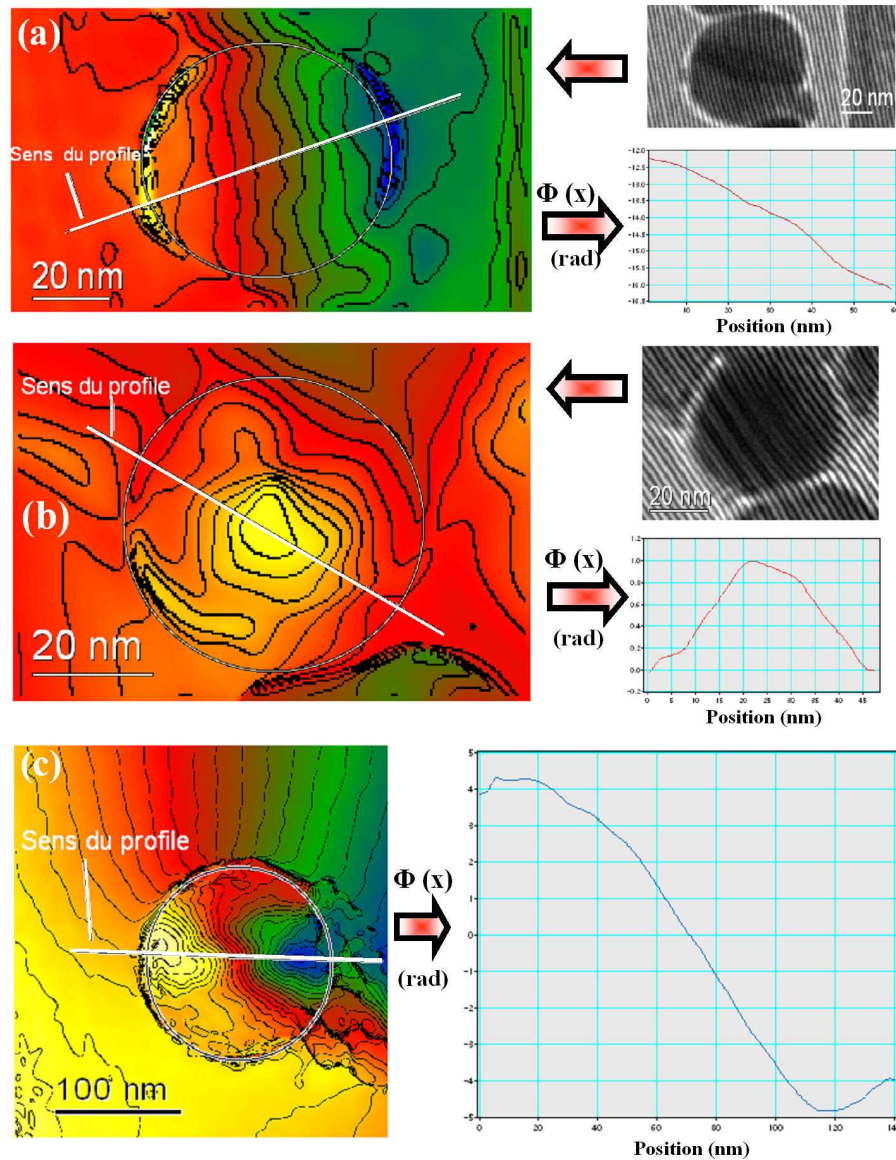


Fig. 3.17 – Profils extraits des images de phase enregistrées par holographie sur les nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$ . La direction selon laquelle le profil a été tracé est indiquée sur l'images de contours de phase; le cercle indique les limites du profil. (a) Particule faisant partie d'une chaîne uniformément aimantée (b) Profil d'une particule présentant un vortex dont le coeur est perpendiculaire au plan de l'image (c) Profil d'un vortex dont le coeur est dans le plan de l'image et l'enroulement périphérique est en dehors de ce plan.

les profils de phases obtenus par différenciation, permettent de remonter à la valeur de la polarisation spontanée<sup>16</sup> dans les particules. Cette valeur peut être aussi déduite d'un profil de phase décrivant un vortex particulièrement dans la zone où l'aimantation est uniforme, c'est à dire le coeur (voir les sections suivantes). La dérivée du profil de phase est représentée sur la figure 3.18. En utilisant l'équation 3.11, on peut en déduire une valeur maximum de la polarisation spontanée de  $\approx 1.2 T$  qui est en accord avec la polarisation à

<sup>16</sup>En absence de champ extérieur ( $H = 0$ ),  $B = J =$  Polarisation spontanée.

saturation macroscopique mesurée par magnétométrie  $\approx 1.14 T$  ou celle reportée dans la littérature pour un système  $Fe_{30}Ni_{70}$  [Boz51]<sup>17</sup>.

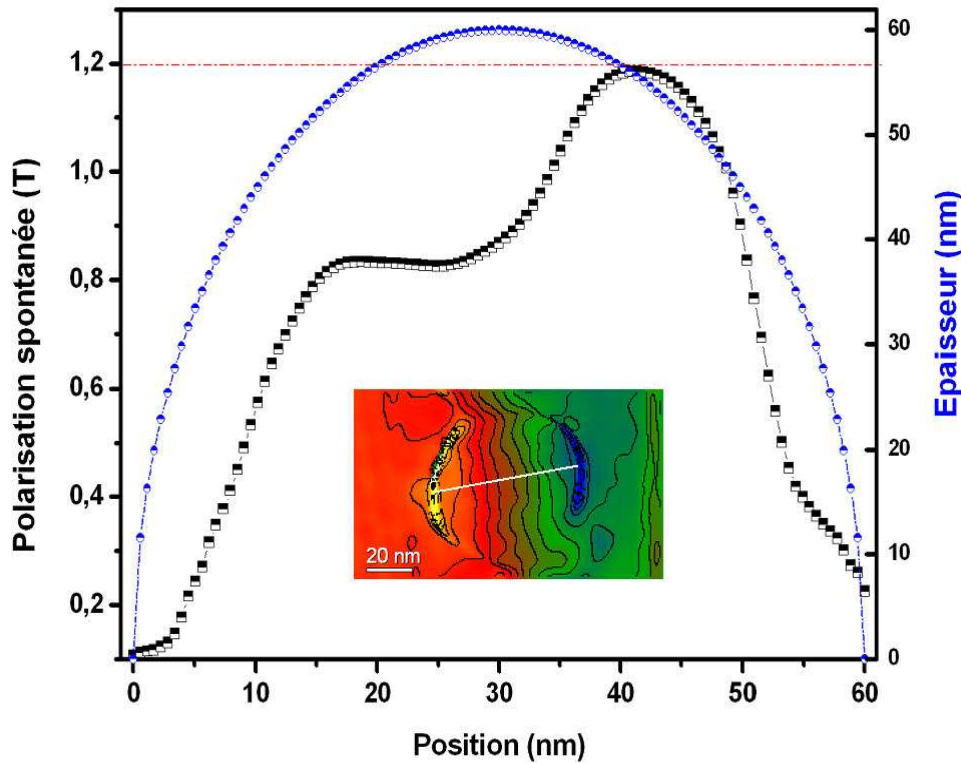


Fig. 3.18 – Dérivation du profil de phase dans une particule où l'aimantation est sensiblement uniforme. L'épaisseur de la particule sphérique montre bien que le maximum de polarisation est obtenu dans la région où celle-ci varie peu.

### 3.3 Approche descriptive basée sur les parois de « Bloch »

La longueur d'échange magnétique caractéristique de l'interaction entre spins adjacents représente une importante information quantitative pouvant être extraite des profils de phase. Ceci n'est possible que si l'échange est dominant à l'intérieur de la particule en l'occurrence dans le cas des configurations *vortex*. D'autre part, la complexité de l'interprétation des profils d'objets magnétiques à trois dimensions, pour lesquels l'image holographique résulte de la contribution des projections de l'aimantation locale, nous incite à être sélectif dans le choix des configurations *vortex* à analyser. Le profil d'un *vortex* dont l'axe d'enroulement est perpendiculaire à l'image est nettement plus facile à interpréter que celui dont l'axe est dans le plan. En effet, le coeur est généralement petit et la paroi s'étale au moins sur une zone où l'épaisseur varie peu.

<sup>17</sup>Pour le système  $Fe_{30}Ni_{70}$   $J_s \approx 1.22 Am^2 kg^{-1}$

Une première approche descriptive consiste à considérer le *vortex* comme une paroi de « Bloch » (voir fig. 3.19) [Mil94] [Mil02]. Cette description exige une hypothèse intuitive puisque le domaine magnétique ne peut être présent dans une particule que si celle-ci possède au moins une taille de même ordre de grandeur que l'épaisseur de paroi ( $\delta \approx D$ )<sup>18</sup>.

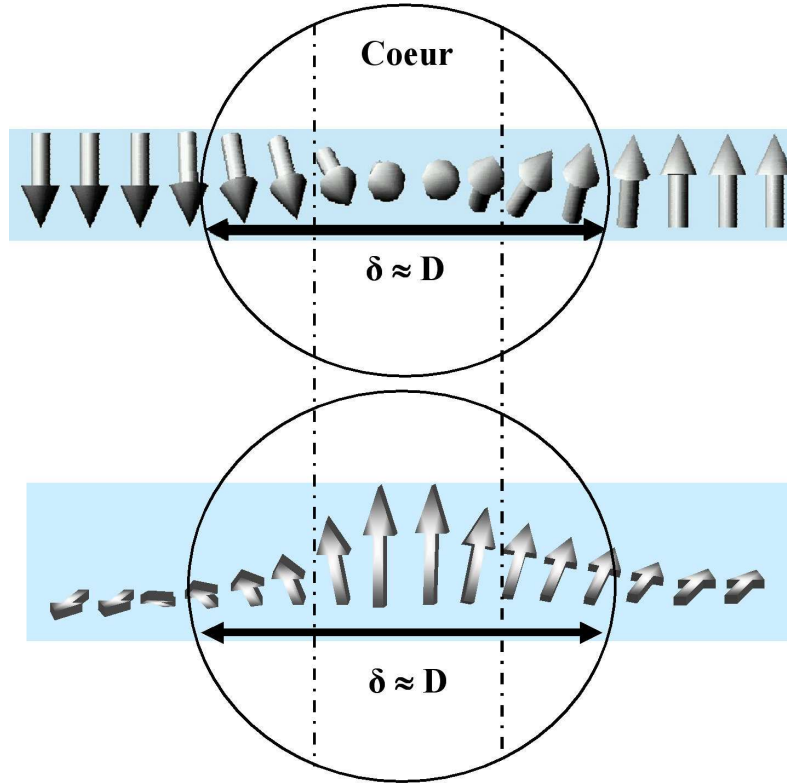


Fig. 3.19 – Représentation schématique du vortex décrit par une paroi de Bloch illustrant le retournement de l'aimantation entre le coeur du vortex et sa partie circulaire. (en haut) Coeur du vortex parallèle au plan de l'hologramme ; (en bas) coeur du vortex perpendiculaire au plan de l'hologramme.

Si on reprend le raisonnement du chapitre 1 (section 1.4.2) dans le cas de particule multidomaine, l'angle séparant un moment non aligné à l'axe d'enroulement du vortex,  $z$ , est donné par :

$$\theta(x) = 2 \arctan\left(\exp\left(-\frac{x}{l_{ex}^*}\right)\right) \quad (3.14)$$

$l_{ex}^*$  est une longueur d'échange effective, l'axe  $z$  coïncide avec l'axe de l'enroulement du vortex et la direction  $x$  coïncidera dans tout ce qui suit avec la direction suivant laquelle on a tracé le profil de phase.

<sup>18</sup>Théoriquement, ce n'est pas le cas de la plus part des particules analysées puisque l'épaisseur de paroi  $\delta$  estimée dans la section 3.1.5 est de  $80\text{nm}$ , largement supérieure à la taille moyenne des particules ( $50\text{nm}$ ). Néanmoins, le caractère local de l'holographie rend l'estimation de  $\delta$  très difficile dans le cas de particules douces. L'origine de l'anisotropie reste compliquée à définir. La condition  $\delta \approx D$  peut être donc satisfaite.

Dans un système de coordonnées polaires, les seules composantes non nulles de l'induction dans la paroi de *Bloch* sont les composantes axiale et orthoradiale, elles s'écrivent :

$$\begin{aligned}
B_z(r) &= J_s \cos \left[ 2 \arctan \left( \exp \left( -\frac{r}{l_{ex}^*} \right) \right) \right] \\
&= -J_s \tanh \left( \frac{r}{l_{ex}^*} \right) \\
B_\theta(r) &= J_s \sin \left[ 2 \arctan \left( \exp \left( -\frac{r}{l_{ex}^*} \right) \right) \right] \\
&= J_s \frac{1}{\cosh \left( \frac{r}{l_{ex}^*} \right)}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Compte tenu de la relation 3.11 et en supposant une géométrie sphérique comme celle de la figure 1.6, le déphasage magnétique peut s'écrire suivant qu'il :

– est calculé dans le plan  $(x, z)$ ,  $r$  variant entre  $-D/2$  et  $+D/2$

$$\phi(r) = \frac{e}{\hbar} J_s \int_{-D/2}^{+D/2} \int_{-\sqrt{\frac{D^2}{4}-r^2}}^{+\sqrt{\frac{D^2}{4}-r^2}} \frac{1}{\cosh \left( \frac{r}{l_{ex}^*} \right)} dz dr \tag{3.16}$$

l'équation 3.16 peut être réduite à une simple intégrale

$$\phi(r) = \frac{e}{\hbar} J_s \int_{-D/2}^{+D/2} 2\sqrt{\frac{D^2}{4}-r^2} \frac{1}{\cosh \left( \frac{r}{l_{ex}^*} \right)} dr \tag{3.17}$$

– ou calculé dans le plan  $(x, y)$ , un raisonnement identique donne :

$$\phi(r) = -\frac{e}{\hbar} J_s \int_{-D/2}^{+D/2} 2\sqrt{\frac{D^2}{4}-r^2} \tanh \left( \frac{r}{l_{ex}^*} \right) dr \tag{3.18}$$

À partir du profil de phase théorique décrit précédemment, une première idée serait de le comparer au profil expérimental obtenu par holographie. Deux cas se présentent à nous :

\* si le plan  $(x, z)$  coïncide avec le plan de l'échantillon<sup>19</sup> alors le profil de phase théorique de l'équation 3.17 correspond au profil expérimental de la figure 3.17-c, il a une allure de sigmoïde ;

\* si le plan  $(x, y)$  coïncide avec le plan de l'échantillon, le profil en cloche de l'équation 3.17 correspond au profil expérimental de la figure 3.17-b.

<sup>19</sup>Plan de l'image où on voit la figure d'interférence.

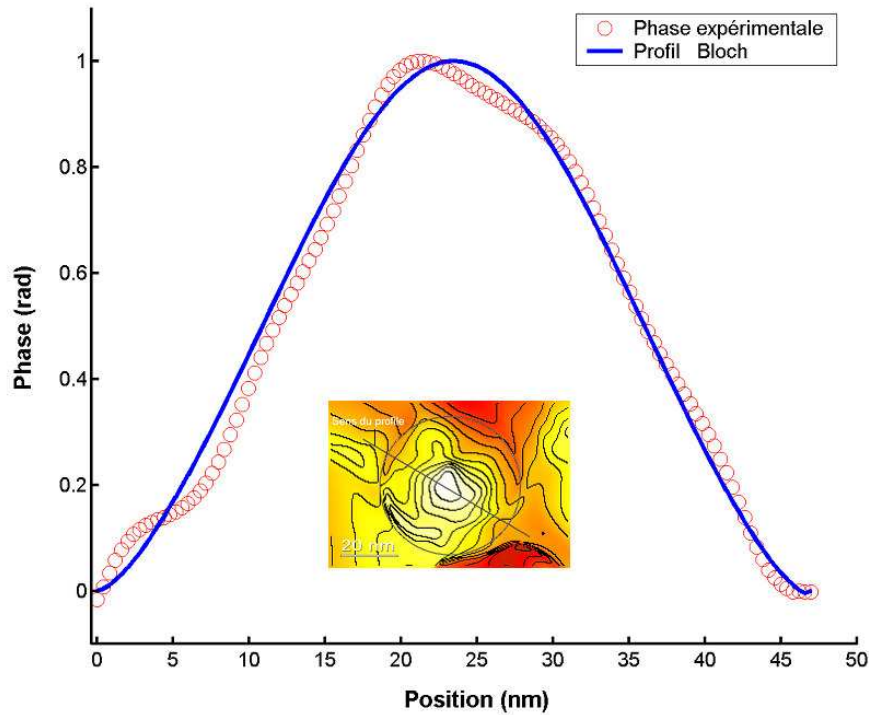


Fig. 3.20 – Ajustement du profil de phase d'un vortex par un profil théorique décrivant une paroi de Bloch.

L'ajustement des profils expérimentaux par cette approche permet d'extraire la longueur d'échange effective. Elle peut être complètement différente de la longueur d'échange classique puisqu'aucune hypothèse physique n'a été faite sur ce paramètre dans ce modèle. Par ailleurs, l'avantage de cette approche consiste à utiliser directement les profils expérimentaux sans avoir à les différencier pour remonter au profil de l'induction. En effet, si le profil est relativement bruité, la dérivation amplifiera d'avantage le bruit.

La figure 3.20 illustre l'ajustement du profil expérimental (fig. 3.17-b). Un calcul d'optimisation du paramètre  $l_{ex}^*$  donne une valeur de  $10\text{ nm}$ . Cette valeur reste de même ordre de grandeur que la longueur d'échange calculée pour le système  $Fe_{30}Ni_{70}$  et corrigée par l'effet de forme ( $l_{ex}^* = 11\text{ nm}$ ).

### 3.4 Approche micromagnétique statique pour la description du vortex

La structure du *vortex* est déterminée dans une particule par deux grandeurs physiques liées, la longueur d'échange « effective » caractéristique d'une énergie d'échange minimale et la taille du cœur du vortex  $d_{cœur}$ . En effet, la contribution de l'énergie magnétostatique dans l'énergie totale libre de la particule augmente avec l'élargissement du cœur. Par contre, l'énergie d'échange diminue en diminuant  $d_{cœur}$ . Afin de mettre en évidence

cette compétition, une comparaison de la taille du coeur expérimentale, déterminée par holographie, et de la taille déduite par un calcul micromagnétique, basée sur la minimisation de l'énergie totale, est nécessaire.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer  $d_{\text{coeur}}$  avec l'autre longueur micromagnétique  $l_{\text{ex}}^*$ . Ceci permettra de valider le modèle à deux dimensions utilisant une description par une paroi de *Bloch*. Il faut rappeler aussi que pour ce modèle le coeur correspond conceptuellement à la région de la paroi où l'aimantation est uniforme mais sa taille ne peut jamais être quantifié.

Dans cette section, on va s'appuyer plutôt sur un modèle à trois dimensions du *vortex* pour décrire le retournement de l'aimantation au sein même du coeur. En effet, notre objectif serait de définir un profil de l'aimantation du *vortex* dans le plan équatorial en se basant uniquement sur des hypothèses micromagnétiques. Ce profil sera ensuite confronté au profil expérimental.

### 3.4.1 Équation de *Brown* et principe variationnel

Plusieurs approches analytiques ou numériques ont été abordées dans la littérature afin de décrire la configuration circulaire et plus particulièrement pour donner une taille critique de transition (monodomaine  $\Rightarrow$  *vortex*). Dans ses travaux pionniers, *Brown* a défini une distribution arbitraire de l'aimantation dans un *vortex* lui permettant de déterminer la taille critique supérieure pour laquelle la configuration circulaire est énergétiquement favorable dans une sphère ferromagnétique [Bro69] [Bro57]. *Shtrikman* et al. ont analysé la stabilité énergétique du *vortex* pour comprendre le retournement de l'aimantation dans des particules sphériques [Fre57]. *Aharoni* a étudié cette stabilité énergétique de la configuration circulaire en intégrant d'autres aspects tels que la géométrie (cylindre, sphère), la forme (sphéroïde aplatie, allongée) ou même les interactions dipolaires dans le cas d'une chaîne de particules [Aha66] [Aha84] [Aha90].

Dans la configuration *vortex* d'une sphère ferromagnétique, toutes les formes d'énergie sont présentes<sup>20</sup>. Aucun des travaux cités précédemment, n'a pu résoudre le problème analytiquement afin de proposer une distribution de l'aimantation à partir de considérations énergétiques. En effet, des hypothèses simplificatrices s'imposent à nous si l'on souhaite développer un calcul micromagnétique dans ce sens.

La première des hypothèses est intuitive. Il est évident que la configuration *vortex* n'est favorable énergétiquement que pour des particules avec une faible anisotropie magnétocristalline et plus particulièrement cubique<sup>21</sup>. Sinon une large fraction du volume de la particule aura une aimantation qui ne s'aligne pas avec l'axe de facile aimantation. Par conséquent, le cas idéal de particules douces, tel que le système  $Fe_{30}Ni_{70}$ , nous autorise à négliger la constante d'anisotrope.

La deuxième concerne la contribution de l'énergie magnétostatique. Typiquement, dans un *vortex*, la distribution de l'aimantation n'impose pas de charges magnétiques dans le

<sup>20</sup>sauf le terme de *Zeeman* en absence de champ extérieur, le *vortex* est étudié à l'état rémanent.

<sup>21</sup>Plusieurs directions sont équivalentes contrairement à une symétrie uniaxiale.



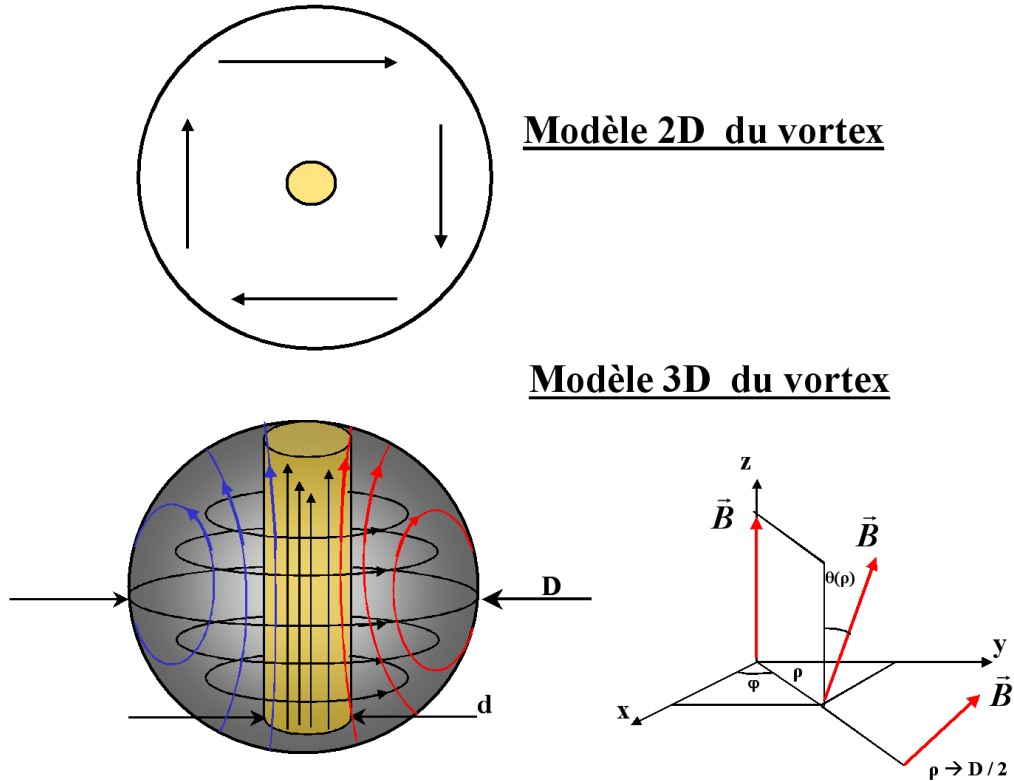


Fig. 3.21 – Représentation schématique du vortex en 3D. Un Modèle 2D de vortex, pour lequel les composantes de l'aimantation varie dans le plan en  $1/\rho$  avec les composantes  $(x/\rho, y/\rho, 0)$  solutions des relations  $\text{div}\vec{m} = 0$  et  $\vec{m}\cdot\vec{n} = 0$ , conduit à une énergie d'échange en  $1/\rho^2$  divergente. Ceci n'est pas compatible avec la stabilité énergétique du vortex.

volume de la particule puisque les spins s'enroulent autour de l'axe du *vortex*. Par contre, il existe bien des pôles magnétiques surfaciques de signe opposé localisées sur les bases du tube cylindrique délimitant le cœur du *vortex*. Pour une polarisation spontanée faible et si le noyau du vortex a un diamètre petit devant le diamètre de la particule, on peut négliger l'énergie magnétostatique.

La dernière hypothèse concerne la structure même du *vortex*. En effet, le calcul micro-magnétique statique n'intègre pas de phénomènes dynamiques donc on supposera que le vortex est rigide parfaitement centré dans la particule (voir fig. 3.21).

Si on reprend l'équation réduite de *Brown* (eq. 1.20, chapitre 1), les termes d'énergie d'échange et d'anisotropie qui y sont présents correspondent aux formes d'énergie prépondérantes dans une particule où un *vortex* est identifié à l'état rémanent. L'anisotropie est supposée uniaxiale coïncidant avec l'axe du *vortex*. *Usov* et al. ont proposé dans ces mêmes conditions, un calcul variationnel de l'énergie totale libre de l'équation 1.20 permettant d'écrire l'équation différentielle suivante [Uso93] [Ahar90]

$$-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{d\theta(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{\sin\theta \cos\theta}{\rho^2} + \frac{K_{an}}{A} \sin\theta \cos\theta = 0 \quad (3.19)$$

Rappelons que cette équation est écrite dans un système de coordonnées cylindriques  $(\rho, \varphi, z)$ .  $\theta$  étant l'angle polaire séparant l'aimantation de l'axe du *vortex*. Le calcul est vérifié dans les conditions limites d'une morphologie de *vortex* rigide,  $\theta(0) = 0$  et  $\theta(\rho) \rightarrow \pi/2$  pour  $\rho \gg D/2$ .

L'hypothèse faite sur l'énergie d'anisotropie peut être aussi justifiée numériquement dans l'équation 3.19. En effet, en introduisant une variable réduite  $r = 2\rho/D$ , on peut écrire

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\theta(\rho)}{dr} \right) + \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} + \frac{D^2 K_{an}}{4A} \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (3.20)$$

Pour le système  $Fe_{30}Ni_{70}$ , le rapport  $\frac{D^2 K_{an}}{4A}$  est de l'ordre de  $10^{-2}$ , par conséquent le troisième terme de l'équation est négligeable devant le deuxième et l'équation 3.19 s'écrit

$$-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{d\theta(\rho)}{d\rho} \right) + \frac{\sin \theta \cos \theta}{\rho^2} = 0 \quad (3.21)$$

En affinant les conditions limites citées précédemment, on peut définir un diamètre  $d$  à partir duquel l'aimantation est parfaitement dans le plan équatorial en d'autre terme  $\theta = \pi/2$  pour  $\rho \geq d/2$ . Intuitivement, il est clair que la distance  $d$  représente le diamètre de la zone d'enroulement de l'aimantation autour de l'axe du *vortex*. Par contre, aucun critère physique ne nous permet à ce niveau de faire correspondre ce paramètre à  $d_{coeur}$ .

Ces conditions limites nous permettent d'intégrer l'équation différentielle 3.21 uniquement pour des particules cylindriques. On trouve une solution du type  $\tan(\theta/2) = 2\rho/d$ . Si on suppose que les particules sphéroïdales peuvent être contenues dans des cylindres avec un rapport de forme hauteur/largeur  $\Gamma = D/h_z = 1$ , dans ce cas la solution analytique de l'équation 3.21 reste applicable. Cette approximation est cohérente avec notre approche analytique puisque la région où est localisé l'excès de volume du cylindre par rapport à la sphère contribue par une énergie d'échange négligeable<sup>22</sup> et donc intervient peu dans notre calcul micromagnétique (fig. 3.21).

La structure du *vortex* impose les composantes du vecteur induction dans le coeur  $(0, B_\phi, B_z)$ , si on les réécrit dans les coordonnées cartésiennes (fig. 3.21), on obtient

$$\begin{cases} B_x(\rho) = -B_\phi \sin \phi = -B_s \sin \theta(\rho) \sin \phi \\ B_y(\rho) = B_\phi \cos \phi = B_s \sin \theta(\rho) \cos \phi \\ B_z(\rho) = B_s \cos \theta(\rho) \end{cases}$$

$B_s$  étant l'induction spontanée dans la particule. Les composantes de l'équation 3.22 peuvent être réécrites compte tenu de la solution analytique  $\theta(\rho)$ <sup>23</sup>

<sup>22</sup>Dans cette région, on se situe dans la zone circulaire du *vortex* et donc les spins sont plutôt alignés.

<sup>23</sup>Rappelons que  $\sin \theta = \frac{2 \tan(\theta/2)}{1 + (\tan(\theta/2))^2} = \frac{d r}{(d/2)^2 + \rho^2}$ .



– Dans le cœur du *vortex*  $0 \leq \rho \leq d/2$

$$\begin{cases} B_x(\rho) &= -B_s \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2} \cos \phi \\ B_y(\rho) &= B_s \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2} \sin \phi \\ B_z(\rho) &= B_s \sqrt{1 - \left( \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2} \right)^2} \end{cases} \quad (3.22)$$

– À l'extérieur du cœur  $d/2 \leq \rho \leq D/2$

$$\begin{cases} B_x(\rho) &= -B_s \cos \phi \\ B_y(\rho) &= B_s \sin \phi \\ B_z(\rho) &= 0 \end{cases} \quad (3.23)$$

Afin de pouvoir corrélérer cette approche micromagnétique avec les profils visualisés pour un vortex dont le cœur pointe hors du plan de l'hologramme, il faut considérer le profil théorique de l'induction dans le plan  $(x, y)$  obtenue par la projection de la composante orthoradiale  $B_\phi$

$$B_\perp = \sqrt{B_x^2 + B_y^2} = B_s \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2} \quad (3.24)$$

### 3.4.2 Taille du cœur du vortex par minimisation de l'énergie « *critère de Brown* »

Dans la section précédente, on a pu définir une distribution de l'aimantation dans une particule dans une configuration circulaire. Il faut rappeler tout de même que la présence du *vortex* dans la particule doit rester cohérente avec une situation énergétiquement favorable. Cette condition se traduit par la minimisation de l'énergie totale dans la particule et va nous permettre de déterminer le diamètre du vortex. Ceci définit un critère physique pour lequel  $d$  coïncide avec  $d_{cœur}$ .

Tout d'abord, il faut commencer par formuler les différents termes d'énergie dans la particule supposée toujours cylindrique. Partant de l'équation 1.20 et en introduisant la solution analytique  $\sin \theta(\rho) = \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2}$  pour  $\rho \leq d/2$  et  $\sin \theta(\rho) = 1$  pour  $d/2 \leq \rho \leq D/2$ , l'énergie d'anisotropie uniaxiale s'écrit

$$E_{an} = \pi h_z D^2 / 4 \int_0^{d/2} \left[ K_{an} \left( \frac{dr}{(d/2)^2 + \rho^2} \right)^2 \right] \rho d\rho + \int_{d/2}^{D/2} \rho d\rho \quad (3.25)$$

En introduisant le volume de la particule cylindrique  $V = \pi h_z D^2 / 4$  et en intégrant par parties, l'équation 3.25 donne la densité de l'énergie d'anisotropie

$$\frac{E_{an}}{V} = K_{an} \left[ 1 - 4 \left( \frac{3}{4} - \ln 2u^2 \right) \right] \quad (3.26)$$

avec  $u = d/D$ . Par ailleurs, la densité d'énergie d'échange s'écrit toujours à partir de l'équation 1.20 et tenant compte de la solution  $\tan \theta/2 = 2\rho/d$

$$\frac{E_{ex}}{V} = 2A \int_0^{D/2} \left[ \left( \frac{\cos^2(\theta/2)}{a} \right)^2 + \left( \frac{\sin \theta}{\rho} \right)^2 \right] \rho \, d\rho \quad (3.27)$$

Or dans la partie circulaire du *vortex*, la direction de l'aimantation varie peu en fonction de la distance radiale, ceci se traduit par  $d\theta/d\rho \approx 0$  pour  $\rho \geq d/2$  et donc l'équation 3.27 peut être réécrite

$$\frac{E_{ex}}{V} = 2A \left[ \int_0^{d/2} \left( \frac{1 + \cos(\theta)}{a} \right)^2 + \left( \frac{\sin \theta}{\rho} \right)^2 \rho \, d\rho + \int_{D/2}^{d/2} \left( \frac{\sin \theta}{\rho} \right)^2 \rho \, d\rho \right] \quad (3.28)$$

En substituant par les solutions analytiques en intégrant par parties, on trouve

$$\frac{E_{ex}}{V} = 8A/D^2(2 - \ln u) \quad (3.29)$$

Le dernier terme à définir dans notre bilan d'énergie correspond au terme d'énergie magnétostatique. L'absence de la composante radiale dans la distribution de l'aimantation du vortex montre que les charges surfaciques s'étalent sur les deux faces opposées de la particule cylindrique. L'énergie magnétostatique résultant de cette distribution se divise en deux parties. La première  $E_{man}^i$  découle de l'interaction entre charges magnétiques voisines se situant sur une même face et la deuxième  $E_{man}^o$  entre charges se situant sur les faces opposées. D'un côté la proximité des charges sur une même face et la dépendance de l'énergie magnétostatique par rapport à la distance ( $\propto 1/\rho$ ) justifient le fait que la contribution de  $E_{man}^i$  est généralement beaucoup plus importante que celle de  $E_{man}^o$ . Cette dernière sera donc négligée pour la suite de notre calcul micromagnétique.

La densité de charge surfacique vérifie la relation  $\sigma(\rho) = -\vec{B} \cdot \vec{n}$  pour  $\rho \leq d/2$  où  $\vec{n}$  est la normale à la distribution, on peut donc écrire

$$\sigma_m(\rho) = B_\phi \cos \theta = B_s \sqrt{1 - \left( \frac{2a\rho}{a^2 + \rho^2} \right)^2} = B_s \frac{a^2 - \rho^2}{a^2 + \rho^2} \quad (3.30)$$

En l'absence de charges volumiques ( $\text{div } \vec{B} = 0$ ), la forme générale de l'énergie magnétostatique s'écrit comme suit

$$E_{man} = -\frac{1}{2} \mu_0 \oint \oint [\sigma_m(\vec{\rho}) \cdot V_m(\vec{\rho})] \, dS \quad (3.31)$$

où  $V_m$  est le potentiel magnétostatique défini pour une distribution surfacique par

$$V_m = \frac{1}{4\pi} \oint \oint_S \left[ \frac{\sigma_m(\vec{\rho}')}{|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|} \right] dS' \quad (3.32)$$

Un développement classique en polynômes de *Legendre* du terme  $1/|\vec{\rho} - \vec{\rho}'|$  permet de calculer analytiquement l'équation 3.31 en ne prenant compte que les charges appartenant à la même face [Ahar90] [Ish89]. La densité d'énergie magnétostatique s'écrit alors après intégration

$$\frac{E_{man}^i}{V} = 2\pi\alpha \left( \frac{B_s^2}{\mu_0} \right) u^3 \Gamma \quad (3.33)$$

$\alpha \approx 4.12 \cdot 10^{-2}$  est un coefficient proportionnel à l'intégrale de l'énergie magnétostatique après le développement asymptotique.  $\Gamma = h_z/D$  est le facteur de forme introduit précédemment<sup>24</sup>.

La somme des différents termes d'énergie des équations 3.26, 3.29 et 3.33 permettent d'écrire la densité d'énergie libre totale dans une particule cylindrique où la distribution de l'aimantation correspond à un *vortex*

$$\frac{E_{tot}}{V} = K_{an} \left( 1 - \left( 4\frac{3}{4} - \ln 2 \right) u^2 \right) + \frac{8A}{D^2} (2 - \ln u) + 4\pi\alpha\Gamma \left( \frac{B_s^2}{\mu_0} \right) u^3 \quad (3.34)$$

L'énergie magnétostatique est comptabilisée deux fois pour rendre compte des charges sur les deux faces du cylindre. Par différenciation de  $E_{tot}$  par rapport à  $u$ , on trouve une solution  $u_{min}$  (avec  $u < 1$ ) qui permet de dimensionner le diamètre du *vortex* dans la particule. en effet,

$$\frac{d\left(\frac{E_{tot}}{V}\right)}{du} = \left( 12\pi\alpha\Gamma \frac{B_s^2}{\mu_0} \right) u^3 - 8K_{an} \left( \frac{3}{4} - \ln 2 \right) u^2 - \frac{8A}{D^2} = 0 \quad (3.35)$$

L'équation de troisième ordre obtenue peut être résolue graphiquement. Afin d'aboutir à une solution parfaitement analytique du diamètre du *vortex*, nous devons négliger la constante d'anisotropie<sup>25</sup>, on trouve

$$u_{min} = \sqrt[3]{\frac{\left( \frac{2A\mu_0}{B_s^2} \right) / \left( \frac{D^2}{4} \right)}{12\pi\alpha\Gamma}} \quad (3.36)$$

En introduisant la longueur d'échange classique  $l_{ex} = \sqrt{(2A\mu_0)/B_s^2}$ , on peut écrire le diamètre du cœur optimisé par un calcul micromagnétique statique<sup>26</sup>

<sup>24</sup> $\Gamma \approx 1$  pour une pseudo-sphère

<sup>25</sup>Rappelons que cette approximation ( $K_{an}$ ) a été déjà faite pour la résolution de l'équation différentielle régissant la distribution de l'aimantation dans la particule.

<sup>26</sup>À l'état rémanent  $B_s = J_s = \mu_0 M_s$ .

$$d_{\text{coeur}} = \sqrt[3]{\frac{(2l_{ex})^2}{12\pi\alpha\Gamma}} D \quad (3.37)$$

En analysant l'équation 3.37, on constate que l'effet de forme peut être introduit dans notre approche analytique en injectant une longueur d'échange effective  $l_{ex}^*$  – tenant compte du coefficient démagnétisant d'une particule sphéroïdale comme cela a été expliqué dans le premier chapitre (section 1.4.3) – à la place de la longueur d'échange classique  $l_{ex}$ . Cette procédure corrige grossièrement la longueur caractéristique mais ne peut être introduite dans le développement analytique de notre approche micromagnétique. En effet, les effets magnétostatiques ont été déjà pris en compte dans la minimisation de l'énergie totale libre de la particule.

### 3.4.3 Comparaison de l'approche analytique et des profils d'holographie

Comme cela a été discuté dans la section précédente, faire de l'holographie sur des objets magnétiques agglomérés n'était pas le cas idéal pour observer les configurations prédites par les calculs micromagnétiques. On a donc essayé d'analyser des nanoparticules pseudo-isolées. Ceci est rendu possible par la dispersion de la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70}$  en milieu aqueux (ammoniac) et sous ultrasons à très forte puissance (*sonotrode 200 W*). La figure 3.22 montre quelques objets typiques obtenus après cette forte agitation.

L'image des contours de phase magnétique obtenue par holographie montre une configuration magnétique du système à trois particules de la figure 3.22-a qui n'est pas a priori faussée par l'environnement de l'objet.

La cartographie des lignes du champ de la figure 3.22-b montre bien une configuration magnétique de type *vortex* dans la particule au centre ( $D \approx 42 \text{ nm}$ ). L'axe du vortex pointe hors du plan de l'image et l'intensité de l'induction dans le plan va en diminuant en allant de la périphérie de la particule (rouge) jusqu'au centre (blanc). La zone de transition en jaune montre le retournement de l'aimantation partant du cœur jusqu'à la partie circulaire. La particule de diamètre  $22 \text{ nm}$  montre aussi un *vortex* mais cette fois-ci l'axe est dans le plan de l'image.

Un profil de la phase a été tracé comme indiqué sur la figure 3.22-b. Il a été ensuite dérivé afin de remonter au profil de l'induction (eq. 3.11). Sur la figure 3.23, on retrouve une valeur de la polarisation spontanée  $\approx 0.8 T$ , légèrement inférieure à celle mesurée par magnétométrie, à proximité de la périphérie de la particule et une polarisation pratiquement nulle au centre de la particule. Le diamètre du cœur peut être estimé approximativement à  $d_{\text{coeur}}^{\text{Holo}} \approx 26 \text{ nm}$ .

Par ailleurs, le diamètre du cœur peut être calculé par l'approche micromagnétique de la section précédente, on trouve  $u_{\text{min}} \approx 0.56$  pour une longueur d'échange effective  $\mathbf{l}_{\text{ex}}^* = 11 \text{ nm}$  estimée par les mesures macroscopiques<sup>27</sup>, et finalement  $\mathbf{d}_{\text{coeur}} = \mathbf{u}_{\text{min}} \mathbf{D} \approx 24 \text{ nm}$ . Malgré les hypothèses et les simplifications faites dans notre approche analytique, le modèle donne une taille de cœur plutôt proche de la taille expérimentale. En utilisant

<sup>27</sup>Le facteur de forme du cylindre  $\Gamma$  a été fixé à 1, ce qui permet d'inclure géométriquement une sphère parfaite.

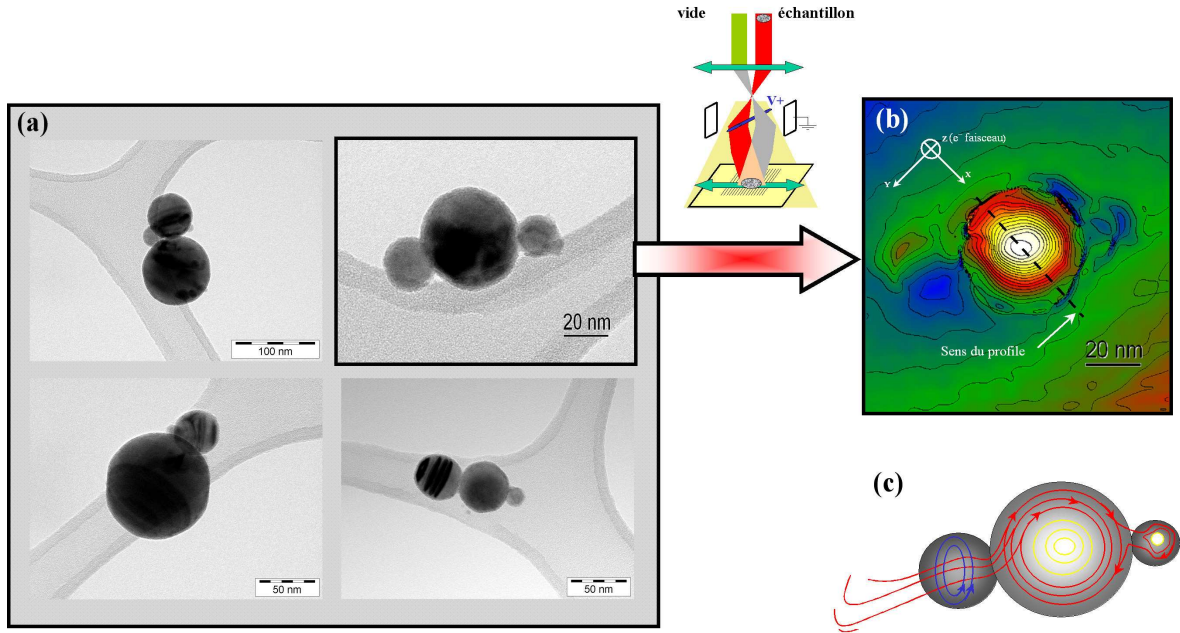


Fig. 3.22 – (a) Quelques micrographies MET de nanoparticules de  $Fe_{30}Ni_{70}$  dispersées sous ultrasons (b) Cartographie des lignes d'induction dans l'objet magnétique indiqué (3 nanoparticules de diamètre respectivement en allant de gauche à droite 22 nm, 42 nm et 18 nm) (c) Vue schématique approchée de la configuration magnétique dans les nanoparticules.

$d_{coeur}$  et l'équation 3.24, le profil théorique a pu être tracé sur la figure 3.23. Il suit remarquablement l'allure du profil expérimental.

L'approche micromagnétique, mis à part le fait qu'elle a permis de décrire par une distribution théorique le profil de l'aimantation à l'intérieur d'un *vortex* sans avoir à optimiser numériquement aucun paramètre<sup>28</sup>, permet de faire le lien entre les longueurs caractéristiques déduites de mesures macroscopiques et le diamètre du *vortex* qui a plutôt un caractère local [Amm08a]. Après la validation du modèle par les mesures d'holographie, l'idée serait de déterminer les longueurs d'échange à partir des mesures directes des diamètres des cœurs de *vortex*. Cette longueur caractéristique peut être ensuite introduite comme paramètre d'initialisation dans les simulateurs micromagnétiques pour l'étude de phénomènes dynamiques de l'aimantation dans des nanoparticules de FeNi voire dans des systèmes plus complexes (*biphases*).

<sup>28</sup>Le cas des simulateurs micromagnétiques qui peuvent converger numériquement sans la traduction d'une réalité physique.

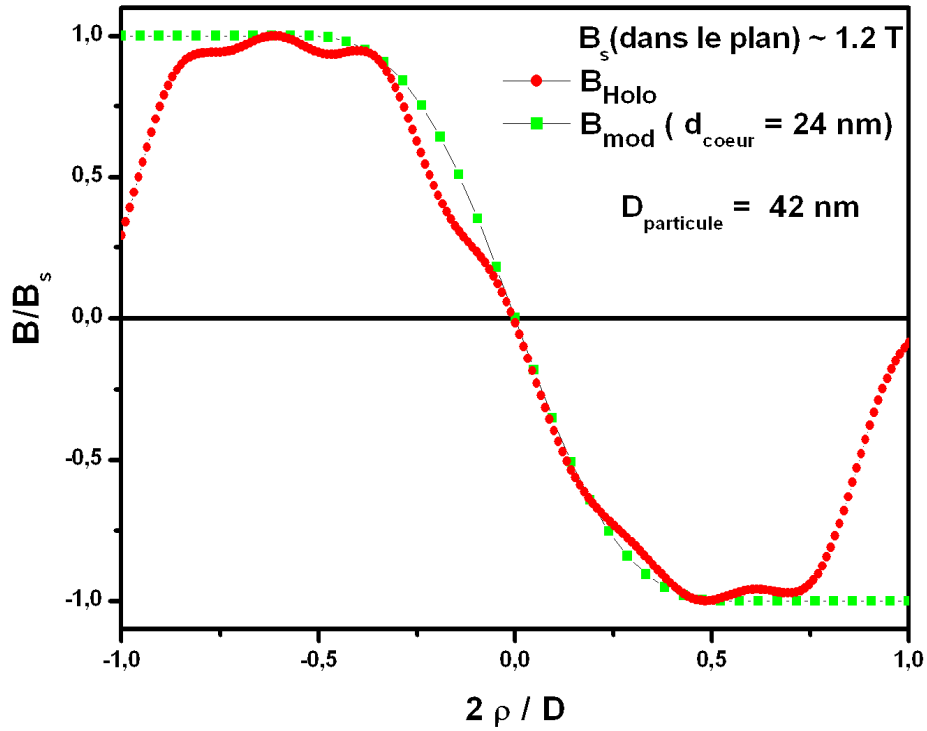


Fig. 3.23 – Profil expérimental de l'induction  $B_{\text{Holo}}$  dans le vortex de la figure 3.22-b, le sens du profil est bien indiqué sur la même figure. Le profil modélisé de l'induction  $B_{\text{mod}}$  est tracé pour un diamètre  $d_{\text{coeur}} \approx 24$  nm. Le désaccord entre les profils sur les périphéries s'explique comme suit : le calcul du profil expérimental est réalisé sur une géométrie de particule sphérique alors que le profil modélisé est intégré sur une géométrie cylindrique [Amm08a].



## Chapitre 4

# Élaboration et caractérisation de nanocomposites magnétiques

### 4.1 Propriétés visées par les mélanges magnétiques biphasés « *méta-matériau, pourquoi ?* »

Les composites magnétiques nécessitent l'étude des processus d'assemblage des nanomatériaux qui permettent de moduler les propriétés intrinsèques en imposant ou en interdisant les effets coopératifs entre particules (nanocomposite sous forme de mélange biphasé métal-oxyde). Ces assemblages se traduisent selon la nature magnétique des nanomatériaux par des effets de couplage d'échange. Ceci implique soit un effet de durcissement du matériau qui contribue donc à la fabrication d'aimants permanents très performants [Zen02]. Soit au contraire à un effet d'adoucissement du composite qui permet de fabriquer des matériaux magnétiques à forte polarisation et faible champ coercitif.

Les systèmes nanostructurés présentent un fort intérêt technologique, en particulier dans le domaine de l'électronique de spin. L'enjeu est d'améliorer la densité de stockage de l'information mais aussi de miniaturiser des dispositifs pour l'électronique de puissance intégrée [Abe04] [Tan05]. Le blocage de la propagation des courants de *Foucault* générés dans des particules métalliques en régime variable sera possible par le caractère isolant d'une couche d'enrobage. Ce revêtement peut être proposé sous la forme d'une couche d'oxyde magnétique à forte résistivité, type ferrite spinelle (NiZnCu) : les propriétés magnétiques peuvent être améliorées de façon significative (polarisation, susceptibilité...). Si le revêtement est une couche inorganique diélectrique telle que la silice, les propriétés magnétiques doivent approcher celles du matériau métallique. Ces composites permettraient de pousser les limites fréquentielles d'utilisation des dispositifs électromagnétiques actuels dans la gamme des HF (voir micro-ondes).

Les applications à base de nanocomposites couvrent le domaine de l'électronique de puissance HF ( $< 300\text{MHz}$ ) pour concurrencer les ferrites commerciaux, par exemple dans les inductances HF, les transformateurs à large bande, les selfs de choc, les ponts d'impédance mais aussi dans le déparasitage des câbles. Les applications s'étendent encore dans le domaine des micro-ondes plus particulièrement dans des dispositifs tel que les circulateurs à micro-ondes et les antennes intégrées « Patch antennas » [Mav06] [Par00]. L'objectif étant d'intégrer les nanocomposites aux propriétés remarquables dans la gamme



des hyperfréquences dans le but de réduire à la fois la taille des dispositifs et le coût des composants<sup>1</sup>. Une architecture simplifiée possible de l'antenne à nanocomposite est proposée sur la figure 4.1.

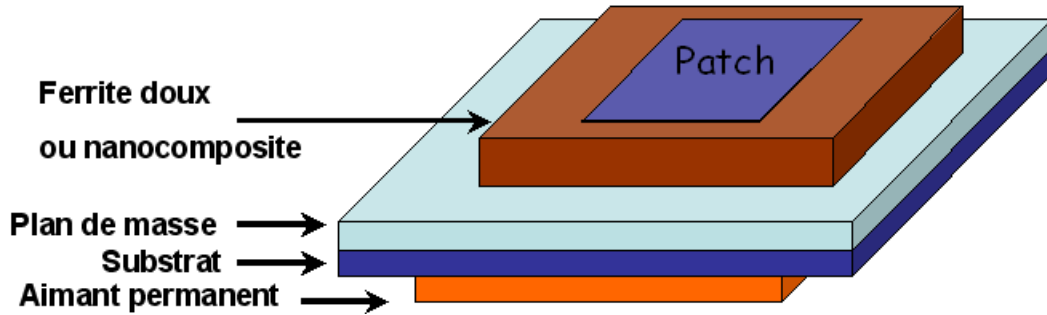


Fig. 4.1 – Schéma simplifié d'une antenne intégrée à base de nanocomposites magnétiques.

Les applications dans le domaine de la science du vivant sont palpables avec le développement de nanosystèmes à visées thérapeutiques. La bio-fonctionnalisation des nanocomposites magnétiques apparaît comme une voie novatrice pour des applications biomédicales. Par exemple, le traitement de surface de nanoparticules magnétiques (Co, FeNi. . .) par le greffage d'une couche de silice biocompatible permet d'un côté de réduire la toxicité des particules métalliques mais aussi de préparer la surface des nanoparticules à la fixation d'entités biologiques afin de réaliser de la biodétection « diagnostic » ou un traitement ciblé des tumeurs par hyperthermie [Pan03] [Tar03] [Her07].

En résumé, pour les applications électromagnétiques les particules métalliques sont certainement intéressantes par leur forte polarisation et leurs constantes d'anisotropie magnétocristalline ajustables. Plus particulièrement, pour des applications exigeant une perméabilité importante, les Permalloy sont de bons candidats. Par ailleurs, pour des applications haute fréquence telles que l'enregistrement magnétique, une anisotropie importante est nécessaire et donc des nanoparticules de cobalt sont beaucoup plus adaptées. Néanmoins, dans les deux cas et pour les raisons citées précédemment, l'enrobage isolant magnétique ou non-magnétique s'impose. La première question qui se pose à nous avant d'aborder la réalisation, est quelle doit être l'épaisseur de cette enrobage ? Cette question est importante dans la mesure où une couche non-magnétique affecte considérablement la perméabilité initiale du matériau. Une première approche permet de rendre compte de ce constat. En effet, si le volume non-magnétique est relativement petit, le modèle des joints de grains non-magnétiques donne [Maz02]

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_i}{1 + \chi_i \frac{e}{D}}$$

où  $\chi_i$  est la susceptibilité initiale de la phase magnétique,  $e$  est l'épaisseur de la couche d'enrobage et  $D$  le diamètre de la particule. Il est facile de voir à partir de cette équation que l'enrobage doit être dans tous les cas d'épaisseur inférieure au diamètre de la particule, si on espère avoir un composite dont la susceptibilité effective  $\chi_{eff}$  ne dévie pas considérablement de la valeur initiale des particules métalliques. Dans le cas d'une couche d'enrobage non-magnétique, le contrôle de l'épaisseur est essentiel.

<sup>1</sup>Les ferrites généralement utilisés pour ce type d'applications sont les ferrites à base de terres rares tels que les grenats.

Dans le cadre de ce travail, une première approche d'enrobage de particules magnétiques métalliques (FeNi, Cobalt) par une couche diélectrique non-magnétique de silice a été étudiée. Une deuxième approche d'enrobage des particules de *FeNi* par une couche isolante de ferrite spinelle *NiZnCu* a été aussi explorée.

## 4.2 Synthèse par procédé Sol-Gel de polymérisation

### 4.2.1 Aspects chimiques de la polymérisation Sol-Gel

Le procédé *sol-gel* permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de l'ambiante (20 à 150°C). La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule  $M(OR)_m$  où  $M$  est un métal ou le silicium, et  $R$  un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de cette voie de préparation de matériaux est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas, ils sont, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes des monomères (précurseurs) ou oligomères.

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements *alkoxy* intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du *tetraethoxysilane*  $Si(OC_2H_5)_4$  (ou *TEOS*) qui correspond à un système modèle pour les matériaux qu'on vise à fabriquer. Il faut noter que nous avons travaillé uniquement sur des précurseurs de type *alkoxysilane* <sup>2</sup>.

#### – La réaction d'hydrolyse

C'est la première réaction sur les groupements alcoxysilane du précurseur (fig. 4.2). En effet, l'eau introduite dans une solution alcoolique de *TEOS* hydrolyse les groupements *ethoxy* en groupements *silanol* et produit de l'éthanol. Cette réaction est catalysée en milieu basique ou en milieu acide, sa vitesse est minimale à  $pH = 7$ .

#### – La réaction de condensation

Cette réaction forme un pont siloxane et libère une molécule d'eau (fig. 4.3). Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement *ethoxy* et un groupement *silanol* pour former un pont *siloxane* et libérer une molécule d'éthanol. Ces ponts *siloxanes* sont les unités de base du polymère inorganique. Pour le *TEOS*, la réaction de condensation présente une vitesse minimale à  $pH = 2-3$ . Pour des  $pH$  élevés, la réversibilité de la réaction peut devenir importante. Pour un précurseur  $R' - Si(OR)_3$  où  $R'$  est un groupement organique non hydrolysable, la vitesse minimale de condensation est déplacée vers  $pH = 4$ .

Tous ces mécanismes dépendent fortement de la concentration en catalyseur. En particulier, même si les mécanismes sont similaires, les vitesses peuvent changer notablement

<sup>2</sup>M=silicium

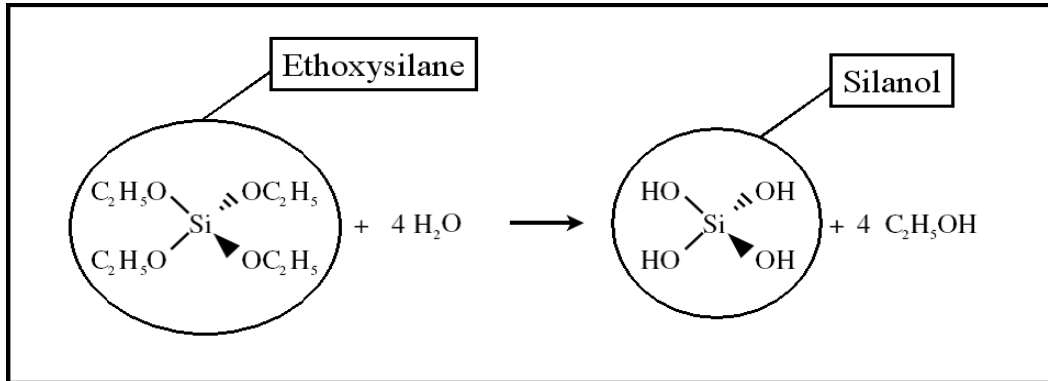


Fig. 4.2 – Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tetraethoxysilane [Bri90].

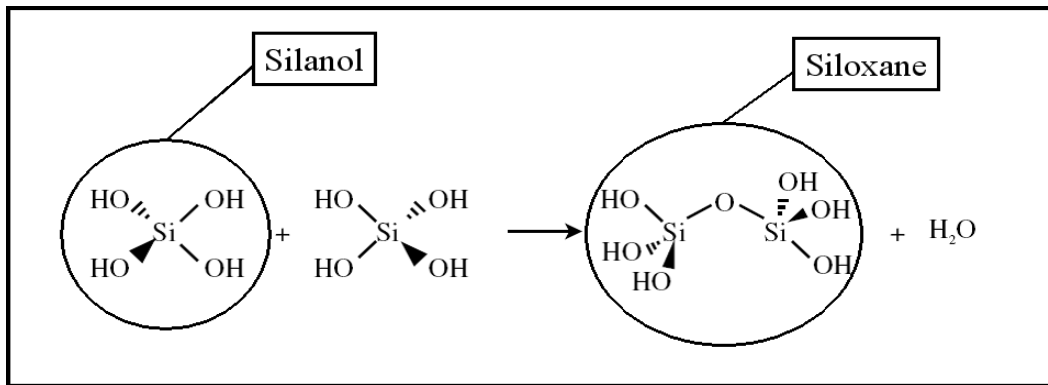


Fig. 4.3 – Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanol [Bri90].

entre l'hydrolyse et la condensation selon le type de catalyse, avec des répercussions importantes sur la morphologie et le temps de polymérisation (fig. 4.4).

Considérons l'évolution du système en milieu acide ( $pH < 7$ ). Le mécanisme réactionnel consiste en une substitution nucléophile type  $SN2^3$ , après protonation de l'alcoxyde par les ions  $H^+$  (fig. 4.5). Dans ce cas, l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères de type *silanol* pour la formation du polymère tridimensionnel. Dans un premier temps, on observe la formation de petites particules (unités polyédriques de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas 1 nanomètre. Ensuite, l'agrégation de ces petites unités conduit à la formation d'amas de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le *sol* (liquide) (fig. 4.4). Progressivement, ces amas occupent une fraction volumique croissante, jusqu'à occuper tout le volume. La viscosité devient importante et le liquide se fige : c'est la transition *sol-gel*. Macroscopiquement, le système présente une rigidité et une élasticité de type solide provenant du *gel*. Le *gel* obtenu est solide et, dans la plupart des cas, transparent. Il est constitué d'un réseau polymérique de silice

<sup>3</sup>L'attaque par le substituant de la liaison carbone-halogène  $C-X$  (fortement polarisée) se fera nécessairement par des réactifs dits *nucléophiles*. Un réactif nucléophile est un réactif qui va rechercher un site chargé positivement (tendance à se fixer sur  $C^+$ ), il sera donc chargé négativement (anion) ou il s'agira d'une molécule neutre dont un de ses atomes sera porteur d'un doublet libre d'électrons.

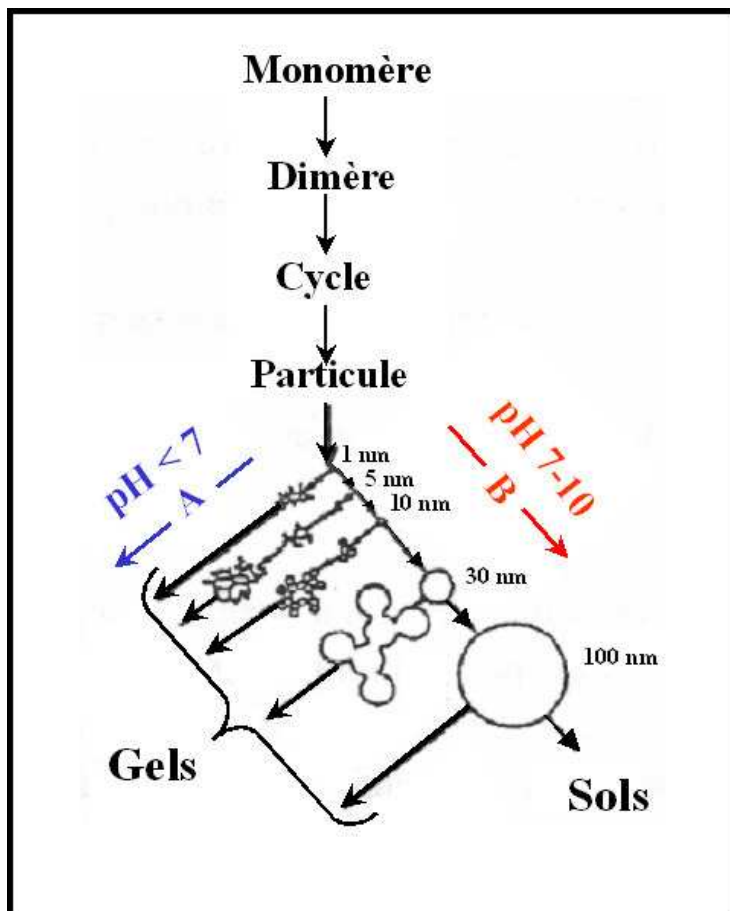


Fig. 4.4 – Synthèse de la silice en milieu aqueux. En milieu basique (B), la taille des particules augmente et leur nombre diminue. En solution acide (A), les particules s'agrègent pour donner un réseau tridimensionnel et former un gel [Liv00].

( $SiO_2$ ) emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution. L'étape de mise en forme du matériau commence avant l'étape de gélification (fig. 4.4). Le temps nécessaire à la formation du gel est de l'ordre de  $100h$  pour un  $pH \approx 0$  [Aud05].

En milieu basique ( $pH > 6 - 11$ ), il y a attaque de l'alcoxyde par l'ion hydroxyle ( $OH^-$ ) selon un mécanisme type  $SN2$  (fig. 4.5). La réversibilité de la réaction de condensation devient importante. La dépolymérisation par attaque nucléophile de l'ion  $OH^-$  sur un pont siloxane est seulement efficace pour les particules présentant une énergie de surface élevée, donc un petit rayon de courbure (petites particules de 3 à 5 nm). Les cinétiques de dissolution des petites particules et de déposition de silice sur les plus grosses sont rapides. On observe un mûrissement des particules avec une diminution de leur nombre et l'augmentation de la taille moyenne (jusqu'à 100 nm). Les particules sont en suspension dans le liquide (sol), elles sont **chargées négativement** en surface et la répulsion électrostatique empêche l'agrégation. Le passage à un pH acide permet la déstabilisation du sol et la gélification. Par ailleurs, un simple rinçage successif à l'eau désionisée stoppe le mécanisme de gélification. En milieu basique, La morphologie des espèces est différente et le mode de croissance engendre des structures compactes (fig.

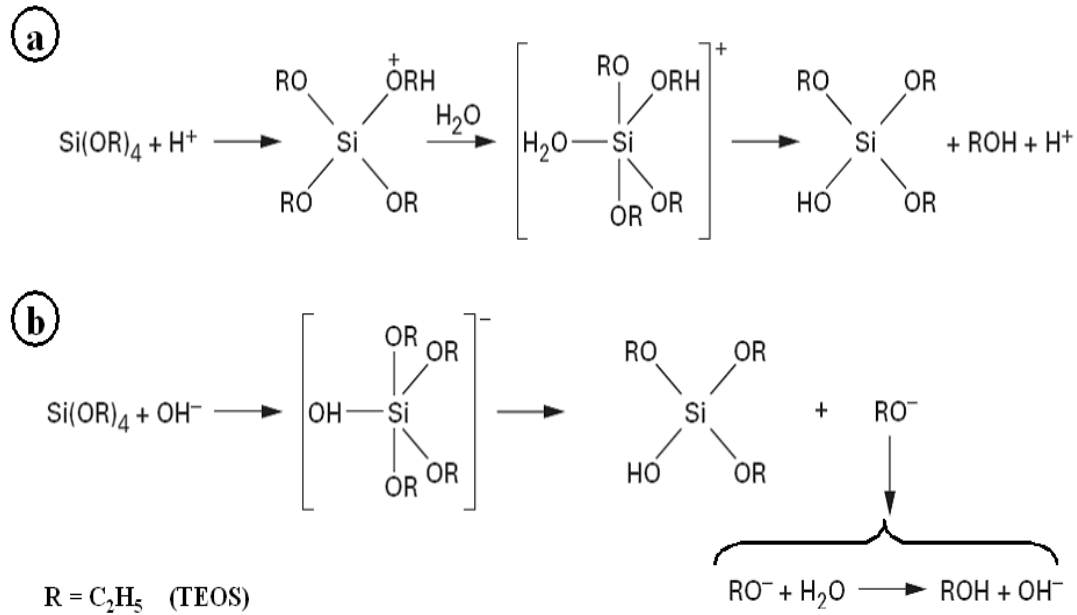


Fig. 4.5 – Attaque de l'alcoxyde suivant un mécanisme de substitution nucléophile par l'ion protonique  $\text{H}^+$  avec une catalyse en milieu acide (a) ou hydroxyle  $\text{OH}^-$  utilisant une catalyse basique (b). La charge du complexe intermédiaire définit la charge du polymère inorganique au cours de la synthèse [Bri90].

4.4). Le temps nécessaire à la formation du *gel* est de l'ordre de 107h pour un  $\text{pH} \approx 10$  [Aud05]. Pour un  $\text{pH}$  très élevé ( $\text{pH} > 11$ ), la dépolymérisation l'emporte et la silice est transformée en silicate soluble<sup>4</sup> [Bri90].

En général, on peut résumer le processus de polymérisation *sol-gel* selon le schéma de la figure (fig. 4.6). La solution contenant les monomères conduit au *sol* qui gélifie ensuite pour donner un solide, le *gel*. Il s'étend naturellement sur tout le volume du liquide initial et ne représente qu'une très faible part du volume total, le solvant occupant les pores du *gel*. L'élimination du solvant sans détérioration du polymère est donc une étape délicate. Deux traitements sont possibles, le *gel* ne peut supporter les contraintes capillaires qui sont induites lors du séchage normal par évaporation et la structure poreuse obtenue est partiellement effondrée. On obtient donc une structure pseudo-compacte « *xérogel* ». Par contre, l'évacuation hypercritique du solvant permet de préserver la structure du *gel*. Ce procédé consiste à porter le liquide (*gel*+solvant) à une température et à une pression supérieures à celles qui définissent son point critique. La tension superficielle du solvant est alors nulle. On obtient donc des structures composites (polymère-air) « *aérogels* » qui peuvent atteindre des porosités<sup>5</sup> de 99 % [Bri90].

<sup>4</sup>Anion de *silicate*, formé dans la plupart des cas d'un atome central de silicium entouré de ligands d'oxygène. Il présente une charge négative nette, qui doit être équilibrée par une présence de cations afin d'assurer l'électro-neutralité du composé.

<sup>5</sup>Ceci confère au matériau des propriétés d'isolation thermique très remarquables. Dans le cas de matériaux composites, ils jouent le rôle de couche de protection thermique.

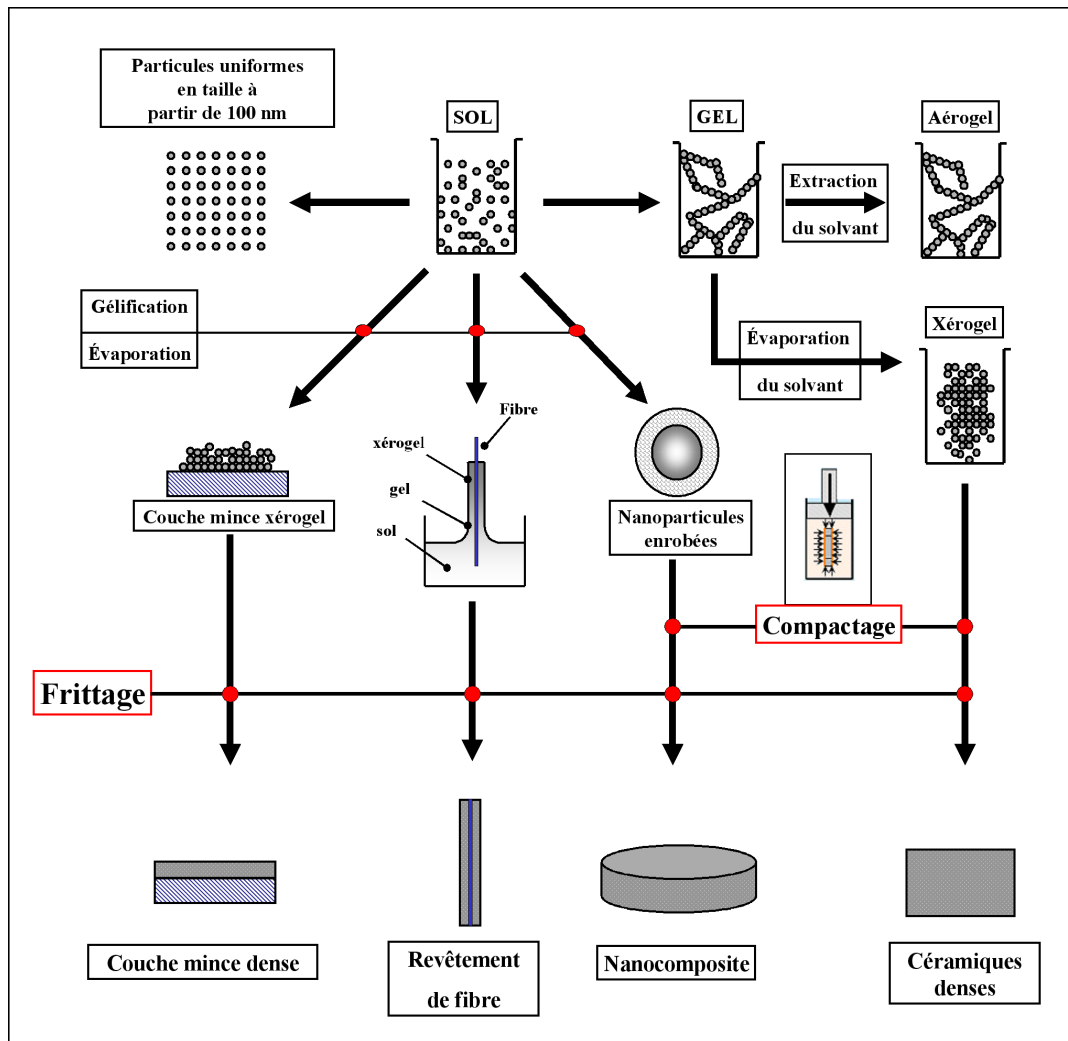


Fig. 4.6 – Protocoles de fabrication des différents matériaux dérivés de la polymérisation Sol-Gel [Bri90].

#### 4.2.2 Synthèse de nanocomposites type « cœur-coquille »

Dans le procédé de fabrication de nanocomposites par polymérisation sol-gel (fig. 4.6), il y a le cas particulier des nanocomposites magnétiques. La structure visée est du type cœur-coquille. En effet, la couche de silice enrobant la nanoparticule magnétique jouera le rôle d'une couche diélectrique non-magnétique superficielle. L'utilisation d'un précurseur de la silice tétrafonctionnel<sup>6</sup> conduit à présenter à la particule un environnement inorganique (groupement *silanol* fig. 4.3) pouvant favoriser la liaison hydrogène entre le polymère inorganique et la surface de la particule (fig. 4.7). Ceci n'est bien évidemment pas compatible avec une particule purement métallique.

Par ailleurs, la présence d'une couche d'oxyde sur la surface des particules, comme cela a été démontré dans le chapitre précédent pour les nanoparticules de  $FeNi$ , peut

<sup>6</sup>Tel que le TEOS.

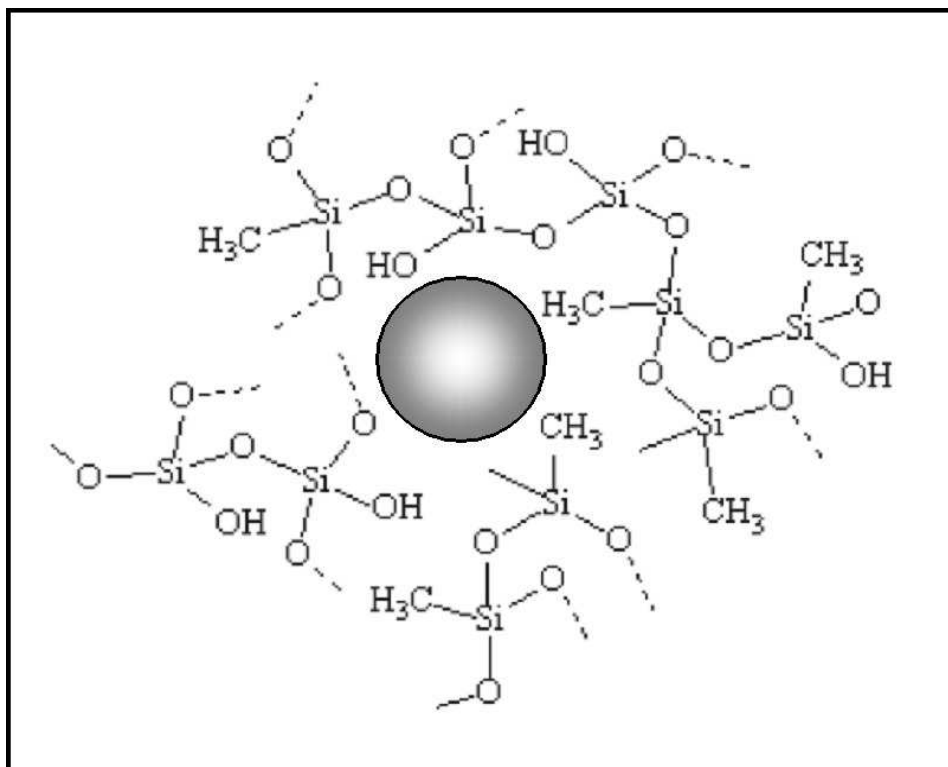


Fig. 4.7 – Schéma d'une matrice sol-gel accueillant une nanoparticule.

engendrer une autre procédure de greffage de la silice. Celle-ci repose essentiellement sur les interactions électrostatiques. En effet, l'affinité électrostatique de la silice avec les premières couches moléculaires sur la particule dépend de la charge de ces dernières. Pour un bon accrochage, il est préférable d'avoir une charge opposée à celle de la silice. L'oxyde à la surface d'une particule métallique présente un point isoélectrique<sup>7</sup> fixant la nature de la charge à la surface en fonction des conditions acido-basiques catalytiques de synthèse [Bru78]. Cette approche se complique rapidement avec la nature et la composition des oxydes puisque les points isoélectriques seraient multiples.

En milieu acide ( $pH < 1$ ), la mesure de la différence de potentiel à la surface de la particule de silice montre qu'elle est chargée positivement. Le principe d'électro-neutralité implique la présence d'une couche d'ions de charge opposée dans l'environnement direct de la particule, d'où la compensation de charge par les anions en surface. En milieu basique, c'est l'inverse, la silice est chargée négativement et la compensation de charges en surface est assurée par des cations (fig. 4.8, mesure du potentiel électrique à la surface de la silice par électrophorèse<sup>8</sup>).

Nous verrons pour la suite, les résultats de l'enrobage de deux types de nanoparticules magnétiques. Les  $Fe_{30}Ni_{70}$  pour lesquelles, l'adsorption de la silice sur la surface des particules repose essentiellement sur l'affinité électronique. Par contre, au cours de l'enrobage de nanoparticules de cobalt, l'incompatibilité électrostatique entre la silice et le

<sup>7</sup>Condition phmétrique pour la quelle on est en présence d'une charge électrostatique nulle.

<sup>8</sup>Mesure de la mobilité des charges dans un milieu aqueux.



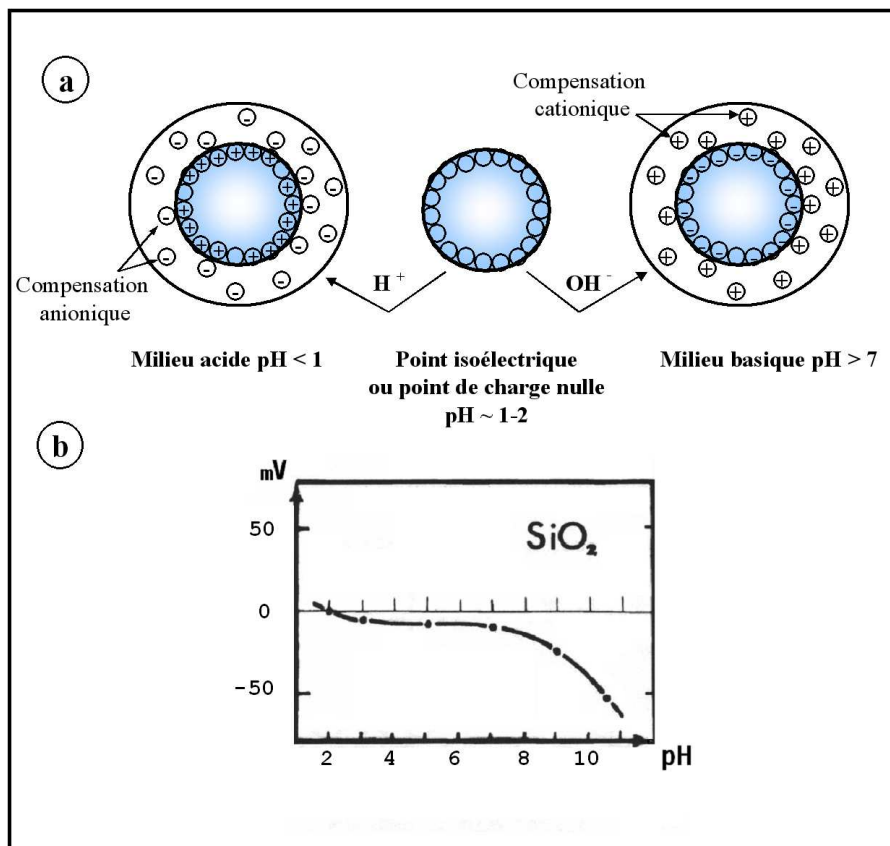


Fig. 4.8 – (a) Représentation schématique de l'état de polarisation de la surface de particules de silice. (b) Différence de potentiel relevée à la surface par électrophorèse en fonction du pH du milieu [Bru78].

type d'oxyde de cobalt<sup>9</sup> a nécessité un traitement de surface préliminaire avant d'aborder le protocole classique de polymérisation *sol-gel*.

### 4.3 Synthèse et caractérisation de la structure « cœur-coquille » $Fe_{30}Ni_{70} - SiO_2$

#### 4.3.1 Élaboration du nanocomposite $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$

L'utilisation d'un catalyseur acide ou basique réduit considérablement le temps de polymérisation *sol-gel*<sup>10</sup>, mais le temps de synthèse reste relativement important. Classiquement, on diminue largement la durée de la manipulation en polymérisant sous agitation magnétique. Ceci n'étant pas compatible avec des nanoparticules magnétiques, on était donc contraint d'utiliser une source d'agitation mécanique<sup>11</sup>. Les premiers résultats étaient satisfaisants puisqu'on a pu réduire le temps de synthèse à 12 h.

<sup>9</sup>L'(es) oxyde(s) formé(s) à la surface des nanoparticules de cobalt au cours de l'élaboration par fusion cryogénique.

<sup>10</sup>De  $t = 1000 h$ , on passe à  $\approx 100h$  [Aud05].

<sup>11</sup>Un système à double hélice monté sur le rotor d'une perceuse mécanique, *vitesse* = 2000 *tr/min*.



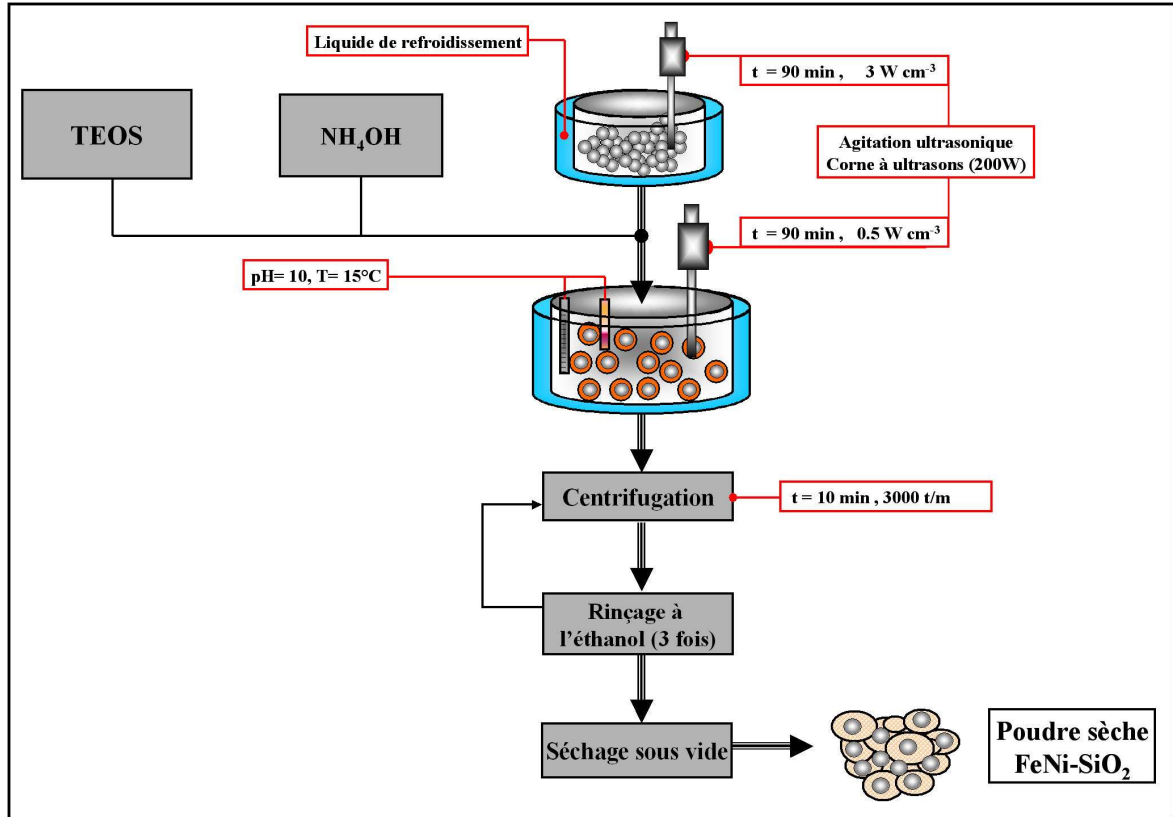


Fig. 4.9 – Dispositif expérimental de polymérisation sol-gel sous ultrasons.

L'inconvénient est que l'agrégation naturelle des particules sous l'effet des interactions dipolaires empêchent un enrobage uniforme autour des particules. Il y a donc un double intérêt pour mettre en place un système d'agitation forte puissance permettant de disperser les grains pendant la synthèse et réduire la durée de la polymérisation. Pour cela, on choisit d'utiliser une corne à ultrasons (Sonoplus HD 2200, Bandelin  $P_{max} = 200 \text{ W}$ ).

Le protocole de synthèse est schématisé succinctement sur la figure 4.10. Afin de valider le protocole d'élaboration, nous avons produit des faibles quantités de nanocomposite pour la caractérisation physico-chimique du produit final. Typiquement,  $80 \text{ mg}$  de poudre  $Fe_{30}Ni_{70}$  dispersés dans  $50 \text{ ml}$  d'éthanol ont été fortement agités sous ultrasons pendant  $90 \text{ min}$ . La densité de puissance correspond à  $3 \text{ W cm}^{-3}$  (corne fonctionnant à 70 % de sa puissance maximale).

Par la suite, différents volumes d'ammoniac ( $NH_4OH$  à 28 %) et de «  $TEOS$  » ont été injectés, le tableau 4.1 récapitule les volumes introduits pour cinq préparations colloïdales. La compacité du matériau visé est un critère déterminant pour les propriétés magnétiques, d'où le choix d'une catalyse en milieu basique. Toutes les conditions expérimentales comme le volume du précurseur nécessaire pour une épaisseur définie de silice ou le rapport entre le volume du catalyseur et celui du  $TEOS$  correspondent au protocole de synthèse classique

	TEOS ( $\mu$ l)	NH <sub>4</sub> OH (ml)
Échantillon 1	0	0
Échantillon 2	50	0.35
Échantillon 3	100	0.7
Échantillon 4	200	1.4
Échantillon 5	500	3.5

TAB. 4.1 – Conditions expérimentales pour les différentes solutions colloïdales des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$  [Amm07].

développé par « Stöber » [Sto68] [Liz03]. Notre contribution à l'amélioration de l'efficacité du protocole<sup>12</sup> réside dans l'utilisation de la forte agitation sous ultrasons.

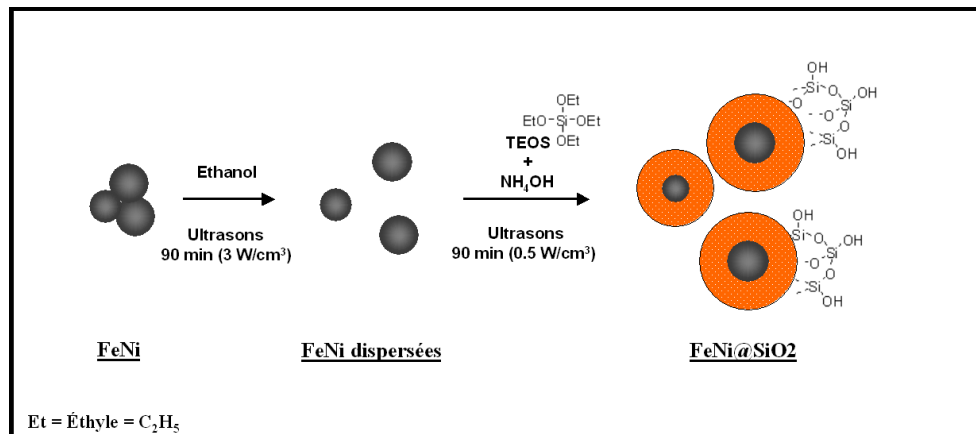


Fig. 4.10 – Schématisation du protocole de synthèse des nanoparticules  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$ .

Les préparations sont ensuite mises sous agitation ultrasonique avec une puissance de  $0.5 \text{ W cm}^{-3}$  pendant 90 min afin de compléter la polymérisation sol-gel. Le  $pH$  du mélange a été contrôlé en permanence et maintenu à  $pH \approx 8$ . Grâce à un circuit de refroidissement la température a été aussi maintenue à  $\approx 20^\circ\text{C}$  (fig. 4.9). Les différentes solutions colloïdales ont été ensuite centrifugées à 3000  $tr/min$ , le solvant a été éliminé et les particules redispersées de nouveau dans 50 ml d'éthanol. la procédure de purification a été répétée trois fois. Les nanoparticules ont été ensuite conservées dans de l'éthanol afin de stopper toute croissance de résidus du précurseur de la silice en surface et toutes modifications chimiques dues à l'oxydation. Pour l'analyse des propriétés physiques du nanocomposite élaboré, on a choisi de sécher la poudre à  $50^\circ\text{C}$  sous vide primaire. Typiquement, l'enrobage final se compose donc d'une couche de *xérogel* (cf. section 4.2.1).

Les oxydes formés sur la surface des grains de  $Fe_{30}Ni_{70}$  au cours de la synthèse par fusion

<sup>12</sup>Qui peut être considérée d'ailleurs comme une adaptation du protocole à l'enrobage.

en milieu cryogénique sont essentiellement des Hydroxydes de nickel<sup>13</sup> (cf. section 3.1.3 du chapitre 3). Le point  $pH$  isoélectrique de ces hydroxydes a été mesuré vers un  $pH$  de 11-12 [Par65] [Zhi04]. La polymérisation sol-gel des composites  $FeNi@SiO_2$  a été réalisée avec une catalyse en milieu basique  $pH \approx 8$ . Dans ces conditions, les hydroxydes en surface sont chargés positivement, ce qui favorise leur accrochage avec la silice. En effet, cela assure la compensation cationique de la charge négative de la silice lors de la substitution nucléophile (fig. 4.8). Dans la section suivante, l'analyse structurale et chimique de la couche de silice confirmera cette approche.

### 4.3.2 Techniques spécifiques de caractérisation de la couche de silice

Le composite final  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$ <sup>14</sup> a été caractérisé par différentes techniques d'analyse physico-chimiques afin de valider, la synthèse et la composition de la silice autour des particules de  $FeNi$ , l'uniformité de la couche ainsi que l'intégrité du coeur du nanocomposite.

#### 4.3.2.1 Spectroscopie Infra-Rouge FTIR

La spectroscopie Infra-Rouge par Transformée de Fourier<sup>15</sup> « *IRTF* » a été utilisée afin d'identifier les groupes fonctionnels dans les premières couches à la surface des nanoparticules  $FeNi@SiO_2$ . Cette technique est rapide et remarquablement efficace pour mettre en évidence en quelques minutes la présence de la silice dans le matériau élaboré. La comparaison des différents spectres des particules nues (spectre 1) et enrobées (spectres 2-5) sur la figure 4.11 montre un pic prononcé vers les bandes d'énergie 1300-700  $cm^{-1}$ .

Le pic d'absorption observé est caractéristique de la présence des liaisons formant la silice. En effet, le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne sous l'effet de l'excitation infra-rouge trois types de vibrations :  $Si - O$  « *stretching* »<sup>16</sup> (1080  $cm^{-1}$ ),  $Si - O$  « *bending* »<sup>17</sup> (805  $cm^{-1}$ ),  $Si - O$  « *rocking* »<sup>18</sup> (450  $cm^{-1}$ ) [Kan06]. Les deux premières vibrations sont bien visibles sur tous les spectres des échantillons enrobées (2-5) et la dernière n'a pas pu être visualisée puisqu'elle sort du domaine d'énergie du spectromètre utilisé.

Quelques bandes intermédiaires entre les dernières citées montrent l'existence de vibrations relatives aux liaisons de type  $Si-O-C$  ou/et  $\equiv Si-O-Si \equiv$  (en dessous de 1000  $cm^{-1}$ ).

<sup>13</sup> $Ni(OOH)$  et  $Ni(OH_2)$ .

<sup>14</sup>@ signifie enrobage.

<sup>15</sup>*FTIR* : « *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy* » est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $cm^{-1}$  et 400  $cm^{-1}$  (2.5 - 25  $\mu m$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

<sup>16</sup>Ce mode concerne la vibration de la molécule le long de la liaison sous forme d'élongations, qui peuvent être symétriques (autour de 970  $cm^{-1}$ ) ou dissymétriques (autour de 1080  $cm^{-1}$ ).

<sup>17</sup>Ce mode concerne une déformation de la molécule sous forme de flexion des liaisons entre atomes dans le même sens et dans le plan de la molécule.

<sup>18</sup>Même principe que le « *stretching* » mis à part que les flexions se font de façon antagoniste.

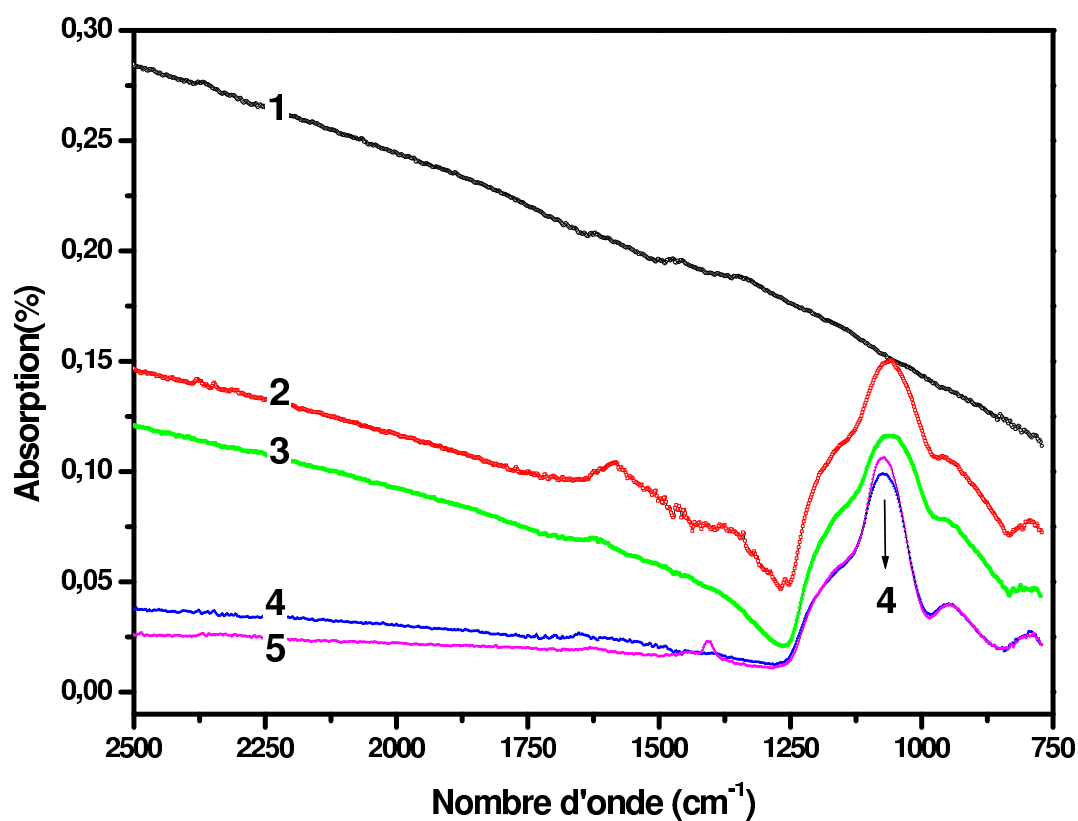


Fig. 4.11 – Spectres IRTF enregistrés pour les différents échantillons (1-5, tableau 4.1) du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  dans la gamme d'énergie  $750\text{ cm}^{-1}$ – $2500\text{ cm}^{-1}$ .

Ceci démontre qu'en réalité le polymère synthétisé n'est pas exclusivement formé de liaisons  $Si - O$  de la silice mais comporte des liaisons des complexes *silanols* ou/et *siloxanes* (cf. fig. 4.3).

En résumé, on peut dire que les spectres d'absorption sont dominés par les vibrations des liaisons de type  $Si-O-Si$  pour tous les échantillons enrobés. Qualitativement, la silice est bien synthétisée dans les nanocomposites. Par ailleurs, la présence des vibrations traduit un stress mécanique dans la couche de silice qui induit donc une contrainte à l'interface  $FeNi$ -silice.

#### 4.3.2.2 Analyse par Spectroscopie de Dispersion de rayons X EDX

La spectroscopie EDX<sup>19</sup> permet de déterminer localement la composition chimique élémentaire d'une zone balayée par un microscopie électronique en transmission. Dans notre cas, elle nous a permis de comparer les spectres élémentaires en se focalisant d'un côté sur une nanoparticule de  $Fe_{30}Ni_{70}$  et de l'autre sur la périphérie d'une nanoparticule de  $FeNi@SiO_2$  où est localisée la couche de silice (fig. 4.12). Le spectre relatif au  $FeNi$  montre la composition attendue pour la particule avec les éléments Fe, Ni, O. Les seuils correspondant au nickel sont beaucoup plus prononcés, ce qui démontre le caractère

<sup>19</sup> EDX = Energy Dispersive X-ray, voir annexe 1 pour plus de détails.

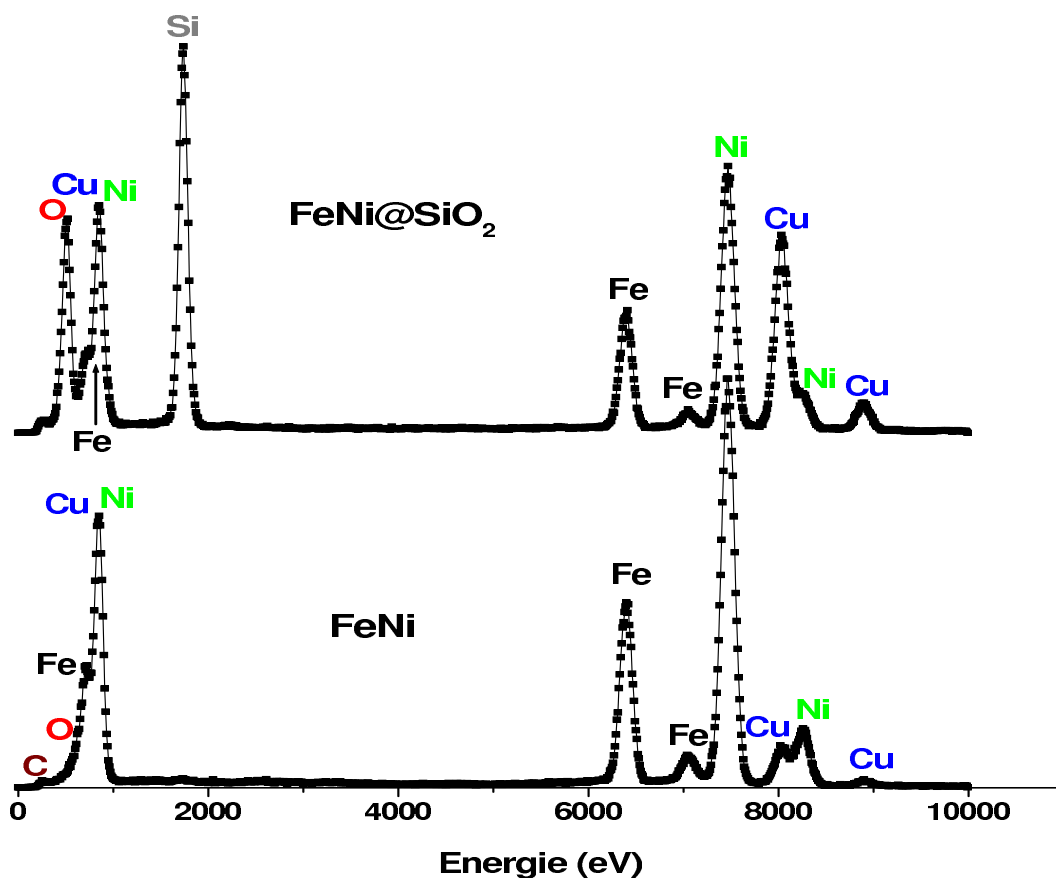


Fig. 4.12 – Spectres EDX enregistrés pour les différents échantillons (1-4, tableau 4.1) du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$ . Le spectre de l'échantillon enrobé (4) a été enregistré en focalisant le faisceau d'électrons sur la couche de silice [Amm07].

quantitatif de cette technique (le nickel est à 70 % dans la poudre analysée). Les pics correspondant au cuivre et au carbone ont comme origine la grille qui sert de support d'échantillon<sup>20</sup>.

Le spectre des nanoparticules enrobées (échantillon 4) montre une forte présence de silicium localement comparé aux autres éléments avec pratiquement un rapport atomique de  $Si/O = 1/0.6$ . Ceci démontre le caractère non-stoechiométrique de la couche de silice, beaucoup plus riche en silicium [Pol02]. La présence d'oxygène est aussi beaucoup plus marquée que dans le cas précédent. Elle a comme origine la silice mais aussi les oxydes de surface. L'analyse élémentaire comparative entre les deux spectres révèle que la croissance de la couche de silice, au cours de la polymérisation sol-gel, s'est déroulée sans dégradation chimique du cœur  $FeNi$ . L'intégrité du cœur ne s'est pas affectée puisque on retrouve sur les deux spectres uniquement les différents éléments chimiques constituant les particules de  $FeNi$ , de  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  et le support d'échantillon [Wei06].

<sup>20</sup>Les supports utilisés pour la microscopie MET sont des grilles de cuivre recouvertes d'un film de carbone.

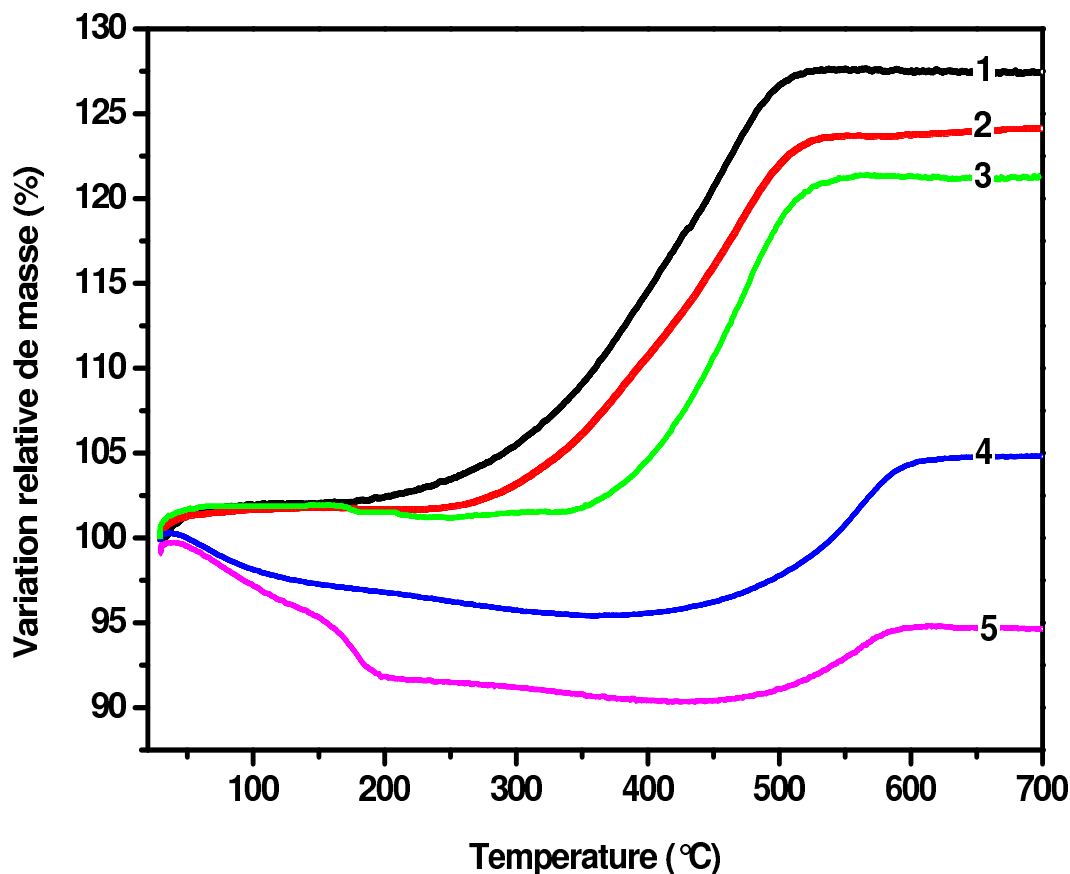


Fig. 4.13 – Courbes d'analyse thermogravimétrique relevées pour les différents échantillons (1-5, tableau 4.1) du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  sous flux d'air [Amm07].

#### 4.3.2.3 Analyses Thermo-Gravimétriques ATG

La résistance des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  face à l'oxydation spontanée à l'air a été caractérisée. Le but étant de déterminer le pouvoir protecteur de la silice pour le cœur de la particule. Il fallait accélérer cette réaction d'oxydation en passant par des analyses de dégradation thermogravimétrique sous flux d'air. La figure 4.13 montre la courbe thermogravimétrique de l'échantillon (1), typique de la dégradation de particules métalliques avec une oxydation qui démarre à  $200^{\circ}C$  et une augmentation de la masse relative de 28 % [Chen06].

Cette variation de masse diminue au fur et à mesure que la concentration en silice dans le nanocomposite augmente jusqu'à atteindre 5 % pour l'échantillon 5 (concentration la plus importante en précurseur). Il est clair que plus la couche de silice est épaisse, plus la protection contre l'oxydation va être efficace [Van95]. Ceci laisse entrevoir qualitativement que l'enrobage est réparti sur la majorité des particules de  $FeNi$ .

Par ailleurs, les températures de début d'oxydation sont aussi décalées et passent de  $200^{\circ}C$  pour les  $FeNi$  à  $\approx 500^{\circ}C$  pour l'échantillon (5) présentant la couche de silice la plus épaisse. La perte de masse ( $\approx 8\%$ ), observée pour les échantillons (4-5) démarrant à la

température ambiante et se stabilisant vers  $\approx 200^\circ\text{C}$ , est attribuée à la déshydratation de la surface de la silice. Cette perte est bien visible à partir d'une certaine épaisseur de silice dans les échantillons. L'allure de cette chute de masse est caractéristique de la présence de groupes fonctionnels hydroxyles  $\text{OH}$  (fig. 4.10) [Eks01]. D'autres complexes hydrocarbures (dérivés des groupes *ethoxysilane*<sup>21</sup>) attachés à la silice sur les premières couches moléculaires et volatiles dans cette gamme de température ( $< 300^\circ\text{C}$ ), peuvent contribuer à cette perte de masse.

#### 4.3.2.4 *MET* et analyse élémentaire chimique par filtrage par pertes d'énergie *EFTEM*

Bien que les analyses précédentes apportent de précieuses informations sur la composition de la silice synthétisée dans le nanocomposite, elles ne sont pas à même de nous renseigner sur la morphologie et l'architecture des composites  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}@SiO_2$ . Il est donc intéressant de faire une analyse structurale des différents échantillons élaborés afin de corréliser l'épaisseur de la silice avec le volume de précurseur utilisé. La figure 4.14-b montre une image *MET* d'un ensemble de particules de  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}@SiO_2$  correspondant à l'échantillon (4). Elle confirme remarquablement l'élaboration de la structure Cœur( $\text{FeNi}$ )–Coquille( $\text{SiO}_2$ ). En effet, même à faible grossissement, l'uniformité et l'homogénéité de la couche de silice greffée à la surface des particules  $\text{FeNi}$  est bien visible. L'enrobage est présent sur toutes les particules. L'agrégation est due probablement à la coalescence des particules pendant la polymérisation ou une réactivité importante de la silice. En effet, les groupes hydroxyles  $\text{OH}$  présents à la surface de la silice sont particulièrement réactifs. Il est possible d'éliminer ces agrégations par une substitution des fonctions  $-\text{OH}$  par  $-\text{CH}_3$  en dispersant les nanoparticules  $\text{FeNiSiO}_2$  dans des polymères tel que le *PDMS*<sup>22</sup> ou *HDMS*<sup>23</sup> [Hae07].

La figure 4.14-a montre le résultat de la polymérisation sol-gel faite dans les mêmes conditions que l'échantillon (4) mais sous agitation mécanique. Le polymère est synthétisé, mais l'enrobage est loin d'être réussi avec des zones complètement dépourvues de silice. Ceci met en évidence l'amélioration apportée par l'utilisation de la forte agitation sous ultrasons sur le protocole de synthèse de *Stöber*. Les ultrasons à forte puissance ont assuré conjointement la séparation des particules de  $\text{FeNi}$  et leur maintien en mouvement perpétuel et aléatoire permettant une croissance uniforme de la silice au cours de la polymérisation.

Après avoir validé la technique de croissance de la silice autour des particules de  $\text{FeNi}$ , il serait intéressant de vérifier si le volume du précurseur de la silice permet de contrôler l'épaisseur de la couche d'enrobage. La figure 4.15 montre l'analyse de la microstructure pour les différents échantillons synthétisés (1-2-4-5). L'observation des images (a–d) montre clairement la dépendance de l'épaisseur au volume de *TEOS*. L'image (f) filtrée en énergie (EFTEM<sup>24</sup>) en sélectionnant le silicium en mode balayage du MET permet de confirmer que la couche d'enrobage est très riche en silicium et donc en silice. L'image en

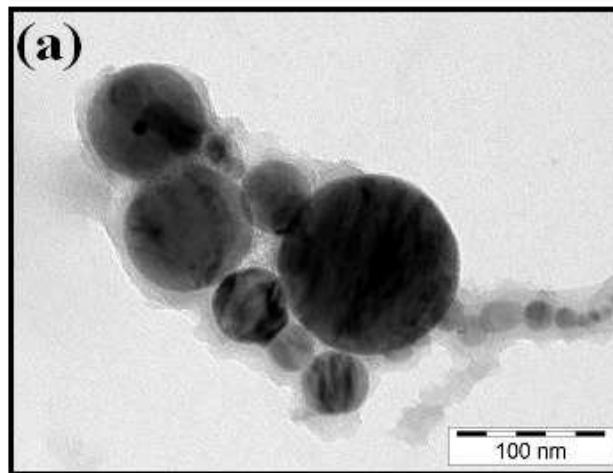
<sup>21</sup> $(\text{OH})_2\text{CH}_3 \equiv \text{Si} \equiv (\text{OH})_3$  comme exemple.

<sup>22</sup>Polydiméthylsiloxane.

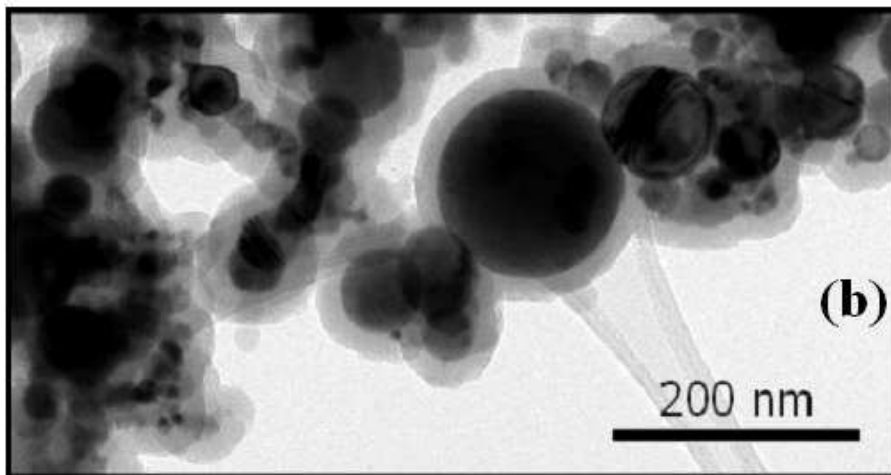
<sup>23</sup>Hexadiméthylsiloxane.

<sup>24</sup>EFTEM = Energy Filtered Transmission Electron Microscopy.





**Synthèse sous  
agitation mécanique**



**Synthèse sous  
agitation ultrasonique**

Fig. 4.14 – Micrographies de groupe du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  correspondant à l'échantillon (4, tableau 4.1) obtenue par MET [Amm07].

haute résolution (METHR<sup>25</sup>), typiquement l'image (e), permet de valider localement l'homogénéité de la couche de silice mais aussi d'estimer avec une bonne résolution l'épaisseur de l'enrobage. Dans la section suivante les épaisseurs déterminées par microscopie vont être corrélées à celles extraites par des mesures magnétiques macroscopiques.

<sup>25</sup>METHR = Microscopie Électronique en Transmission en Haute Résolution (annexe A).



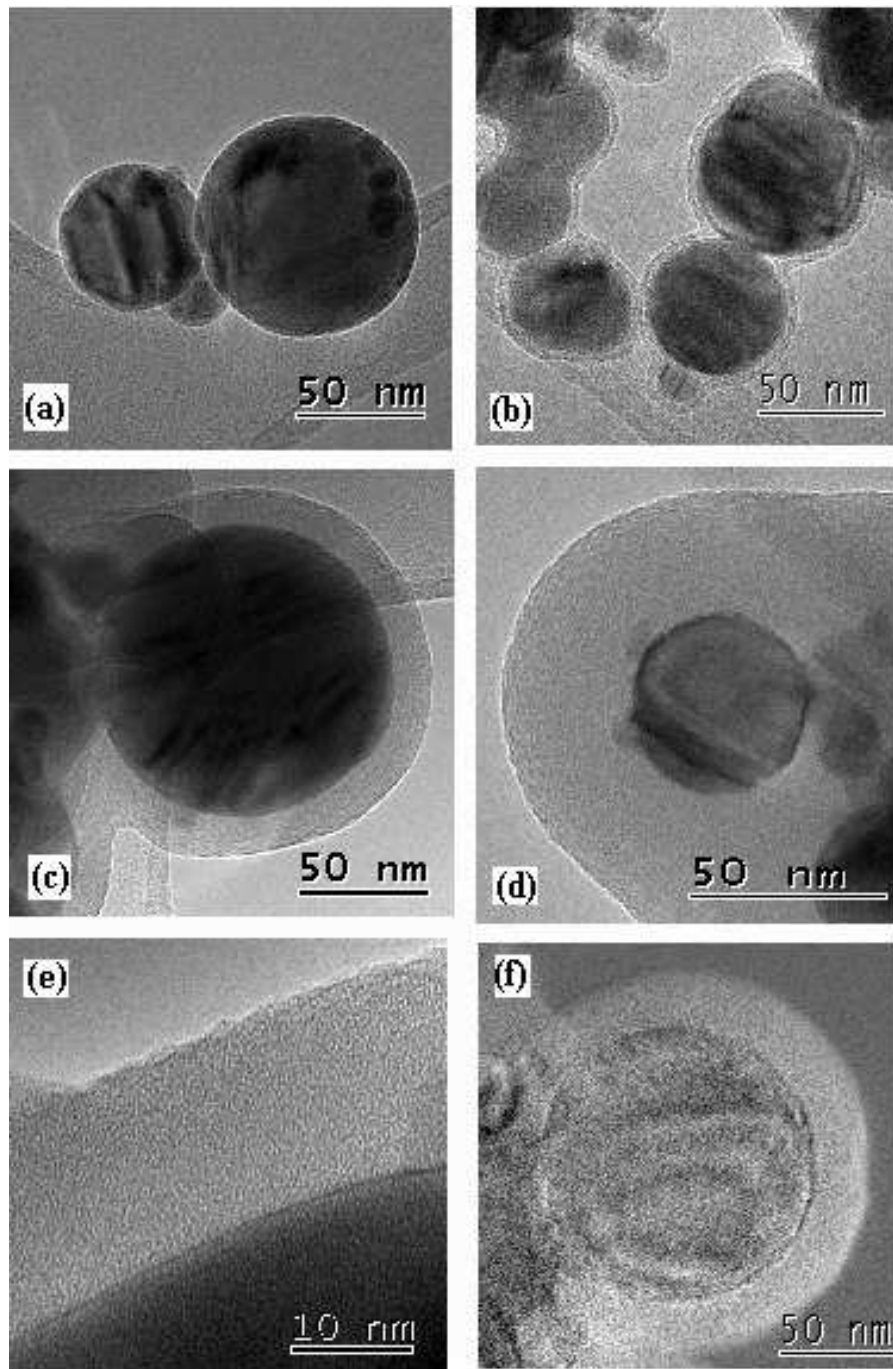


Fig. 4.15 – (a-d) Quelques micrographies (MET) du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  correspondant respectivement aux échantillons (1-2-4-5, tableau 4.1). (e) Image en haute résolution de la couche de silice (échantillon 4), épaisseur d'enrobage  $\approx 15$  nm. (f) Image EFTEM enregistrée pour l'échantillon 4 après filtrage en énergie en sélectionnant le silicium (seuil K) [Amm07].

### 4.3.3 Propriétés magnétiques des nanocomposites $FeNi@SiO_2$

Dans cette section, les propriétés magnétiques des nanocomposites sont caractérisées afin de mettre en évidence l'influence de la présence de la silice

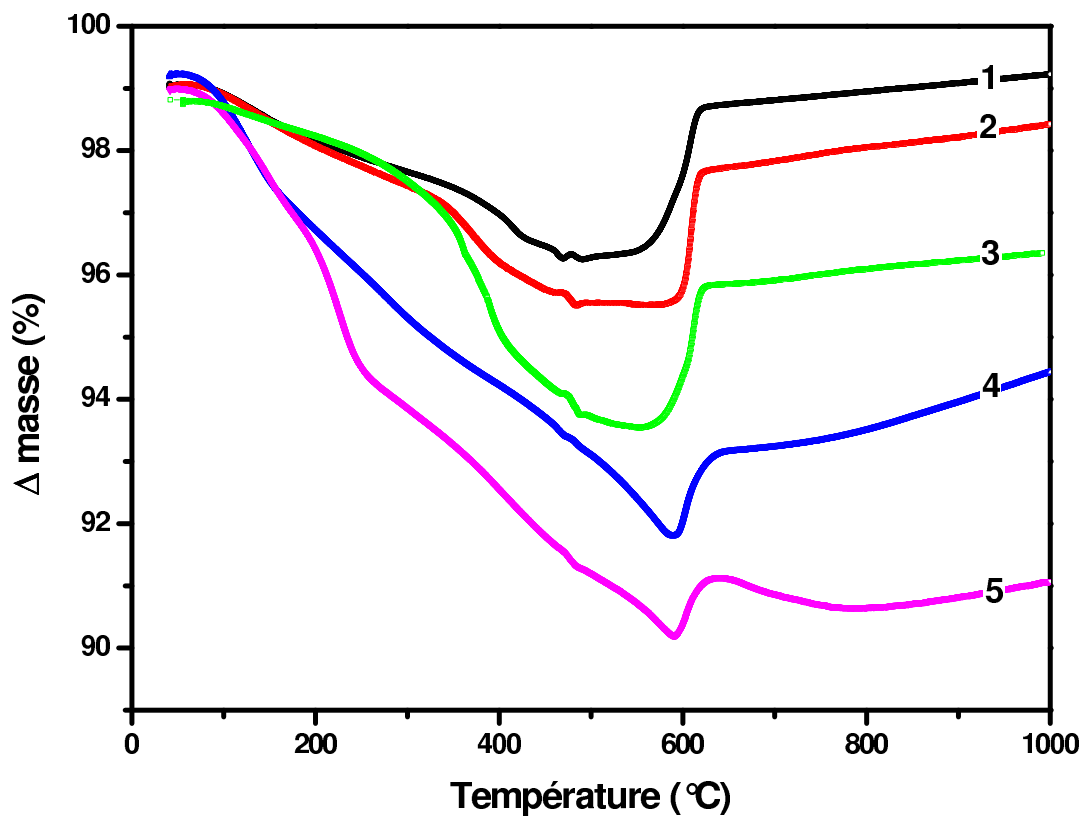


Fig. 4.16 – Courbes d'analyse thermogravimétrique relevées pour les différents échantillons (1-5, tableau 4.1) du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  sous champ transversal et atmosphère contrôlée (Argon) [Amm07].

#### 4.3.3.1 Détection des Points de Curie des nanocomposites

Les mesures thermogravimétriques réalisées sous gradient de champ nous ont permis de détecter le point de Curie pour les différents nanocomposites élaborés. Toutes les mesures ont été faites sous atmosphère neutre (Argon) afin d'inhiber l'oxydation du métal. La figure 4.16 illustre les résultats. Jusqu'à  $600^{\circ}C$ , on observe une chute de la masse relative liée à la déshydratation de la couche de silice pour les échantillons enrobés (2 à 5). Elle dépend essentiellement de la quantité de silice dans les échantillons et démarre à 3 % (éch. 2) pour atteindre la valeur de 8 % (éch. 4-5), typique d'une silice parfaitement synthétisée [Eks01]. Pour l'échantillon (1) la chute de masse est due à la désorption chimique<sup>26</sup> des particules  $FeNi$  (de l'ordre de 2 %).

Les courbes thermogravimétriques montrent toutes le coude de la transition ferro-magnétique-paramagnétique de la poudre de  $FeNi$  à la température de Curie  $T_C$ . Les sauts de masse sont de moins en moins prononcés (de 2 % jusqu'à 0.5 %) à mesure que le rapport massique entre la silice et le Fer-nickel augmente. Les nanocomposites (2-5) présentent une transition plus étalée par rapport à la poudre brute de  $FeNi$  (échan. 1). Ceci est probablement dû à la pente de la ligne de base instrumentale. Une correction permettra de redresser les coudes. D'un autre côté cet étalement rend difficile l'extraction de

<sup>26</sup>Désorption des hydrocarbures liés aux particules  $FeNi$  lors de l'oxydation douce pendant la synthèse.

$T_C$ . Elle est maintenue approximativement à une valeur de  $T_C \approx 605^\circ\text{C}$  et reste conforme à la littérature pour cette composition de  $FeNi$  [Boz51]. Ce résultat permet de conclure sur l'intégrité du cœur  $FeNi$  qui, vraisemblablement, n'a pas été affectée chimiquement par le procédé sol-gel de polymérisation.

#### 4.3.3.2 Courbes d'aimantation et champ coercitif des nanocomposites $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$

Une analyse comparative des courbes d'aimantation des nanocomposites élaborés<sup>27</sup> a été réalisée par magnétométrie. Les mesures ont été enregistrées à température ambiante ( $\approx 300$  K) et à 77 K. La figure 4.17 illustre les résultats. Les grandeurs magnétiques macroscopiques extraites des cycles sont reportées dans le tableau 4.5. Pour une même température de mesure, les courbes d'aimantation des échantillons enrobés (2-5) saturent plus difficilement que la poudre brute de  $FeNi$ . Tout se passe comme si une portion volumique des échantillons enrobés voyait son aimantation continuer à augmenter jusqu'à un champ appliqué de  $\approx 200$  kA/m pour atteindre finalement la saturation. En effet, Les interactions dipolaires inter-particules sont, dans le cas des poudres enrobées, contrôlées par les distances inter-grains et donc par l'épaisseur de la couche de silice. Cette dernière « isole » les particules d'un point de vue magnétique et empêche la formation de chaînes observées par microscopie [Soc03]. On se rapproche ainsi du comportement de particules isolées. Cela durcit légèrement le matériau et le rend plus difficilement polarisable [Iij05] [Sal06].

Pour tous les nanocomposites, les valeurs de l'aimantation spécifique à saturation ( $\sigma_s$  ( $Am^2kg^{-1}$ )) ne changent pas de façon significative entre l'ambiante et 77 K, car  $T_{amb}/T_C \approx 0.3$ . L'effet de l'enrobage a été aussi examinée dans l'évolution de  $\sigma_s$  en fonction de l'épaisseur de la couche de silice<sup>28</sup>. Il est montré clairement une diminution de l'aimantation à saturation avec l'augmentation de l'épaisseur enrobant les particules, ou en d'autre terme du volume non-magnétique dans les nanocomposites. Si l'intégrité du cœur métallique est assurée, ces observations mettent en évidence le comportement diamagnétique de la silice et donc une contribution négligeable dans l'aimantation globale des nanocomposites<sup>29</sup> (cf. tab. 4.5).

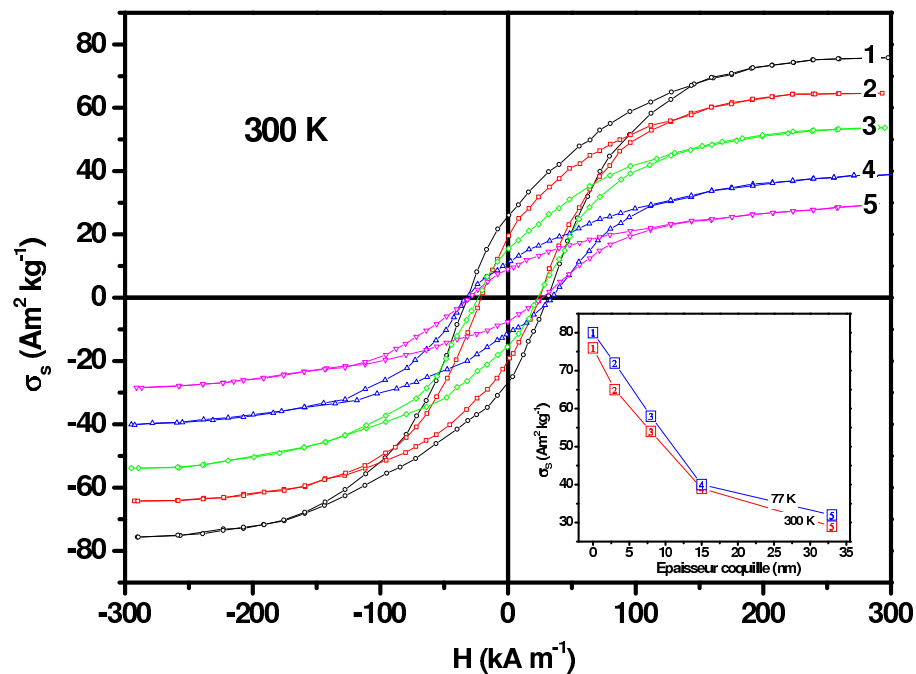
La dépendance du champ coercitif, relevé sur les courbes d'aimantation quasi-statiques, avec l'épaisseur de la couche de silice est illustrée sur la figure 4.17-b. L'évolution est remarquablement non-monotone et quasi-similaire à l'ambiante et à basse température. En effet, pour les faibles épaisseurs (jusqu'à 15 nm) une chute sensible du coercitif est observée suivie par une nette augmentation pour les couches épaisses. La valeur du champ coercitif finit par rejoindre quasiment celle de la poudre brute de  $FeNi$  ( $\approx 33$  kA/m). Ce comportement est dû probablement à une compétition entre un effet magnétostatique du aux interactions dipolaires entre particules et un effet purement magnéto-élastique. Dans le premier, les interactions sont diminuées d'autant plus que les distances inter-particules augmentent, ce qui fait diminuer aussi le champ coercitif. Alors que dans le deuxième, c'est exactement le contraire qui se déroule. La spectroscopie infra-rouge a

<sup>27</sup>Pour le moment sous forme de poudre avant l'étape de compactage.

<sup>28</sup>Les épaisseurs reportées sur cette courbe ont été déterminées par microscopie (voir section suivante).

<sup>29</sup>L'aimantation à saturation, mesurée par le *VSM*, pour une poudre de silice synthétisée dans les mêmes conditions que les nanocomposites reste inférieur à  $1 Am^2kg^{-1}$ .

(a)



(b)

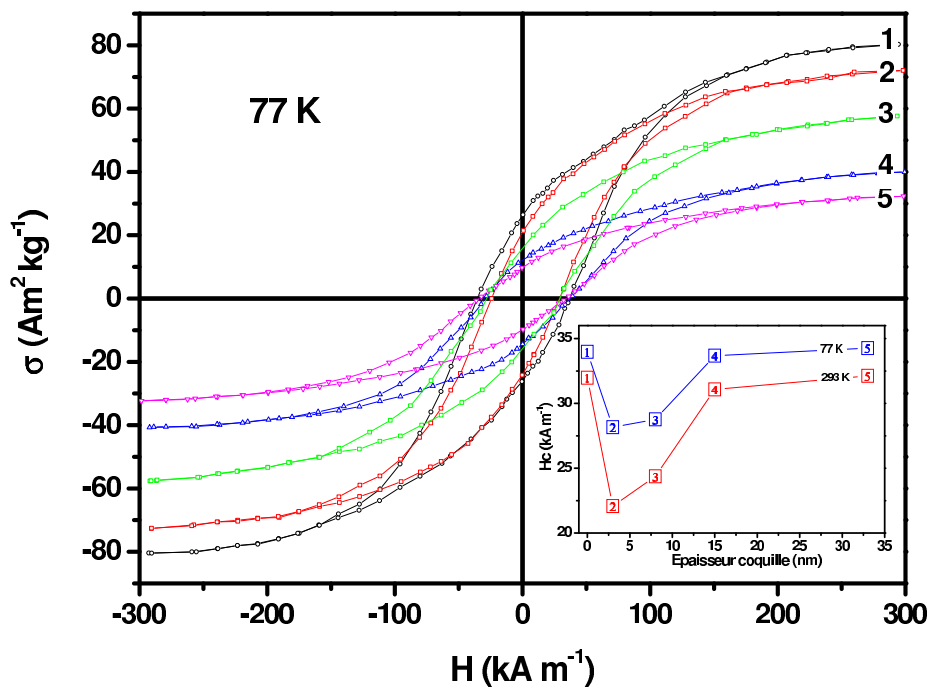


Fig. 4.17 – Courbes d'aimantation du nanocomposite  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70}@SiO_2$  correspondant aux échantillons (1-5, tableau 4.1) enregistrées par magnétométrie à 300 K (a) et à 77 K (b) [Amm07].

	$\sigma_s(\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$		$\sigma_r/\sigma_s$		$H_c(\text{kA m}^{-1})$		$T_c \text{ } ^\circ\text{C}$
	77K	300K	77K	300K	77K	300K	
Échantillon 1	80	76	0.32	0.34	33.9	31.8	598
Échantillon 2	72	65	0.30	0.30	28.2	22.1	608
Échantillon 3	58	54	0.26	0.28	28.8	24.4	607
Échantillon 4	40	39	0.27	0.28	33.8	31.1	607
Échantillon 5	32	29	0.28	0.31	34.3	32.2	607

TAB. 4.2 – Propriétés magnétiques macroscopiques des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$  à l'ambiante et à 77K.  $\sigma_s$  correspond à l'aimantation à saturation,  $\sigma_r$  à l'aimantation rémanente et  $H_c$  au champ coercitif. Les températures de Curie  $T_c$  sont aussi reportées [Amm07].

démonstré l'existence d'un certain stress mécanique à la surface des particules  $FeNi$ . Ces contraintes deviennent de plus en plus prépondérantes à mesure que l'épaisseur augmente et contribuent à augmenter la coercitivité. Autour d'une épaisseur de 15 nm, ces deux effets se compensent et on retrouve un champ coercitif très proche de celui de la poudre  $FeNi$  de départ. Ceci peut être dû au hasard et demande une étude plus fine et reproductible des champs coercitifs de composites dont l'épaisseur de silice avoisine 15 nm.

#### 4.3.3.3 Épaisseur de silice et réponse magnétique

Comme on l'a signalé au début de ce chapitre, le contrôle de l'épaisseur de la couche d'enrobage est important dans la mesure où celle-ci va moduler les propriétés magnétiques et électriques du méta-matériau. Dans le cas des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$ , il faut trouver une approche simple et directe qui permet de corrélérer l'épaisseur de la couche de silice avec la réponse magnétique. Tout d'abord, l'analyse microstructurale à haute résolution (*HRMET*, type fig. 4.15-e) permet de déterminer pour chaque volume de précurseur, une moyenne  $e_{MET}$  de l'épaisseur de silice synthétisée. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.3.

Par ailleurs, les épaisseurs d'enrobage ont été déduites en utilisant les aimantations spécifiques à saturation des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$ . Partant du fait que la silice ne contribue pas à l'aimantation dans les échantillons et de l'hypothèse que l'on a récupéré toutes les particules magnétiques après synthèse<sup>30</sup>, les moments spécifiques mesurés ( $\sigma_s \cdot \text{masse}$ , en  $\text{Am}^2$ ) restent approximativement les mêmes. Le volume de  $SiO_2$  synthétisée peut être estimé à

<sup>30</sup>Certes l'étape de séchage sous vide peut être une source de pertes de particules magnétiques mais en plaçant un aimant sous le ballon, contenant la solution colloïdale, on peut parfaitement les minimiser. Dans tous les cas, elles seront négligées dans notre calcul approché.

	<b>t(nm)(±2 nm)</b>	
	<b>e<sub>MET</sub></b>	<b>e<sub>MAG</sub></b>
<b>Échantillon 1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Échantillon 2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Échantillon 3</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>Échantillon 4</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
<b>Échantillon 5</b>	<b>33</b>	<b>24</b>

TAB. 4.3 – Épaisseur de la couche de silice estimée par METHR ( $e_{\text{MET}}$ ) et par mesures magnétiques ( $e_{\text{MAG}}$ ) dans les nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}-SiO_2$  [Amm07].

$$V_{SiO_2} = \frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} = \frac{m_e}{\rho_{SiO_2}} \left( 1 - \frac{\sigma_{se}}{\sigma_{s0}} \right) \quad (4.1)$$

où  $m$  et  $V$  correspondent respectivement au volume et à la masse ;  $m_e$  à la masse totale de l'échantillon enrobé.  $\sigma_{se}$  et  $\sigma_{s0}$  représentent respectivement l'aimantation spécifique à saturation de la poudre nanocomposite  $FeNi@SiO_2$  et brute  $FeNi$ .  $\rho_{SiO_2}$  étant la masse volumique de la silice estimée expérimentalement à  $2270 \text{ kg m}^{-3}$ , le volume total de la structure cœur-coquille peut être écrit sous la forme

$$V_{FeNi@SiO_2} = V_{SiO_2} + V_{FeNi} = \frac{\pi}{6} (D + 2.e_{MAG})^3 \quad (4.2)$$

où  $e_{MAG}$  représente l'épaisseur nécessaire pour faire croître le diamètre de la structure cœur-coquille d'un diamètre  $D$  à un diamètre  $D + 2.e_{MAG}$ . Le volume effectif de  $FeNi$  dans le nanocomposite correspond à  $V_{FeNi} = \rho_{FeNi}/m_{FeNi}$  avec  $m_{FeNi} = m_e - \rho_{SiO_2} V_{SiO_2}$  et  $\rho_{FeNi} = 8450 \text{ kg m}^{-3}$  [Boz51]. En supposant que la distribution de taille de grains est monodisperse, centrée autour de la taille moyenne des particules ( $D \approx 50 \text{ nm}$ ), on peut extraire l'épaisseur d'enrobage à partir de la relation 4.2

$$e_{MAG} = D/2 \left[ \sqrt[3]{\left( \frac{V_{SiO_2} \rho_{FeNi}}{m_{FeNi}} + 1 \right)} - 1 \right] \quad (4.3)$$

en utilisant l'équation 4.1, on déduit la relation suivante

$$e_{MAG} = D/2 \left[ \sqrt[3]{\left( \frac{\rho_{FeNi}}{\rho_{SiO_2}} \left( \frac{\sigma_{s0}}{\sigma_{se}} - 1 \right) + 1 \right)} - 1 \right] \quad (4.4)$$

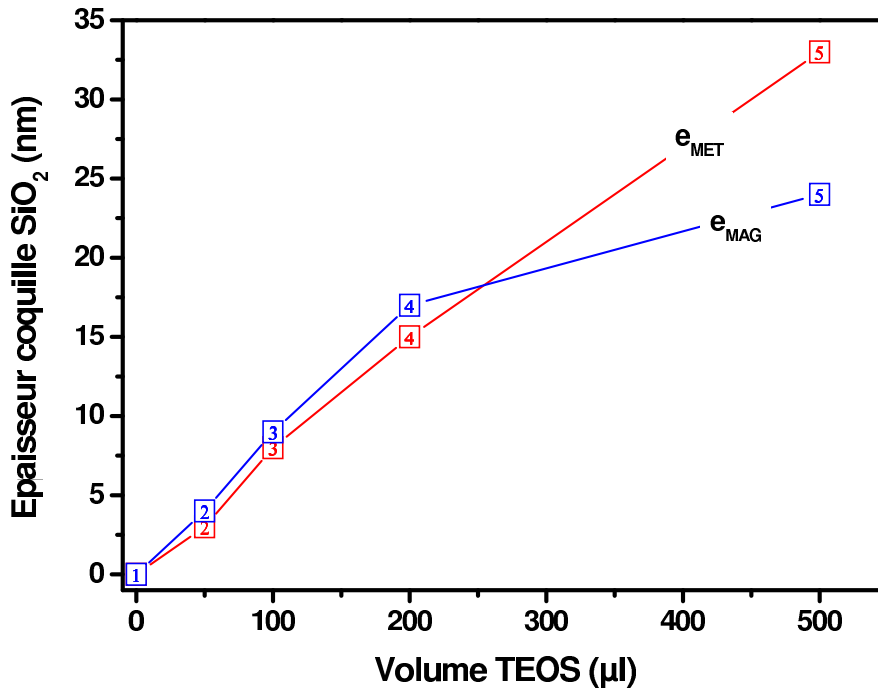


Fig. 4.18 – Évolution de l'épaisseur de la couche de silice en fonction du volume du précurseur utilisé pour la synthèse des nanocomposites  $Fe_{30}Ni_{70}@SiO_2$  ; (1-5, tableau 4.1) [Amm07].

Les aimantations spécifiques à saturation des différents nanocomposites élaborés (tab. 4.5) permettent de tracer l'évolution de l'épaisseur  $e_{MAG}$  en fonction du volume du précurseur de la silice (fig. 4.18). Les résultats sont aussi comparés aux épaisseurs déduites par microscopie. Jusqu'à  $\approx 20$  nm, les mesures magnétiques donnent une estimation quantitative de l'épaisseur exploitable puisque l'écart avec la microscopie est au plus de 2 nm (cf. tab. 4.3). Au delà de 20 nm,  $e_{MAG}$  s'écarte de l'épaisseur  $e_{MET}$  qui garde une dépendance linéaire avec le volume de *TEOS*. Par la relation 4.2, notre approche théorique montre que si tout le *TEOS* est totalement polymérisé, on n'a une relation linéaire de l'épaisseur de la silice en fonction de  $V_{TEOS}$  que dans le cas où  $e \ll D$ . Ce qui veut dire que  $e_{MET}$  estimée n'est pas significative statistiquement. Par ailleurs, le comportement de  $e_{MAG}$  pour les volumes importants de *TEOS* peut être attribué à la synthèse de particules de silice libres après l'ajout d'un volume important de précurseur ( $> 200 \mu l$ ) [Kob06]. Lors de l'étape de centrifugation<sup>31</sup>, la silice synthétisée en excès est perdue et on se retrouve donc avec un volume, déterminée par les mesures magnétiques, sous-estimé. En conclusion, l'épaisseur  $e_{MAG}$  n'est plus une estimation fiable pour les couches d'enrobage épaisses ( $e > 20$  nm).

<sup>31</sup>Dans l'étape de centrifugation et rinçage, les particules de silice qui ont une densité beaucoup plus faible que les structures cœur-coquille  $FeNi@SiO_2$  restent en suspension et sont éliminées avec le solvant.



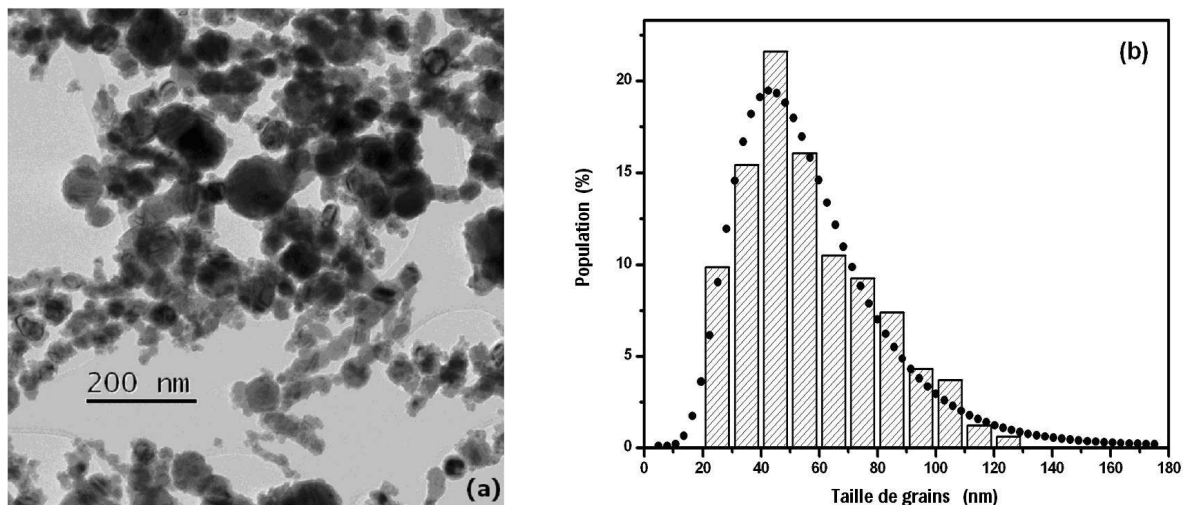


Fig. 4.19 – (a) Micrographie de groupe de particules de cobalt élaborés par évaporation-condensation. (b) Histogramme de distribution de taille de grains de Co, l'ajustement est calculé à l'aide d'une loi lognormale, écart-type = 23 nm.

## 4.4 Synthèse de la structure « coeur-coquille » $Co@SiO_2$

### 4.4.1 Protocole de synthèse du nanocomposite

Une poudre métallique nanométrique de cobalt a été élaborée par fusion en milieu cryogénique. Les conditions de synthèse sont similaires à celles de la poudre  $FeNi$ . La structure cristallographique obtenue est de type Cubique-Faces-Centrées ( $CFC$ ) alors que celle attendue est plutôt hexagonale à température ambiante. En effet, en-dessous d'une certaine taille critique la structure  $CFC$  est conservée [Zho90] [Bön03]. La microscopie  $MET$  fournit une taille moyenne des grains de  $D \approx 51$  nm et les analyses en haute résolution ont révélées une couche d'oxyde très dispersée en épaisseur  $\approx 4$  nm. La présence excessive d'oxyde est due d'un côté à l'étape de passivation des particules<sup>32</sup> mais aussi à une oxydation naturelle des particules que l'on observe moins sur les particules  $FeNi$ . En effet, le  $FeNi$  est inoxydable alors que les métaux purs s'oxyde plus facilement car la diffusion de l'oxygène est bloqué par l'élément d'alliage qui agit comme un défaut. Une analyse par diffraction des rayons X a révélé que cet oxyde est constitué essentiellement du spinelle  $Co_3O_4$  [Amm08b]. La morphologie des particules est grossièrement sphériques comme on peut le constater sur la figure 4.19. La disposition des grains sous forme de chaînes est aussi observée.

Un enrobage directe par la technique *Stöber* modifiée a été aussi essayé sur les nanoparticules de cobalt. Il s'est avéré que dans les conditions de synthèse utilisées pour les particules de  $FeNi$ , le greffage de la silice n'a pas du tout réussi. Après analyses aux infra-rouges de l'échantillon élaboré, il n'y avait aucune trace de la présence de molécules caractéristiques de la silice. Ceci s'explique par l'évacuation totale du polymère synthétisé lors de l'étape de rinçage. Par conséquent, les conditions acido-basiques de synthèse ne

<sup>32</sup>Similaire qu'avec la poudre de  $FeNi$ .



sont pas compatibles avec la charge électrique de l'oxyde opposée à celle de la silice. Ceci n'est pas favorable à un greffage électrostatique de la silice sur les nanoparticules de cobalt. Afin de palier à ce problème, on peut suggérer une synthèse en milieu acide. Néanmoins, il y a deux inconvénients. D'un côté la charge de la silice en milieu acide n'est aussi importante qu'en milieu basique (fig. 4.8). D'un autre côté, comme cela été introduit au début de ce chapitre (section 4.2.1), la polymérisation en milieu acide donne naissance à une gélification de particules de silice ultra-fines ( $< 5$  nm) et donc à une structure moins compacte qu'à  $pH > 7$  (fig. 4.4). Une structure cœur-coquille ( $Co@SiO_2$ ) présentant une couche de silice très poreuse dégraderait considérablement les propriétés magnétiques du nanocomposite final.

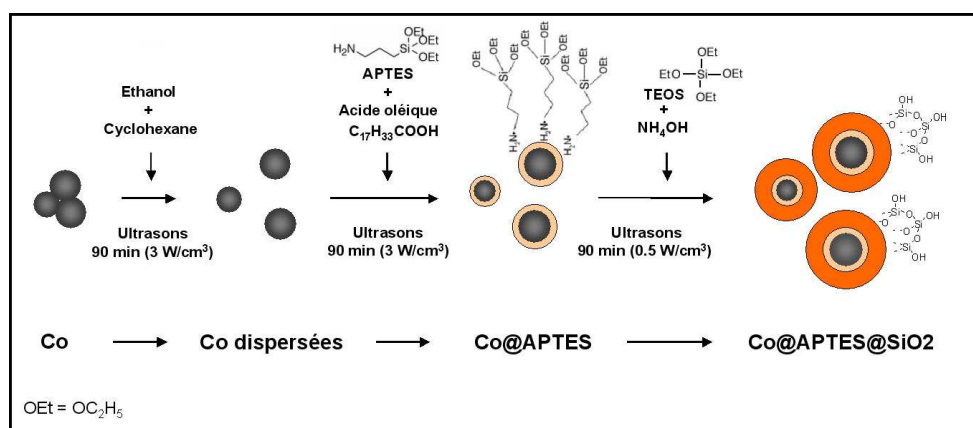


Fig. 4.20 – Protocole de synthèse des structures « cœur-coquille »  $Co@SiO_2$  [Amm08b].

Par conséquent, l'idée était de trouver une procédure d'accrochage de la silice, autre que par l'affinité électrostatique, en opérant toujours dans les mêmes conditions acido-basiques ( $pH \approx 10$ ). On a fait donc appel à une technique utilisant un précurseur de silice qui permet dans un premier temps de faire croître les premières couches de polymère avant de démarrer notre protocole classique de *Stöber* [Kob03]. Ce précurseur doit présenter deux propriétés essentielles qui se résument dans sa capacité de créer des liaisons chimiques avec le métal (ou/et ses oxydes) et d'amorcer la synthèse du polymère une fois le greffage réussi. On utilise généralement un dérivé du *TEOS*, le (*3-AminoPropyl*) *TriEthoxySilane* (*APTES*). Il présente une fonction *amine* ( $NH_2$ ) lié à l'atome de silicium, qui par substitution nucléophile va se fixer au métal. D'un autre côté, les trois autres radicaux monovalents *OEthyle* ( $OC_2H_5$ ) du silicium vont assurer le début de la polymérisation de la silice selon la procédure sol-gel [Vad05] [Mat07]. Ce pré-traitement de la surface du métal crée une pseudo-couche de silice ne dépassant pas généralement les 5 nm. D'autres techniques sont aussi possibles utilisant par exemple les micelles inverses garantissant la stabilité d'une charge positive à la surface du métal [Hae07].

Pour les différents étapes d'enrobage des particules de cobalt, le protocole est reporté sur la figure 4.20. Mise à part l'étape de pré-fonctionnalisation de la surface par l'*APTES*, le protocole est marqué par deux modifications par rapport à celui des composites  $FeNi@SiO_2$ . Le solvant utilisé est un mélange d'éthanol et de *cyclohexane*, pour plus

	TEOS ( $\mu\text{l}$ )	APTES ( $\mu\text{l}$ )	Acide Oléique ( $\mu\text{l}$ )	NH <sub>4</sub> OH (ml)	T <sub>ox</sub> (°C)
Échantillon 1	0	0	0	0	180
Échantillon 2	100	15	11	0.7	240
Échantillon 3	200	15	11	1.4	340
Échantillon 4	300	15	11	2.1	610
Échantillon 5	400	15	11	2.8	> 800

TAB. 4.4 – Conditions expérimentales pour les différentes solutions colloïdales de nanocomposites  $Co-SiO_2$  [Amm08b].

de viscosité dans la solution colloïdale et donc un maintien efficace des particules en suspension. L'ajout d'un surfactant<sup>33</sup> (acide oléique  $C_{17}H_{33}COOH$ ) permet d'abaisser les tensions interfaciales afin de stabiliser les particules [Mat07].

Les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau 4.4. Les volumes du précurseur *APTES* et de l'acide oléique utilisés correspondent à ceux reportés dans la littérature [Vad05]. Typiquement, 50 ml de solvant ont été utilisés pour la dispersion des particules de cobalt sous agitation ultrasonique  $3Wcm^{-3}$ . La suite du protocole de synthèse est identique à celle du nanocomposite  $FeNi@SiO_2$ . Quatre compositions de composite  $Co@SiO_2$  ont été élaborés (échan. 2-5).

#### 4.4.2 Techniques spécifiques de caractérisation de la couche de silice

Les techniques de caractérisation de la silice synthétisée sont identiques à celles utilisées pour les nanocomposites  $FeNi@SiO_2$ . Pour l'analyse aux infra-rouges, les pics de vibrations des différentes liaisons de  $SiO_2$  sont beaucoup plus prononcés que dans le cas des  $FeNi@SiO_2$ . le caractère quantitatif de la spectroscopie infra-rouges laisse présumer la présence d'un enrobage de silice beaucoup plus épais et surtout nettement dépendant du volume du précurseur utilisé. L'analyse *EDX* confirme aussi la présence de la silice par la localisation des seuils du silicium mais aussi une augmentation de la réponse des seuils de l'oxygène par rapport à la poudre de cobalt brute (voir fig. 4.21).

##### 4.4.2.1 Analyses par Microscopie Électronique en Transmission *MET* à Balayage *MEB*

Les deux techniques précédentes ont permis la mise en évidence de la synthèse de la silice. Les analyses structurales par microscopie permettent de voir la morphologie du polymère synthétisé. La structure cœur-coquille est confirmée (fig 4.22). En passant de l'échantillon (1) à (5), l'épaisseur de l'enrobage augmente en fonction du volume du *TEOS* en restant homogène. Par contre la qualité d'enrobage semble être meilleure pour les couches épaisses. En effet, la couche est remarquablement uniforme pour les

<sup>33</sup>ou émulsifiant, substances amphiphiles (Se dit d'une entité moléculaire qui présente une double affinité, à la fois hydrophile et hydrophobe) composées schématiquement de deux parties de polarité différentes, se placent spontanément à l'interface selon l'affinité que chaque partie a pour l'une ou l'autre phase.

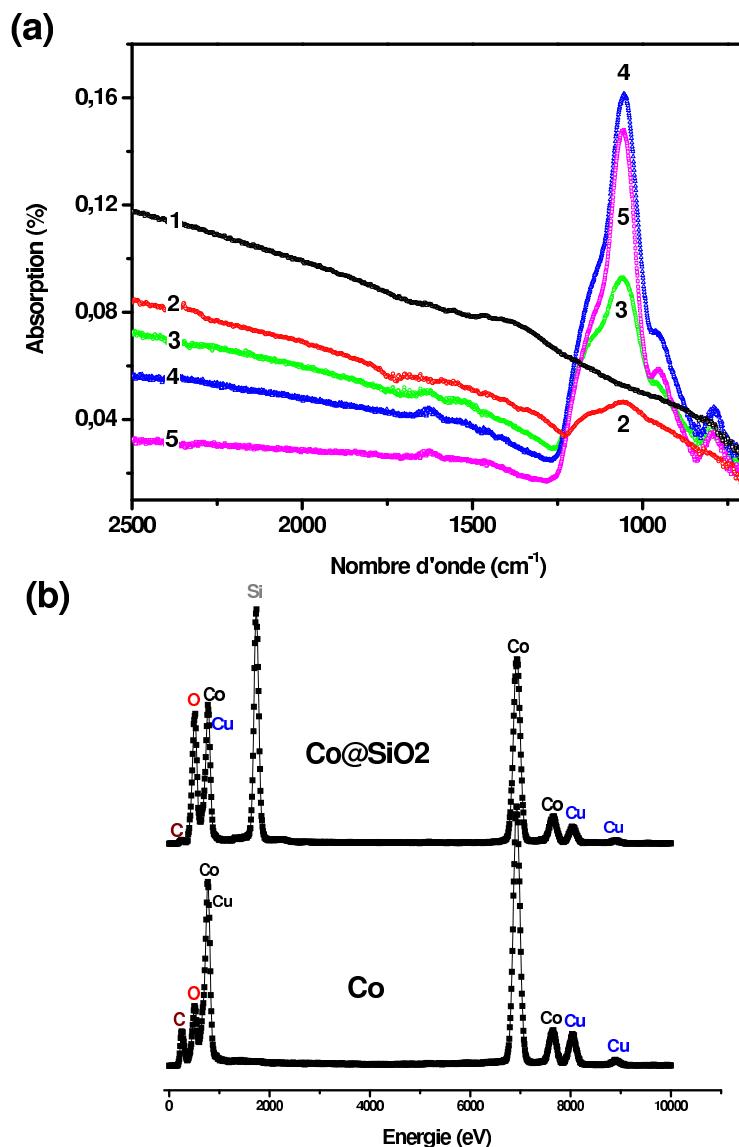


Fig. 4.21 – (a) Spectres infra-rouges des nanocomposites  $CoSiO_2$  (échantillons 1-5, tab. 4.4). Un décalage de la ligne de base fait que le pic de l'échantillon (4) est au dessus de celui de (5). (b) Analyses par énergie dispersive des rayons X (EDX) correspondent à l'échantillon (1) et (4) [Amm08b].

échantillons (4-5) (fig 4.22-c-d). Ceci indique que les premières étapes de polymérisation sont marquées par la présence du surfactant et que le greffage de l'*APTES* sur le métal ne se fait pas d'une façon homogène. À volume inférieur de *TEOS*, l'épaisseur silice obtenue pour le nanocomposite  $Co@SiO_2$  (3) ( $\approx 44$  nm pour  $V_{TEOS} = 300 \mu l$ ) est beaucoup plus importante que pour le composite  $FeNi@SiO_2$  (33 nm pour  $V_{TEOS} = 500 \mu l$ ). L'étape de pré-traitement de la surface des particules de cobalt améliore considérablement le rendement de l'enrobage. Néanmoins, elle laisse un doute sur la robustesse des premières couches greffées.

Une épaisseur de 44 nm (ou de 80 nm pour l'échantillon 5) donne une structure cœur-

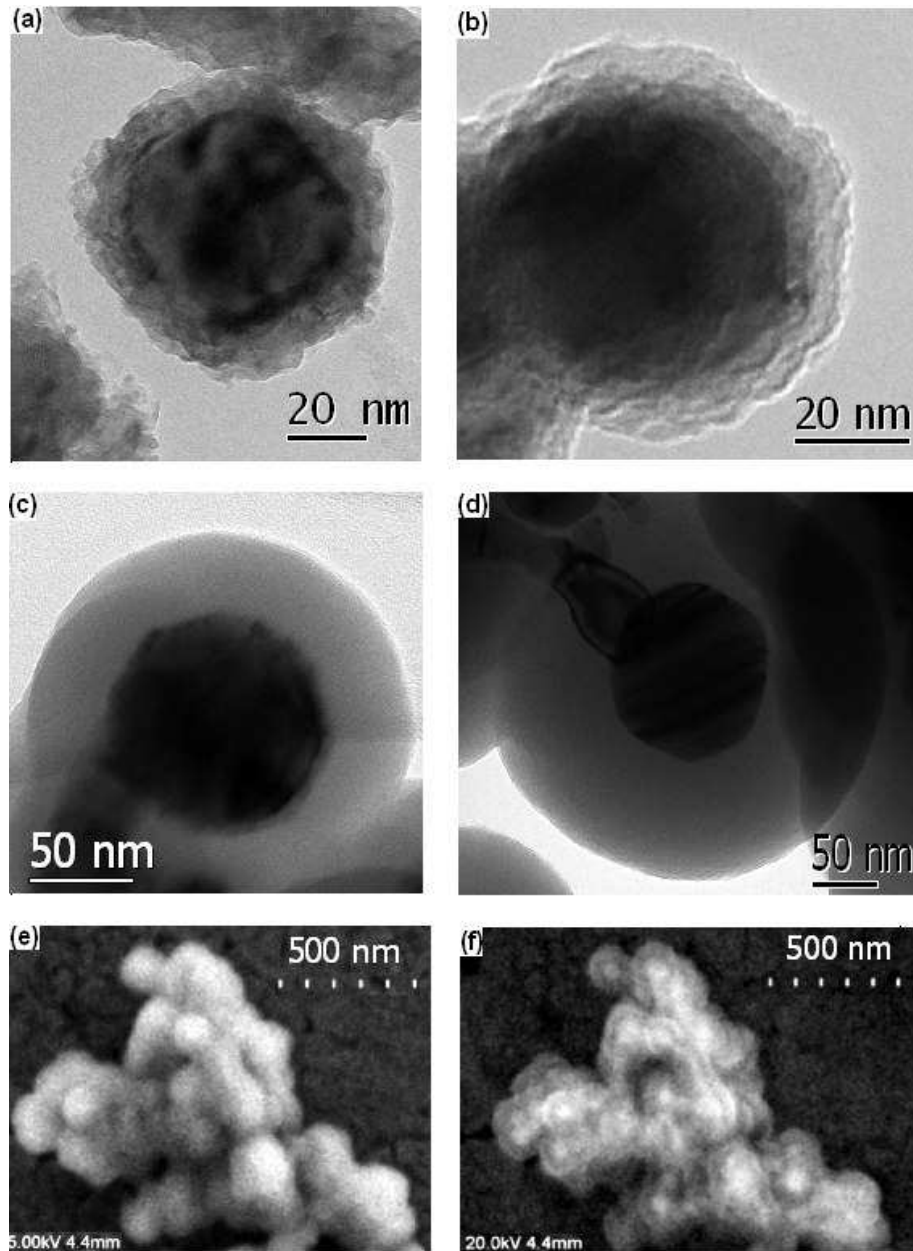


Fig. 4.22 – (a-d) Images de microscopie MET des nanocomposites  $CoSiO_2$  correspondant aux échantillons 2-5 (tab. 4.4). (e-f) Micrographies MEB d'une assemblée de nanoparticules  $CoSiO_2$  (échantillon 4) acquises sous une tension accélératrice respectivement de 5 et 20 kV [Amm08b].

coquille qui dépasse 150 nm ce qui rend difficile l'analyse par Microscopie en transmission à cause de l'agglomération des nanocomposites. Pour imager l'amas de particules (fig 4.22), nous avons donc utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Avec une tension accélératrice de 5 kV, on a une image classique de MEB sur laquelle on constate l'uniformité de la surface de silice. Avec une tension accélératrice de 20 kV, on voit apparaître le cœur du métal des particules au travers de la silice, l'épaisseur de la couche

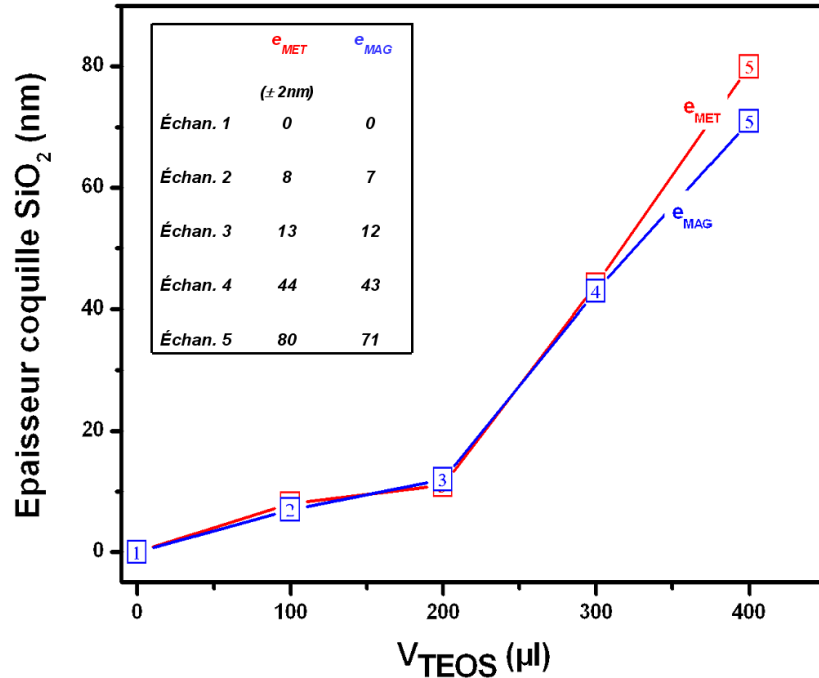


Fig. 4.23 – Épaisseurs d'enrobage des nanocomposites  $CoSiO_2$  (échantillons 1-5, tab.4.4), déterminées par la microscopie ( $e_{MET}$ ) et par des mesures magnétiques ( $e_{MAG}$ ) [Amm08b].

semble uniforme et les particules sont isolées individuellement (fig 4.22-e-f).

Les épaisseurs d'enrobage ont été déterminées par microscopie *MET* et par les mesures magnétiques comme cela a été expliqué dans la section précédente. L'évolution de l'épaisseur en fonction du volume de *TEOS* n'est pas linéaire et la corrélation avec les épaisseurs magnétiques reste cohérente jusqu'à 44 nm. Au delà et pour les mêmes raisons évoquées pour les composites  $FeNi@SiO_2$ ,  $e_{MAG}$  n'est plus une estimation fiable même si l'écart avec  $e_{MET}$  reste faible (fig 4.23).

#### 4.4.3 Propriétés magnétiques des nanocomposites $Co@SiO_2$

##### 4.4.3.1 Analyses thermogravimétriques et points de Curie

Afin de mettre en valeur la qualité de l'enrobage pour les nanocomposites  $Co@SiO_2$ , des analyses des thermogravimétriques différentielles (*ATD*<sup>34</sup>) ont été opérées sous air. Elles révèlent un décalage de la température de début d'oxydation en passant de la poudre brute à celle enrobée (cf. tab 4.4). L'oxydation est quasiment inhibée pour une couche de

<sup>34</sup>L'appareil d'analyse thermogravimétrique différentielle enregistre les variations de flux de chaleur de l'échantillon dans un environnement thermiquement contrôlé, sous atmosphère inerte (argon) ou tout simplement sous air. Les températures et les enthalpies sont calibrées à partir d'un échantillon étalon de température de fusion connue.

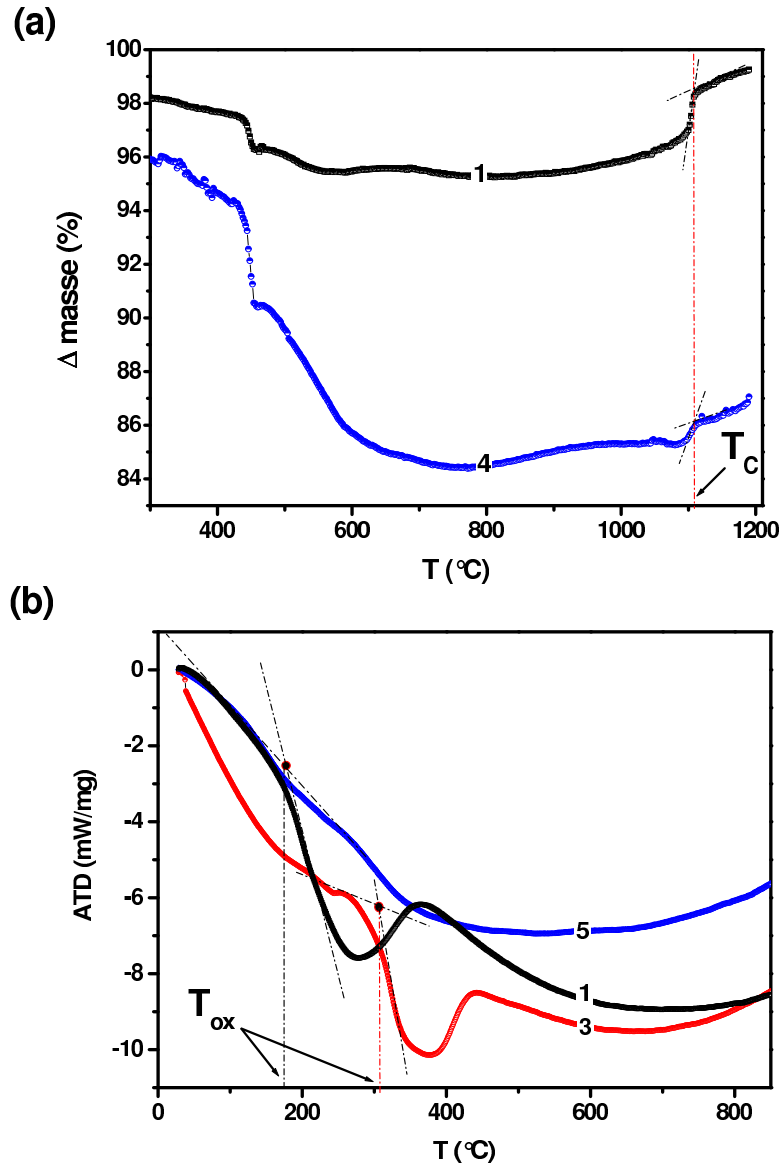


Fig. 4.24 – (a) Analyses thermogravimétriques sous champ magnétique transversal des nanocomposites  $CoSiO_2$  (échantillons 1 et 4, tab. 4.4) réalisées sous atmosphère inerte (argon). (b) Analyses thermogravimétriques différentielles des nanocomposites  $CoSiO_2$  (échantillons 1-3-5) réalisées sous air [Amm08b].

silice de  $\approx 80$  nm (échantillon 5). Ceci est la preuve de la très bonne qualité de la couche de silice. Les analyses thermogravimétriques faites sous champ transversal nous ont permis de détecter la transition paramagnétique  $\Rightarrow$  ferromagnétique vers  $\approx 1110$  °C (fig 4.24-a). Les pertes de masse sont relatives à la désorption de la silice, évoquée aussi pour les nanocomposites  $FeNi@SiO_2$ .  $T_C$  garde une valeur identique entre l'échantillon enrobé (échan. 4) et la poudre brute (échan. 1). Ces observations prouvent que les propriétés magnétiques intrinsèques du cœur des nanocomposites ne sont pas affectées par le traitement chimique subi lors de la synthèse.

	$\sigma_s(\text{Am}^2\text{kg}^{-1})$		$H_c(\text{kA m}^{-1})$		$\sigma_r/\sigma_s$
	77K	300K	77K	300K	
Échantillon 1	94	105	80.2	54	0.28
Échantillon 2	77	85	93	53	0.29
Échantillon 3	66	67	95.9	53.6	0.31
Échantillon 4	38	40	88.2	54	0.3
Échantillon 5	26	29	88.1	53.4	0.31

TAB. 4.5 – Propriétés magnétiques macroscopiques des nanocomposites  $Co-SiO_2$  à l’ambiante et à 77K.  $\sigma_s$  correspond à l’aimantation à saturation (déterminée par extrapolation),  $\sigma_r$  à l’aimantation rémanente,  $H_c$  au champ coercitif [Amm08b].

#### 4.4.3.2 Aimantation et champ coercitif à l’ambiante et à basse température

Les propriétés magnétiques macroscopiques des nanocomposites  $Co@SiO_2$  ont été caractérisées par magnétométrie à température ambiante et à 77K (fig. 4.25). Pour une même température de mesure, l’aimantation à saturation ( $\sigma_s$ ) décroît en augmentant l’épaisseur d’enrobage, ce qui apparaît cohérent avec la nature diamagnétique du polymère synthétisé. Par contre, en passant de 300 à 77 K,  $\sigma_s$  subit une diminution pour la poudre brute de cobalt et les nanocomposites  $Co@SiO_2$  à faible épaisseur d’enrobage (fig 4.25). Cette observation permet de mettre en évidence un couplage d’échange à priori Ferromagnétique-Antiferromagnétique ( $FM-AFM$ )<sup>35</sup> entre le cœur métallique des particules et l’oxyde<sup>36</sup> l’entourant [Nog05] [Mei56]. En effet, l’existence de ce type couplage nous renseigne sur la nature de l’oxyde, une couche antiferromagnétique correspond à un oxyde de type  $CoO$ <sup>37</sup>, comme cela a été reporté dans la littérature dans le cas de particules de cobalt protégées par une oxydation naturelle [Mei57] [Ruc92]. En dessous de la température de Néel ( $T_{Neel} \approx 293$  K, [Hol69]), l’oxyde de cobalt est antiferromagnétique ce qui traduit par une baisse de l’aimantation globale à 77 K (fig 4.25-b). Pour les couches plus épaisses (éch. 3-5), l’aimantation à saturation ne varie pas de manière significative en fonction de la température. Ceci peut être attribué à un désordre magnétique dans la couche  $CoO$  (même à  $T < T_{Neel}$ ) due aux contraintes mécaniques appliquées par la couche de de silice. Dans ce cas, la température de Néel est beaucoup plus basse.

Le couplage  $FM-AFM$  entre le cobalt et son oxyde  $CoO$  se traduit généralement par un décalage horizontal du cycle d’hystérésis en opérant en dessous de la température d’ordre antiferromagnétique et en refroidissant les échantillons sous champ. Le champ de décalage

<sup>35</sup>Ou Ferromagnétique-Ferrimagnétique qui reste un cas particulier du couplage  $FM-AFM$ .

<sup>36</sup>L’oxyde formé lors de la phase de passivation après synthèse des particules de cobalt par évaporation-condensation.

<sup>37</sup>Essentiellement du spinelle  $Co_3O_4$  pour tous les échantillons  $Co - SiO_2$  analysés par diffraction des rayons X [Amm08b].



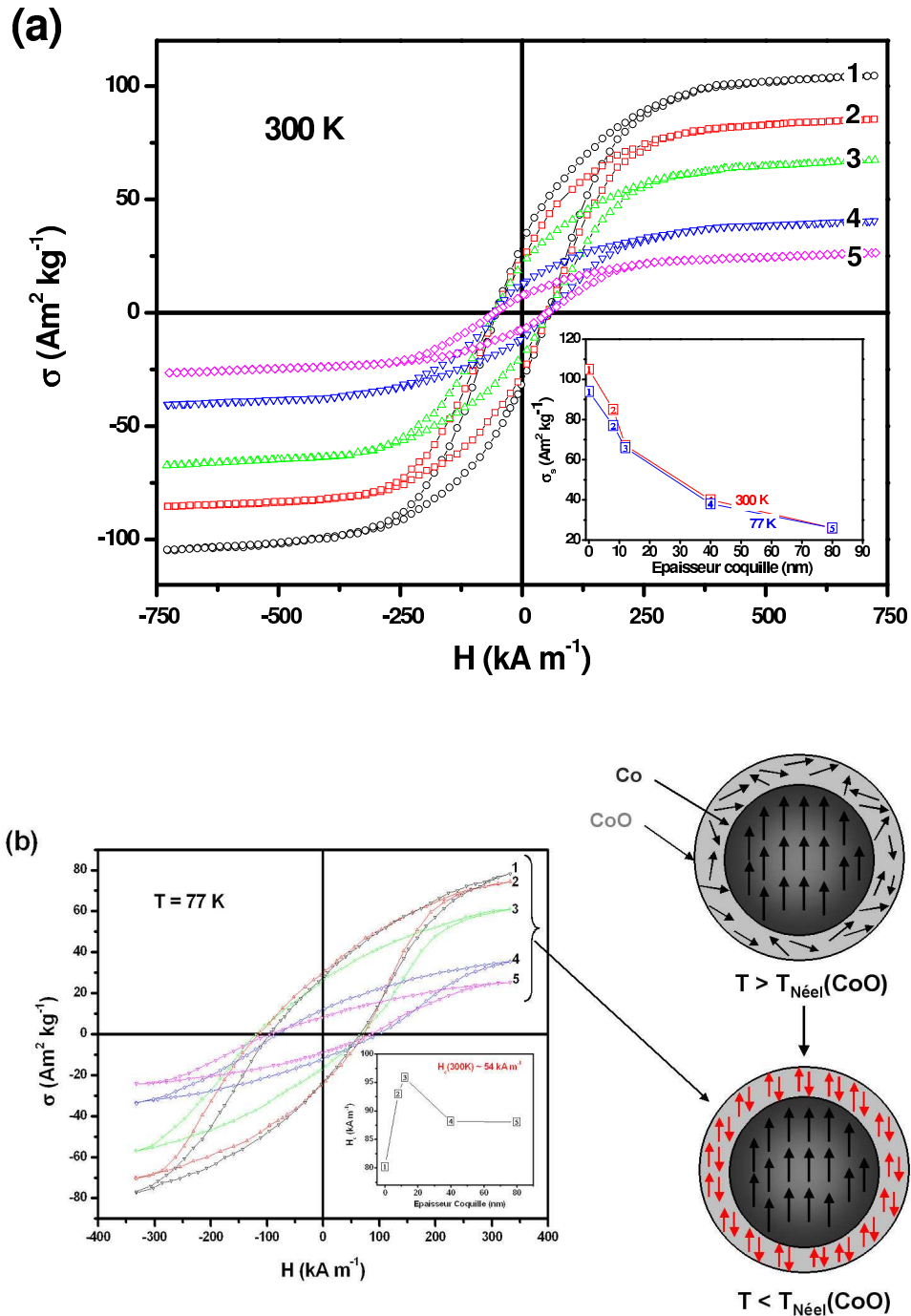


Fig. 4.25 – (a) Cycles d’hystérésis quasi-statiques à température ambiante des nanocomposites  $CoSiO_2$  (échantillons 1-5, tab. 4.4). (b) Cycles d’hystérésis à 77K, les échantillons ont été refroidis sous un champ maximal (300 kA/m). L’évolution du champ coercitif ( $H_c$ ) en fonction de l’épaisseur d’enrobage à 77 K est aussi représentée [Amm08b].

est appelé champ de couplage d’échange ( $H_E$ ). Si le refroidissement est réalisé en l’absence de champ, le couplage se traduit plutôt par une augmentation très significative du champ coercitif [Sku03]. C’est le cas des mesures effectuées sur les nanocomposites  $Co@SiO_2$



(fig. 4.25). À l'ambiante, le champ coercitif n'est ni affecté par le couplage avec l'oxyde ( $T > T_{Neel}$ ) ni par l'enrobage de silice (même pour les couches les plus épaisses)  $H_c(300\text{ K}) \approx 54\text{ kA/m}$ . Ceci démontre l'effet prépondérant de l'anisotropie magnétocristalline sur le retournement de l'aimantation. À 77 K, le champ coercitif atteint  $80\text{ kA/m}$  pour la poudre brute et semble avoir une dépendance non-monotone avec l'épaisseur de l'enrobage (cf. tab 4.5). On observe tout de même un décalage des cycles qui traduit la présence de couplage d'échange pour tous les nanocomposites même s'ils ont été refroidis à champ nul. Le champ de décalage ne correspond pas forcément au champ d'échange introduit précédemment. Des mesures peuvent être donc faites en refroidissant les échantillons, sous champ suffisamment intense pour pouvoir les saturer, afin de quantifier le champ d'échange.

## 4.5 Nanocomposites de type $Fe_{30}Ni_{70}@Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$

Les nanocomposites magnétiques à cœur métallique et à base de silice permettent de bloquer la propagation des courants *induits*<sup>38</sup> sur des épaisseurs qui peuvent être ajustées pour être équivalentes aux épaisseurs de peau. Par contre, l'inconvénient reste toujours la perte observée sur l'aimantation globale du nanocomposite. Il serait donc intéressant que l'enrobage représente conjointement une couche d'isolation électrique et une source de contribution à l'aimantation résultante du matériau élaboré.

Après l'étude détaillée réalisée sur le ferrite spinelle  $NiZnCu$  au deuxième chapitre, l'idée était donc de l'utiliser comme couche d'enrobage. La résistivité de cet oxyde spinelle reste importante ( $\rho > 10^3\ (\Omega m)$  [Leb00]) ce qui l'a placé comme un bon candidat pour le choix du ferrite. Le but est d'obtenir, après traitement thermique et compactage, un matériau biphasé dans lequel les particules de  $FeNi$ , source d'une forte polarisation, sont accueillies dans une matrice isolante de  $NiZnCu$ . Le choix de la composition du ferrite s'est arrêté sur  $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ , pour les raisons évoquées à la fin du chapitre 2, en l'occurrence une optimisation du taux de zinc et de cuivre pour avoir une aimantation maximale du ferrite spinelle, une forte perméabilité, une faible température de frittage et une bonne stabilité chimique à haute température.

### 4.5.1 Nanocomposites obtenus par mélange directe de poudres

Une première approche d'élaboration du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70}@Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$  était d'essayer d'obtenir l'architecture visée à partir de mélange direct de poudres. Les grains de ferrite synthétisés par voie chimique ont une taille moyenne de  $8\text{ nm}$ <sup>39</sup>, alors que les particules de  $FeNi$  synthétisées par fusion en milieu cryogénique présentent une taille moyenne de  $\approx 50\text{ nm}$ . Cette différence de taille (un rapport de 5) et l'aimantation spontanée plus importante du permalloy devraient favoriser l'agglutination des particules ultrafines de ferrite autour des grains de  $FeNi$  pendant le mélange.

La méthode utilisée par J. Moulin et al. [Mou03] basée sur un mélange obtenu par broyage mécanique a permis de réaliser une architecture similaire mais inversée. En effet, les particules de ferrite de  $\approx 20\text{ nm}$  se soudent entre-elles pour faire des grains relativement gros de  $\approx 1\ \mu m$ . De plus, la nanostructuration par broyage introduit des contraintes. L'inversion de l'architecture vient donc seulement du fait que  $D_{Ferrite} > D_{FeNi}$ . Les

<sup>38</sup>Ou de *Foucault* à l'origine des pertes « classiques » en régime dynamique dans le métal [Bri97].

<sup>39</sup>Avant calcination.

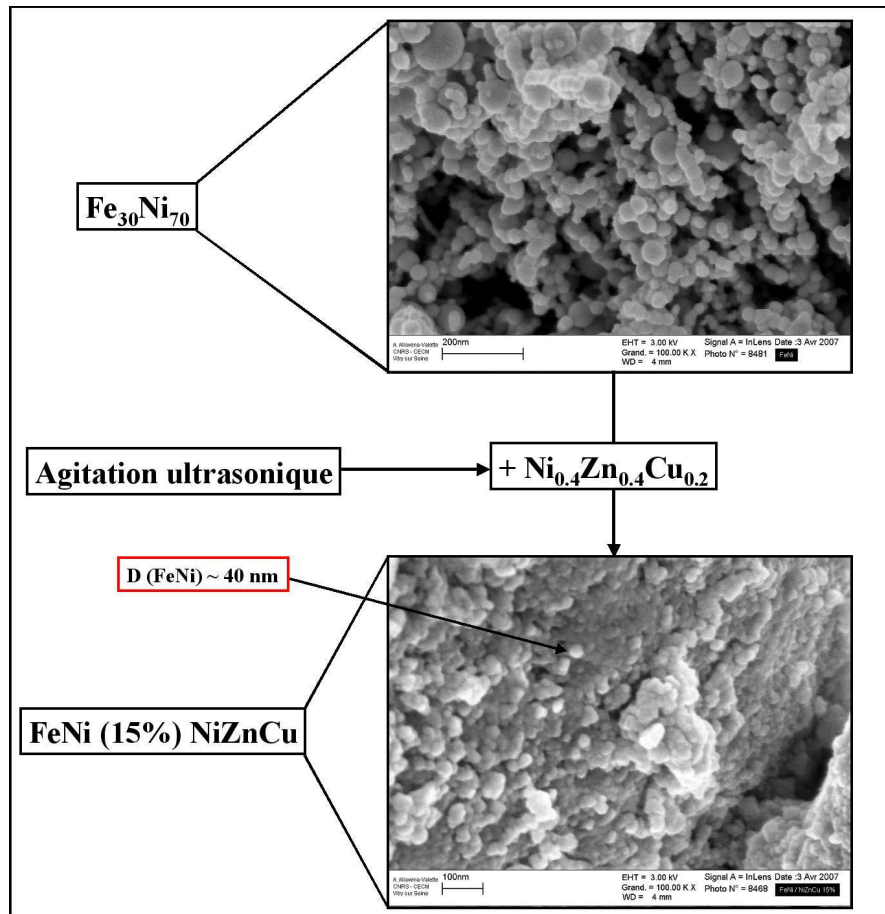


Fig. 4.26 – Micrographies MEB de la poudre  $FeNi$  et  $FeNi-NiZnCu$  obtenue par mélange sous agitation ultrasonique.

caractérisations magnétiques et structurales ont toutefois démontré que cette méthode introduit des contraintes et un taux de porosité non négligeables dans le matériau, qui sont préjudiciables à ses propriétés magnétiques.

Afin d'éviter la détérioration de l'architecture, nous avons opté pour un mélange sous forte agitation ultrasonique des deux poudres de ferrite et de permalloy. La poudre de ferrite a été synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre 2. Les ultrasons nous ont permis dans un premier temps de disperser séparément les grains de  $FeNi$  et ceux de ferrite avant d'entamer le mélange en milieu alcoolique (éthanol). Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la poudre finale sont illustrées sur la figure 4.26. Typiquement, un rapport massique de 15% entre la poudre de  $FeNi$  et celle de ferrite a été respecté avec un volume de solvant de 50 ml. Dans ce cas, la densité de puissance des ultrasons a été maintenue à  $3 W/cm^3$  pendant 2 h pour assurer la dispersion, ensuite d'une façon dégressive maintenue à  $2 W/cm^3$  et  $1 W/cm^3$  pendant une 1h respectivement. Ces deux dernières étapes sont censées assurer la croissance et l'homogénéité de la couche de ferrite.

Les grains de  $FeNi$  apparaissent dispersés dans une matrice de  $NiZnCu$  qui de point de

vue architectural est constituée de particules ultrafines agrégées. Néanmoins, on observe quelques zones où la ségrégation persiste malgré la dispersion. ceci peut être optimisé en contrôlant beaucoup plus les conditions de mélange tel que le choix du solvant et l'ajustement de la puissance d'agitation. Après compactage et calcination sous atmosphère contrôlé, la coalescence des grains de ferrite favorisera la formation d'un revêtement de ferrite beaucoup plus compact et uniforme.

#### 4.5.2 Enrobage de nanoparticules $FeNi$ par la ferrite $NiZnCu$

L'élaboration par mélange de poudres représente une technique directe, rapide et fiable de point de vue stabilité chimique si le permalloy ne montre pas de réactivité en présence de ferrite. Une étude de spectroscopie *Mössbauer* dans le cadre de la thèse de J. Moulin a démontré que pour les alliages Fer-Nickel, l'oxydation était limitée. L'inconvénient de cette technique réside dans la qualité de l'architecture locale du nanocomposite. En effet, elle reste tributaire d'une dispersion réussie des particules de  $FeNi$  et de ferrite avant le début du mélange. D'autre part, l'épaisseur d'enrobage ne peut être contrôlée et par conséquent la distance inter-grains non plus, ce qui est néfaste pour les propriétés magnétiques et électriques du composite. Il était donc intéressant de proposer une technique permettant la croissance du ferrite directement sur les grains de  $FeNi$  par chimie douce.

#### 4.5.3 Technique de synthèse par co-précipitation

Dans le chapitre 2, la co-précipitation de sels métalliques de nickel, zinc, cuivre et fer a abouti à la formation d'un oxyde à base des ces 4 éléments de transition pour donner finalement, après calcination, le ferrite spinelle  $NiZnCu$ . La synthèse du nanocomposite  $FeNi@NiZnCu$  utilise la technique de synthèse par chimie douce du ferrite (chapitre 2), en partant initialement d'une solution colloïdale de particules de  $FeNi$  élaborées par fusion en milieu cryogénique. En effet, comme on peut le voir sur la figure 4.27, la poudre de  $FeNi$  a été dans un premier temps dispersée en milieu aqueux (l'éthanol) sous agitation ultrasonique pendant 2 h avant d'introduire les différents sels métalliques<sup>40</sup> permettant la co-précipitation du ferrite  $NiZnCu$ . Ce protocole a été aussi confirmé par le travail de *Lu et al.* [Lia07]. Dans notre cas, l'unique différence par rapport à un protocole classique de synthèse par co-précipitation est l'introduction d'une forte agitation ultrasonique. Ceci c'est traduit par un temps de synthèse beaucoup plus court et surtout une température de synthèse plus basse, on est passé de 80°C à 50°C. La température de synthèse est maintenue constante par la circulation d'un liquide de chauffage. Le fonctionnement de la corne à ultrasons étant sensible à l'élévation de la température, il était donc nécessaire d'opérer à basse température pour respecter une puissance homogène dans le récipient de synthèse. *Abe et al.* ont aussi démontré l'effet de l'agitation ultrasonique sur le protocole de synthèse des oxydes magnétiques [Abe04]. *Jolivet* avait corrélé aussi le choix de la température de synthèse des oxydes spinelles avec le mode d'élaboration : agitation mécanique, magnétique ou ultrasons et les conditions acido-basiques [Jol98]. Pour la synthèse du composite  $FeNi@NiZnCu$ , le contrôle de la cinétique de la précipitation n'étant pas notre objectif, nous avons maintenu le  $pH$  de la solution à 10 conformément

<sup>40</sup>Rappel

- Chlorure de fer anhydre  $FeCl_3 \Rightarrow Fe^{3+}$ .
- Chlorure de nickel hexahydrate ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ )  $\Rightarrow Ni^{2+}$ .
- Chlorure de zinc anhydre  $ZnCl_2 \Rightarrow Zn^{2+}$ .
- Nitrate de cuivre trihydrate ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ )  $\Rightarrow Cu^{2+}$ .

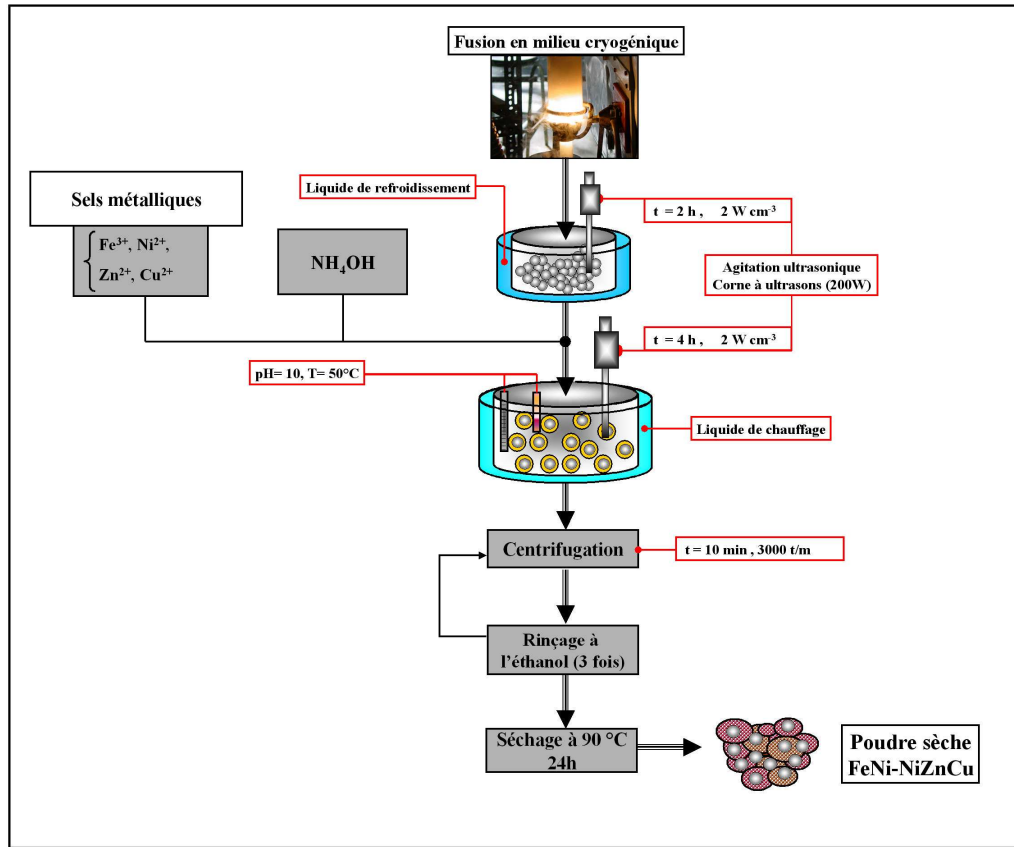


Fig. 4.27 – Schéma global des différentes étapes du protocole de synthèse du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70} - Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$ .

à la littérature [Jol98].

Les masses des différents sels métalliques utilisés ont été calculées selon l'équation de la réaction 4.5 afin de respecter un nombre de mols pour chaque ion métallique aboutissant à une composition de ferrite :  $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ .



La présence d'oxygène dans l'environnement directe de synthèse est indispensable pour la formation du précipité. Elle ne risque pas de dégrader les particules métalliques de  $FeNi$  si on opère à basse température ( $< 100^\circ C$ ). La masse de ferrite totale a été calculée pour assurer une couche d'enrobage d'épaisseur 30 nm. On obtient donc un rapport massique de 25 % entre la poudre de  $FeNi$  et celle de  $NiZnCu$ .

#### 4.5.3.1 Analyse élémentaire par *MET* et *EDX* *Énergie Dispersive des rayons-X*

Les premières analyses structurales du nanocomposite *FeNi@NiZnCu* réalisées par *MET* montre la formation d'une matrice de particules ultrafines de ferrite dans laquelle les grains de *FeNi* sont bien dispersés (fig 4.28-a). L'observation locale des nanoparticules montre que l'enrobage est présent sur la majorité des grains de *FeNi* (fig 4.28-b-c). Néanmoins, ceux sur la périphérie de la matrice de ferrite sont sensiblement dépourvus d'enrobage. Sur l'analyse en haute résolution, le ferrite apparaît comme une structure qui n'est pas parfaitement cristalline mais bien homogène autour des particules de permalloy (fig 4.28-d). Bien que la distance inter-grains corresponde par endroit à l'épaisseur estimée dans les calculs préliminaires ( $\approx 30$  nm), elle représente tout de même un paramètre qui n'est pas du tout contrôlé sur la plupart des particules de *FeNi*.

Les spectres obtenus par analyse *EDX*, focalisés localement sur la matrice de ferrite, montrent la présence des différents éléments constituant le spinelle *NiZnCu*. Il est relevé sur ces spectres, un excès en oxygène et en fer parfaitement cohérent avec la composition chimique du ferrite. Les rapports volumiques entre les éléments nickel, zinc et cuivre peuvent difficilement être déduits des surfaces des spectres à cause du recouvrement des pics. On peut tout de même constater approximativement une présence équivalente entre le nickel et le zinc. L'interprétation des seuils du cuivre sont beaucoup plus complexes puisqu'ils peuvent provenir conjointement du ferrite mais aussi du support de l'échantillon.

#### 4.5.4 Propriétés magnétiques des différents mélanges biphasés *FeNi – NiZnCu*

Afin de mettre en évidence la qualité de l'accrochage du ferrite autour des particules de *FeNi*, il est intéressant de caractériser les propriétés magnétiques des différents nanocomposites élaborés par les deux approches présentées dans les deux sections précédentes. Typiquement, un bon enrobage des grains de *FeNi* doit induire une sorte de couplage ferromagnétique-ferrimagnétique entre le fer-nickel et le ferrite. Le comportement ferrimagnétique du spinelle de *NiZnCu* synthétisé par voie chimique a été décrit dans le chapitre 2.

Qualitativement les cycles d'hystérésis quasi-statiques normalisés des poudres composites *FeNi – NiZnCu* présentent quasiment un même comportement à l'approche de la saturation. La saturation pour la poudre de *FeNi* est parfaitement atteinte alors que pour les composites les grains ultrafins restent encore loin de la saturation. Ceci est probablement dû à la présence de particules de ferrite superparamagnétiques qui ont besoin d'un champ beaucoup plus important pour arriver à un état complètement bloqué.

Le champ coercitif de la poudre de *FeNi – NiZnCu* synthétisée par mélange sous ultrasons apparaît comme une moyenne pondérée par les rapports massiques, des champs coercitifs de la poudre de *FeNi* et *NiZnCu* (cycle 2, fig. 4.29). Par conséquent, Il y a parfaitement un couplage magnétique entre phases puisque il y a échange démontré par un cycle typiquement « *monophasique* » (cycle d'une poudre à phase magnétique unique).



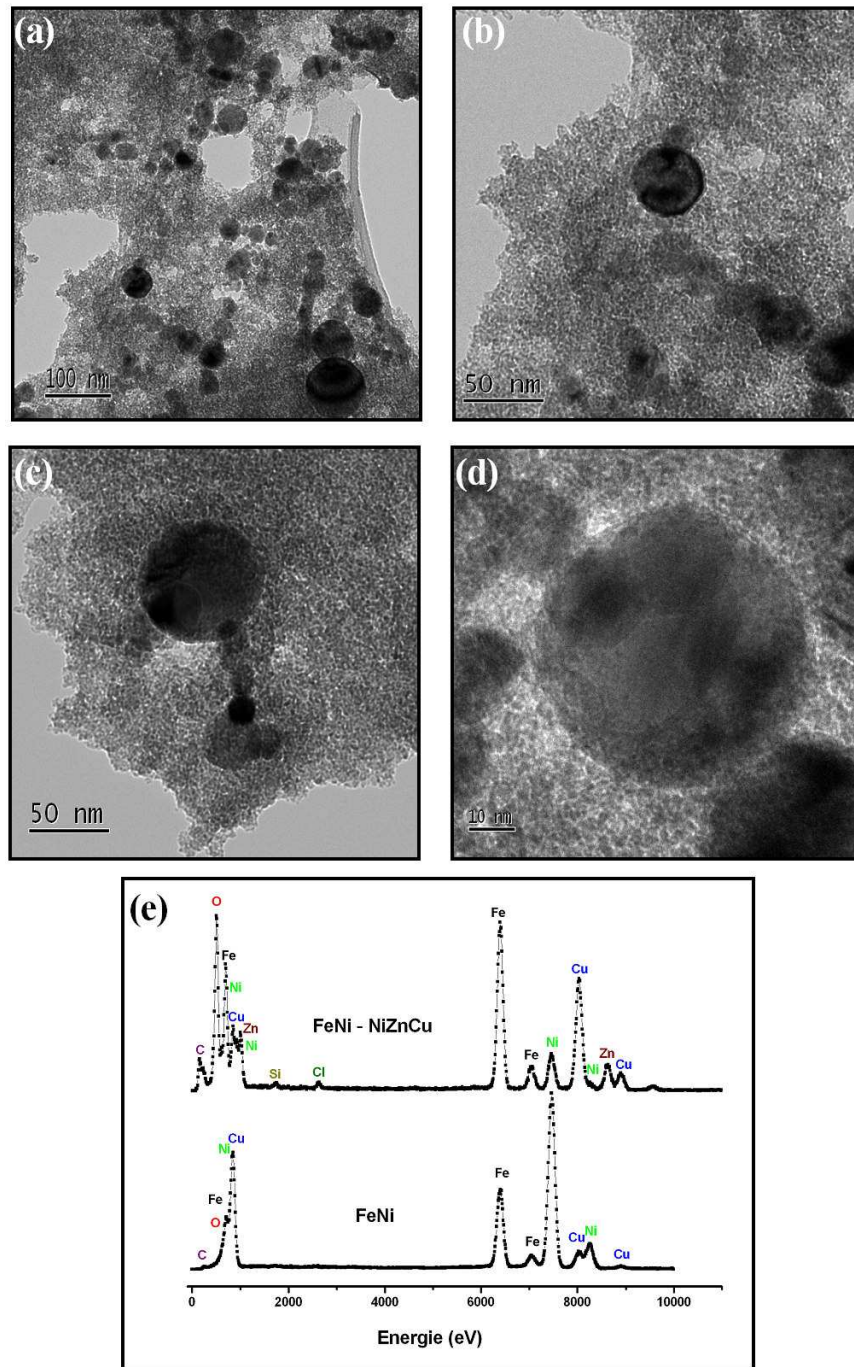


Fig. 4.28 – (a-d) Quelques micrographies MET du nanocomposite  $Fe_{30}Ni_{70} - Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$ . (d) Image en haute résolution. (e) Analyse par énergie dispersive des rayons X (EDX) en se focalisant d'un côté sur une particule de FeNi et de l'autre sur le ferrite NiZnCu synthétisé autour des grains de Permalloy. La complexité de la composition chimique du composite rend difficile l'analyse quantitative par EDX.

Le composite synthétisé par voie chimique (cycle 3, fig. 4.29) montre un cycle plutôt « *biphasique* » (à deux phases magnétiques) et donc aucun couplage entre les deux

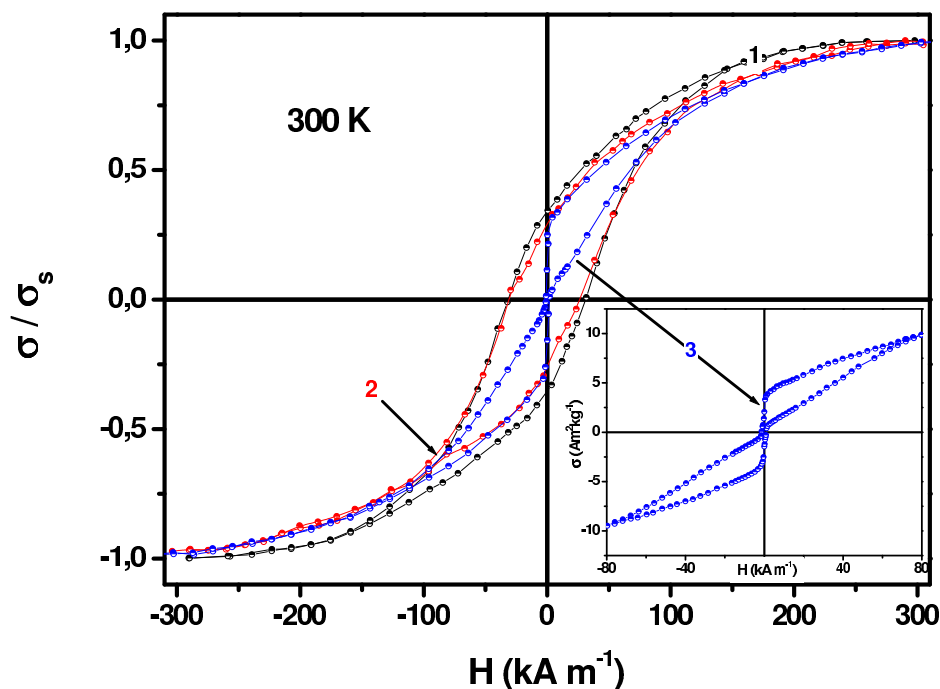


Fig. 4.29 – Cycles d'hystérésis quasi-statiques relevés à l'ambiante de (1) la poudre de  $FeNi$ , (2) la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70} - Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$  obtenue par mélange directe sous ultrasons, (3) la poudre de  $Fe_{30}Ni_{70} - Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$  obtenue par voie chimique.

phases constitutives. Pour les faibles champs, l'aimantation globale du composite est contrôlée par l'aimantation des particules de très petites tailles. Cette aimantation n'est sensible qu'à l'agitation thermique et présente donc un champ de retournement quasiment nul. Le champ coercitif est donc contrôlé par la présence des particules fines de ferrite. D'un côté, ces grains de ferrite présentent une taille inférieure à la taille critique superparamagnétique<sup>41</sup>. D'un autre côté, ils sont bloqués de point de vue magnétique, sans doute par la phase métallique, puisqu'on observe tout de même un hystérésis. Aux valeurs élevées de champ, l'aimantation du nanocomposite est principalement contrôlée par la polarisation des particules ferromagnétiques de  $FeNi$ . La co-existence de ces deux phases magnétiques dissociées se traduit par un cycle d'hystérésis en forme de « *papillon* » typique d'un comportement magnétique intrinsèque *biphasique* [Zen02].

La poudre de  $Fe_{30}Ni_{70} - Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$  synthétisée par croissance de ferrite a été calcinée à différentes températures. L'objectif étant de mieux cristalliser la phase spinelle et de mettre en évidence l'effet de l'inversion cationique sur l'aimantation globale du nanocomposite. Le traitement a été effectué dans le four de l'appareil des analyses thermogravimétriques afin d'opérer sous atmosphère contrôlée (argon) et empêcher l'oxydation des particules métalliques de  $FeNi$ .

Comme on peut le constater sur la figure 4.30, l'allure d'un cycle *biphasique* persiste jusqu'à une température de calcination de 400°C. Au delà et jusqu'à 900°C, c'est un

<sup>41</sup>Ceci a été bien démontré au chapitre 2, les particules de  $NiZnCu$ , synthétisées par voie chimique, de taille en dessous de 8 nm présentent un comportement superparamagnétique avant calcination.

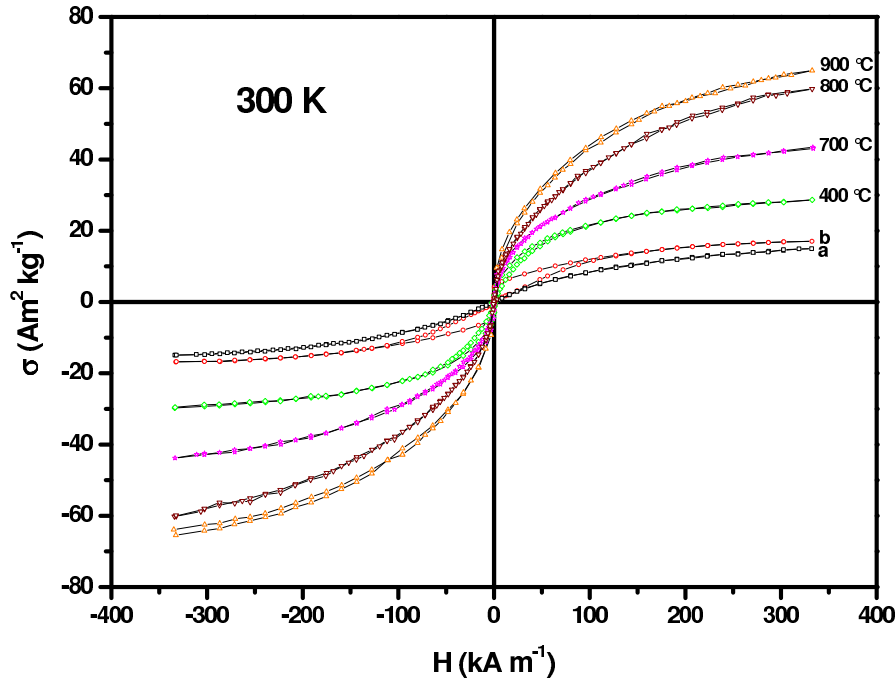


Fig. 4.30 – Cycles d'hystérésis quasi-statiques relevés à l'ambiante des poudres de  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{70} - \text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}$  obtenues par voie chimique et calcinées de  $400^\circ\text{C}$  à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère contrôlée (argon). (b) correspond au composite sans traitement thermique et (a) au ferrite spinelle  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}$  synthétisé dans les mêmes conditions.

cycle *monophasique* qui apparaît et donc les deux phases se couplent de point de vue magnétique. Néanmoins, c'est plutôt un comportement superparamagnétique qui prend place puisque l'hystérésis disparaît et l'allure du cycle est proche de celle des courbes typiques de Langevin. Ces observations nécessitent une étude structurale et magnétique plus approfondie (microscopie, rayons X, Mössbauer...) afin de corrélérer la microstructure au comportement superparamagnétique.

Par ailleurs, plus la température de traitement augmente plus l'aimantation à saturation augmente. Ceci démontre qu'au cours de la calcination les cations  $\text{Zn}^{2+}$  initialement dans les sites octaédriques cèdent leur place aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  qui se trouvent dans les sites tétraédriques (voir chapitre 2). En faisant un calcul approximatif, on montre que même à  $900^\circ\text{C}$ , l'inversion cationique n'est pas complètement achevée. En partant de l'aimantation à saturation du ferrite  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}$  calciné à  $700^\circ\text{C}$ <sup>42</sup> et sachant que le rapport massique entre  $\text{FeNi}$  et le ferrite est de 25 %, on trouve une aimantation résultante de  $\approx 67 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Ce résultat est de même ordre de grandeur que  $\sigma_s$  mesurée pour le nanocomposite traité à  $900^\circ\text{C}$   $\approx 66 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ . La calcination sous atmosphère neutre ne présente pas les conditions optimales pour la formation complète du ferrite spinelle  $\text{NiZnCu}$ .

Au cours de la calcination, les grains de  $\text{NiZnCu}$  grossissent et le champ coercitif tend vers

<sup>42</sup>Dans un travail complémentaire à celui du chapitre 2, la composition  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}$  a été aussi étudiée.



les valeurs observées pour un ferrite spinelle de même composition ( $H_c \approx 120$  A/m pour l'échantillon calciné à 900°C, la même valeur a été mesurée pour le spinelle  $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}$  calciné à 1000°C). Après calcination, cette observation nous laisse envisager une phase ferrimagnétique qui gouverne le comportement magnétique du composite par un couplage d'échange avec la phase métallique.

## 4.6 Perspectives : Compactage et caractérisation des nanocomposites

La caractérisation des propriétés fonctionnelles des différents nanocomposites élaborés dans le cadre de ce travail nécessite la mise en forme de la poudre. Plusieurs techniques de compactage-frittage sont possibles. Il faut rappeler que la qualité du compactage conditionnera essentiellement les propriétés macroscopiques des nanocomposites. En effet, pour des applications tel que les lecteurs de cartes magnétiques, il est nécessaire de minimiser le champ démagnétisant interne et contrôler le couplage inter-phases constitutifs du composite. Ceci reste donc tributaire d'une bonne densification du matériau.

D'un autre côté, pour la poudre  $FeNi - NiZnCu$  élaborée par simple mélange sous ultrasons, étant donné qu'on n'a pas observé d'effets de couplage par les mesures magnétiques effectuées directement sur la poudre, on s'attend à ce que ces effets apparaissent après le compactage-frittage. La réduction des oxydes spinelles est aussi une réaction à inhiber lors de ce processus puisque si le taux d'oxydation diminue dans le ferrite spinelle, les propriétés électriques se dégradent considérablement. D'un autre côté les composites à base de silice présente une couche d'enrobage poreuse et donc nécessite des conditions de frittage bien particulières. Il est préférable de traiter à une température supérieure au moins à la température de transition vitreuse de la silice et compacter instantanément. Toutes ces contraintes nous incitent à utiliser une technique à haute performance de densification avec un processus de frittage parfaitement couplé à celui du compactage.

Nous avons donc opté pour un compactage-frittage original utilisant la technique de frittage flash « Spark Plasma Sintering » (*SPS*), à haute qualité de densification, disponible à la plateforme *CNRS CIRIMAT* (Centre Inter universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux).

### 4.6.1 Frittage flash « *Spark Plasma Sintering (SPS)* »

Le frittage flash se classe parmi les procédés de frittage avec l'application d'une pression mécanique. Historiquement, c'est seulement au début des années 60 que le procédé *SPS* a été réellement développé par *Inoue et al.* [Ino64]. Les pièces massives sont réalisées avec l'application simultanée d'une pression et d'une température élevée, l'apport énergétique est à la fois thermique et mécanique (fig 4.31). La particularité du frittage flash est de réaliser l'opération de frittage en chauffant la poudre non pas thermiquement (par convection puis par rayonnement du creuset contenant l'échantillon) mais directement par effet joule [Hon00]. Ceci est obtenu par l'application d'un courant électrique de forte intensité au voisinage de la poudre. L'ordre de grandeur des courants électriques utilisés peut varier entre 3000 et 20 000 A alors que la différence de potentiel reste égale à quelques volts. Un courant pulsé améliore considérablement la consolidation au début de l'étape de frittage et réduit aussi le temps de frittage. Ce temps est généralement compris entre 2 et 15 minutes, ce qui est largement inférieur au temps de frittage pour les procédés conventionnels qui

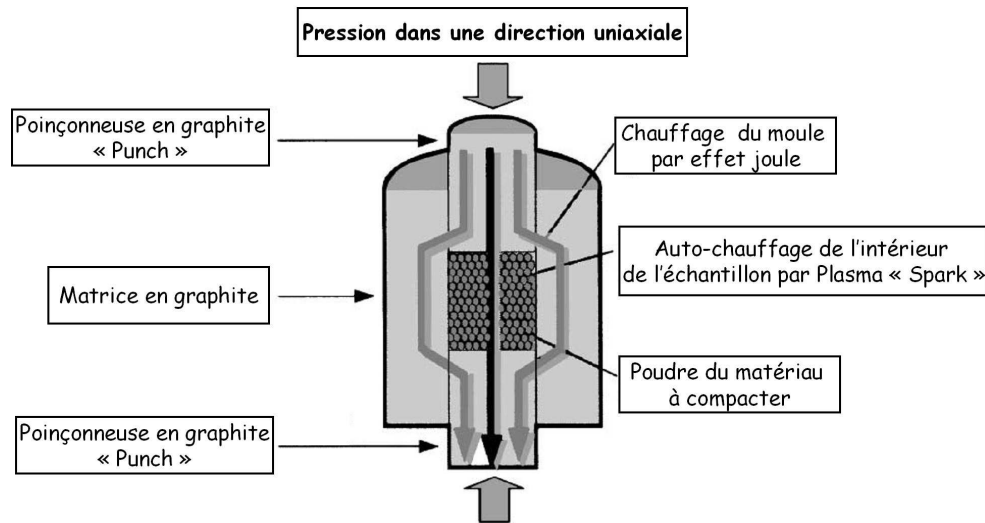


Fig. 4.31 – Schéma simplifié du compactage-frittage Flash sous Plasma « Spark Plasma Sintering » (SPS).

peut atteindre plusieurs heures [Per98]. Des temps de frittage courts permettent d'avoir une microstructure fine et dense. C'est l'un des avantages du frittage *SPS* par rapport aux autres procédés classiques de frittage, permettant d'accroître les propriétés mécaniques à densité relative identique.

Le *SPS* qui s'apparente au pressage uniaxial à chaud, présente des températures de frittage inférieures pour un produit final de densité équivalente. En tenant compte des phénomènes de diffusion thermique et des effets dus aux phénomènes électriques sur la densification et la microstructure, cette caractéristique du *SPS* peut être expliquée par la création d'un Plasma localement entre les grains. En effet, Le procédé de frittage *SPS* est basé sur l'ensemble des phénomènes inhérents à l'utilisation de décharges électriques, c'est-à-dire la création de plasmas [Yan94]. Une théorie basée sur la création de plasmas autour des particules semble être privilégiée par une grande partie des spécialistes de procédé. Néanmoins, l'existence du plasma n'a jamais pu être démontrée expérimentalement.

#### 4.6.2 Caractérisation physique des pastilles : densité et résistivité

Les poudres composites élaborées dans le cadre de cette thèse ont été mises en forme au *CIRIMAT* à Toulouse. La préparation des échantillons a consisté tout d'abord à placer la poudre dans un moule en graphite. Afin de ne pas fritter ensemble la poudre et le moule, des feuilles de graphite jouent le rôle de lubrifiant solide. Le lubrifiant solide permet également aux poussoirs de pouvoir coulisser dans leur logement notamment lors de la dilatation thermique. L'ensemble est ensuite pressé à l'aide d'une presse pneumatique manuelle. Une fois le moule placé dans le compartiment prévu pour l'échantillon, le cycle de frittage proprement dit peut commencer.

Tout d'abord le vide est fait dans le compartiment –avec éventuellement la présence d'un gaz inerte argon– et reste assuré pendant toute la durée du processus de frittage

( $1.33 \cdot 10^{-3}$  Pa). Typiquement, le moule est chauffé jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  avec une pente de  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour les températures de frittage supérieure à  $600^\circ\text{C}$ , on choisit de garder la même rampe de température. Un maintien à température constante est effectué pendant 1 minute pour ne pas dépasser la température consigne souhaitée pour le frittage. Une pression de 50 MPa est appliquée pendant toute la durée de montée en température. La même pression reste appliquée une fois qu'on atteint la température de frittage  $T_f$  et pendant toute la durée du palier de frittage. Cette dernière est typiquement d'une minute pour  $T_f < 800^\circ\text{C}$  et assurera la densification du matériau. Pour le nanocomposite  $\text{FeNi}@\text{SiO}_2$ , on a fixé une durée de palier pratiquement nulle permettant un compactage instantané après la transition vitreuse de la silice. La durée du cycle complet de traitement, sans compter le refroidissement, est de l'ordre de 10 minutes. Les différentes conditions de frittage-compactage des poudres composites sont résumées dans le tableau 4.6. Les moules en graphite utilisés dans le compactage nous ont permis d'obtenir des pastilles de forme cylindrique dont l'épaisseur dépend à chaque fois de la masse de poudre introduite ( $< 6\text{mm}$ ). Le diamètre a été fixé à  $\approx 8\text{mm}$  (fig. 4.32).



Fig. 4.32 – Pastilles de métal  $\text{FeNi}$  (SPS 1), de nanocomposite  $\text{FeNi}@\text{SiO}_2$  (SPS 2) et de nanocomposite  $\text{FeNi-NiZnCu}$  (SPS 3), obtenues par « Spark Plasma Sintering » (SPS).

Références	Composite	Atmosphère	$\sigma$ (MPa)	Rampe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{Frittage}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{\text{palier}}$ (min)
<i>SPS1</i>	FeNi (EC)	vide	50	100	700	1
<i>SPS2</i>	FeNi@SiO <sub>2</sub> 45% (SG)	vide	50	100	800	0
<i>SPS3</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	Argon	50	100	600	1
<i>SPS4</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	Argon	50	100	700	1
<i>SPS5</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	Argon	50	100	800	1
<i>SPS6</i>	NiZnCu (CP)	Argon	50	100	700	1
<i>SPS7</i>	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	Argon	50	100	600	1
<i>SPS8</i>	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	Argon	50	100	700	1
<i>SPS9</i>	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	Argon	50	100	600	1
<i>SPS10</i>	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	Argon	50	100	700	1

TAB. 4.6 – Conditions de compactage-frittage flash par la technique « SPS ». Toutes les poudres de FeNi utilisées ont été synthétisées par évaporation-condensation (EC). (SG) Nanocomposite élaboré par procédé Sol-Gel; (CP) Ferrite synthétisé par co-précipitation, (BM) ferrite élaboré par broyage mécanique. « @ » signifie que le ferrite a été synthétisé directement sur les grains de FeNi. « + » signifie que le nanocomposite est obtenu par simple mélange des poudres sous agitation ultrasonique. Les pourcentages massiques (%) sont ceux de la poudre FeNi par rapport à la masse totale du composite.

Par la technique d'Archimède, en utilisant un pycnomètre<sup>43</sup> et comme phase liquide de l'éthanol, nous avons pu estimer la densité relative du matériau compacté par rapport à celle du même matériau mais 100% dense (massif) (cf. tab. 4.7). Pour les poudres de *FeNi* et *NiZnCu*, les densités montrent une bonne qualité de densification des poudres (>90%). Par contre pour les mélanges faits sous ultrasons (*SPS7-10*), la densité dépend a priori de la température de frittage. À 700°C on atteint plus de 95 % pour l'échantillon *SPS8*, donc une densité optimale. Le nanocomposite *FeNi@SiO<sub>2</sub>* (*SPS4*) présente une faible densité relative (64%) et donc une structure de la coquille de silice qui reste relativement poreuse surtout après frittage. Ceci nécessite sans doute une réadaptation des conditions de frittage avec une température de traitement plus basse et un palier plus long.

---

<sup>43</sup>Fiole jaugée (de volume connu) servant à déterminer la masse volumique de liquides ou de solides et la teneur en eau de granulats.

Références	Composite	T <sub>Frittage</sub> (°C)	Épaisseur(mm)	masse (g)	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	$\rho_{\text{theorique}}$ (100%) (kg m <sup>-3</sup> )	d = ( $\rho_{\text{theo}}/\rho$ ) (%)	Résistivité ( $\Omega$ m)
<i>SPS1</i>	FeNi (EC)	700	1.15	0.469	7726	8450	91%	69 n
<i>SPS2</i>	FeNi@SiO2 45% (SG)	800	4.6	0.495	2376	3733	64%	60.7
<i>SPS3</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	600	0.43	0.099	5036	!	!	15.3 $\mu$
<i>SPS4</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	700	1.9	0.369	5144	!	!	6.84 $\mu$
<i>SPS5</i>	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	800	5.7	0.275	5310	!	!	3.42 $\mu$
<i>SPS6</i>	NiZnCu (CP)	700	1.98	0.451	4702	5360	88%	2.32
<i>SPS7</i>	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	600	2.09	0.453	4700	5823	81%	125 $\mu$
<i>SPS8</i>	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	700	1.89	0.396	5518	5823	95%	8.39 m
<i>SPS9</i>	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	600	2.5	0.557	4815	5823	83%	1.13 m
<i>SPS10</i>	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	700	2.12	0.592	5320	5823	91%	7.00 $\mu$

TAB. 4.7 – Propriétés physiques des différents nanocomposites mis en forme par compactage-frittage flash « SPS ». (!) Les valeurs des densités du matériau (100% dense) n'existent pas dans la littérature pour cette composition.

Par la technique de mesure de la résistance sur un circuit dont on connaît les paramètres géométriques et en utilisant une compensation à 4 points de connexion (montage à 4 fils), on a pu évaluer la résistivité des nanocomposites. Pour les matériaux à base de ferrite, bien que la résistivité présente des valeurs plus importantes que dans le cas du permalloy, elle reste tout de même très faible comparée à celle du ferrite spinelle  $NiZnCu$  massif ( $> 10^3 \Omega m$  [Zha98]). Les composites élaborés par mélange de poudres sous ultrasons (*SPS7-10*) sont à priori plus isolants électriquement que les composites co-précipités (*SPS3-5*). La résistivité du nanocomposite à base de diélectrique (*SPS2*) affiche une valeur beaucoup plus importante que tous les autres nanocomposites y compris le ferrite  $NiZnCu$  synthétisé par voie chimique (*SPS6*). Deux conclusions sont à retenir de ces premières analyses de la résistivité des nanocomposites :

- La résistivité des nanocomposites à base de ferrite reste trop faible à cause de la réduction au cours du frittage. Ceci nous incite donc à mieux contrôler les conditions de frittage pour éviter toute réaction de réduction des oxydes spinelles.
- Bien que les pastilles ont été polies, la contamination de la surface des composites par le graphite au cours de la phase de compactage, semble être aussi à l'origine des valeurs de résistivité sous-évaluées. Cette étape de polissage, délicate puisqu'elle peut causer la destruction du matériau, nécessite une bonne maîtrise.

Par ailleurs, des analyses structurales ont été menées par diffraction des rayons X sur les pastilles et les résultats sont reportés sur la figure 4.33. Pour tous les composites des traces de graphite sont visibles avec des pics de diffraction relatifs au carbone, ce qui confirme la contamination des pastilles lors du compactage. Pour le composite  $FeNi@SiO_2$  (*SPS2*), tous les pics caractéristiques du métal sont présents validant ainsi l'intégrité chimique du métal après enrobage. Après frittage, la silice n'est pas amorphe puisque ceci superposerait un spectre large à celui du métal, néanmoins elle ne diffracte pas vraisemblablement à cause de sa structure cristallographique complexe et désordonnée. Le diffractogramme du composite  $FeNi - NiZnCu$  synthétisé par croissance de ferrite (*SPS4*) révèle la présence de la phase métallique avec tous ces pics (donc intègre) mais aussi tous les plans caractéristiques de la phase spinelle. La formation de la structure spinelle est confirmée mais n'est pas parfaitement cristallisée puisque le pic (311) est moins intense que celui observé pour les autres composites  $FeNi - NiZnCu$  (*SPS7-10*). Une optimisation de la synthèse au moment de la croissance ou/et de sa calcination est indispensable afin d'améliorer l'ordre de la structure cristalline et donc l'inversion cationique.

Les tailles des microstructures ont été aussi évaluées pour tous les composites à partir des diffractogrammes<sup>44</sup> et les résultats sont reportés dans le tableau 4.8. Remarquablement, des tailles nanométriques ont été conservées, de même ordre de grandeur que celles observées pour chaque phase (FeNi ou NiZnCu) dans les poudres, c'est l'un des points forts de ce processus de frittage flash.

### 4.6.3 Propriétés magnétiques des pastilles : perméabilité complexe

Les propriétés magnétiques macroscopiques ont été caractérisées par magnétométrie pour toutes les pastilles et sont reportées dans le tableau 4.8. Pour tous les composites, on retrouve des propriétés douces. Le champ coercitif du composite métal-diélectrique

<sup>44</sup>En utilisant la loi de *Debye-Scherrer* (section 2.4.1).



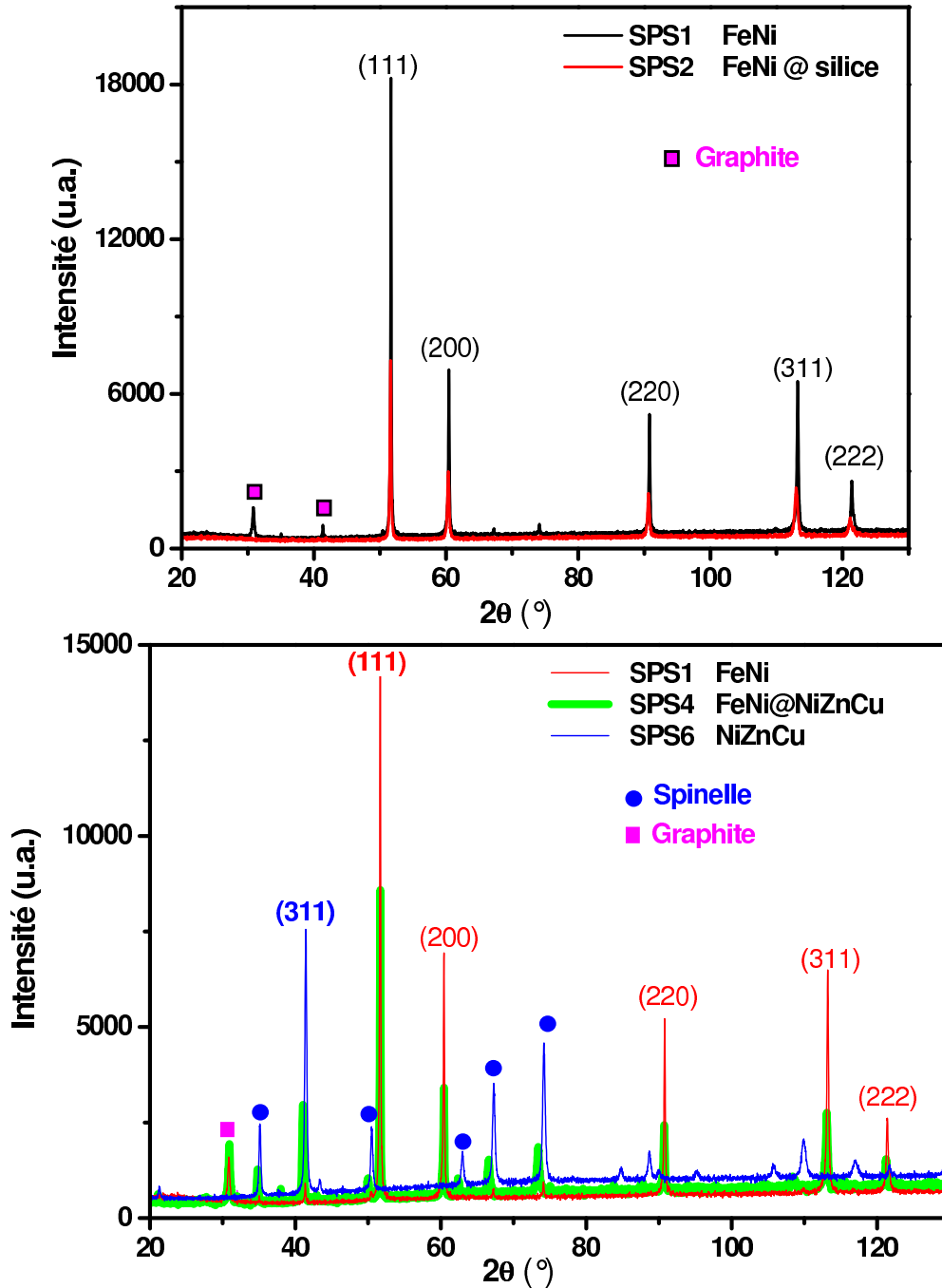


Fig. 4.33 – Spectres de diffraction des rayons X obtenus pour le composite  $FeNi@SiO_2$  (SPS 2) (haut), le composite  $NiZnCu$  (SPS 6) et  $FeNi - NiZnCu$  (SPS 4) synthétisé par voie chimique (bas). Les diffractogrammes obtenus pour les autres composites  $FeNi - NiZnCu$  (SPS 7-10) donnent globalement les mêmes résultats, mise à part un pic (311) plus prononcé et donc une maille spinelle mieux cristallisée.

(4000 A/m) est nettement plus élevée que celui du métal compacté (600 A/m), ce qui peut être attribué à la porosité introduite par la vitrification de la silice au moment du frittage-compactage flash.

Références	Composite	T <sub>Frittage</sub> (°C)	Épaisseur(mm)	H <sub>c</sub> (A/m)	$\sigma$ (Am <sup>2</sup> /kg)	$\sigma^*$ (Am <sup>2</sup> /kg)	[D <sub>XRD</sub> ] <sup>métal</sup> (D <sub>XRD</sub> ) <sup>ferrite</sup> (nm)
SPS1	FeNi (EC)	700	1.15	640	88	88	[46]
SPS2	FeNi@SiO <sub>2</sub> 45% (SG)	800	4.6	4000	30	[30]	[35]
SPS3	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	600	0.43	7335	55	55	[31] (29)
SPS4	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	700	1.9	5825	53	53	[38] (25)
SPS5	FeNi@NiZnCu 25% (CP)	800	5.7	1940	42	45	[46] (73)
SPS6	NiZnCu (CP)	700	1.98	3200	60	63	(54)
SPS7	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	600	2.09	6160	61	61	[23] (28)
SPS8	FeNi + NiZnCu 15% (CP)	700	1.89	2450	70	70	[38] (35)
SPS9	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	600	2.5	2960	63	63	[28] (60)
SPS10	FeNi + NiZnCu 15% (BM)	700	2.12	2790	71	71	[40] (81)

TAB. 4.8 – Propriétés magnétiques des différents nanocomposites mis en forme par compactage-frittage flash « SPS ».  $\sigma^*$  correspond à l'aimantation spécifique à saturation obtenue par extrapolation suivant une loi en  $1/H$ . Les tailles de grains  $D_{XRD}$  ont été extraites par ajustement des diffractogrammes des rayons X par la loi de « Williamson-Hall » tenant compte des contraintes internes du matériau [Che86].

Du même tableau 4.8, on constate que plus la température de calcination est élevée, plus les propriétés des composites  $FeNi - ferrite$  sont douces ( $H_c$  décroît) et plus on favorise l'inversion cationique dans le ferrite et donc on augmente l'aimantation à saturation globale du composite. À  $700^\circ C$ , cette dernière est optimale pour les composites  $FeNi - NiZnCu$  obtenus par mélange de poudres ( $\sigma_s \approx 70 Am^2 kg_{-1}$ ). Par contre, pour le composite métal-oxyde obtenu par croissance de ferrite, l'aimantation à saturation demeure faible à  $700^\circ C$  ( $\sigma_s \approx 55 Am^2 kg_{-1}$ ). Ceci s'explique en partie par une inversion cationique dans le ferrite qui reste inachevée et/ou une structure spinelle mal cristallisée (donc désordonnée) comme l'a montré l'analyse par diffraction des rayons X. Pour tous les composites  $FeNi - NiZnCu$ , la valeur encore relativement élevée du champ coercitif est principalement due au ferrite ( $H_c \approx 2000 A/m$  pour  $SPS4$ ). En effet, la distorsion du réseau cristallin introduit des contraintes dans le matériau qui contribuent à l'augmentation de l'anisotropie par effet magnétoélastique et donc du champ coercitif. Cette distorsion peut être mise en évidence par l'analyse faite par diffraction des rayons X. Comme exemple, pour le composite  $FeNi@NiZnCu$  ( $SPS4$ ), le paramètre de maille de la phase ferrite déduit du pic (311) du diffractogramme de la figure 4.33-bas est  $\approx 0.87$  nm alors qu'il est de  $\approx 0.84$  nm pour le ferrite  $NiZnCu$  seul ( $SPS6$ ).

Une autre remarque concerne l'architecture des composites  $FeNi - NiZnCu$  ( $SPS7-10$ , mélange des poudres), où on constate par le tableau 4.8 que les propriétés magnétiques se présentent approximativement comme la moyenne, pondérée par les rapports massiques, des propriétés des deux phases prises séparément<sup>45</sup>. De point de vue architectural, ceci laisse envisager l'existence de zones de ségrégation entre les phases dans le composite, confirmée aussi par microscopie électronique à balayage (fig 4.26).

Les spectres de la perméabilité initiale ont été relevés pour différents composites (voir fig. 4.34) en utilisant un impédancemètre HP 4195 possédant une fréquence maximale d'utilisation de 1.8 GHz, en collaboration avec l'unité mixte de recherche Thalès (R&T). Pour les composites ( $SPS8$  et  $10$ , mélange de poudres), les spectres apparaissent comme la superposition des spectres de la phase métallique et de la phase ferrimagnétique. Le meilleur facteur de mérite<sup>46</sup> est observé pour le ferrite NiZnCu ( $SPS6$ ,  $\mu_s \cdot f_r = 8.04$ , avec une fréquence de résonance  $f_r \approx 1200$  MHz). Pour le composite métal-diélectrique ( $SPS2$ ) et métal-ferrite ( $SPS4$ ), les spectres ne sont pas influencés par la présence du métal puisque la fréquence de résonance reste élevée ( $>300$  MHz), ce qui démontre une bonne isolation électrique assurée par une bonne dispersion de la phase métallique dans la phase isolante (silice ou NiZnCu). Néanmoins, dans ces deux derniers cas, la perméabilité initiale reste faible ( $\mu_i < 2.5$ ) nécessairement à cause d'une épaisseur d'entrefer importante entre les grains métalliques ou de la porosité résiduelle.

<sup>45</sup> Comme exemple, pour composite  $FeNi(15\%) + NiZnCu$  ( $SPS10$ ),  $H_c = 2790 A/m \approx 640 (FeNi) \times 0.15 + 3200 (NiZnCu) \times 0.85 = 2816 A/m$ .

<sup>46</sup> Facteur de mérite = produit de la perméabilité statique par la fréquence de résonance =  $\mu_s \cdot f_r$ . Ce facteur décrit les performances du matériau en régime dynamique (fréquence élevée). Quel que soit le mode d'aimantation du composite, par déplacement de parois ou par rotation des moments à l'unisson, la fréquence de résonance – des spins (résonance gyromagnétique) ou des parois – diminue lorsque la perméabilité augmente.

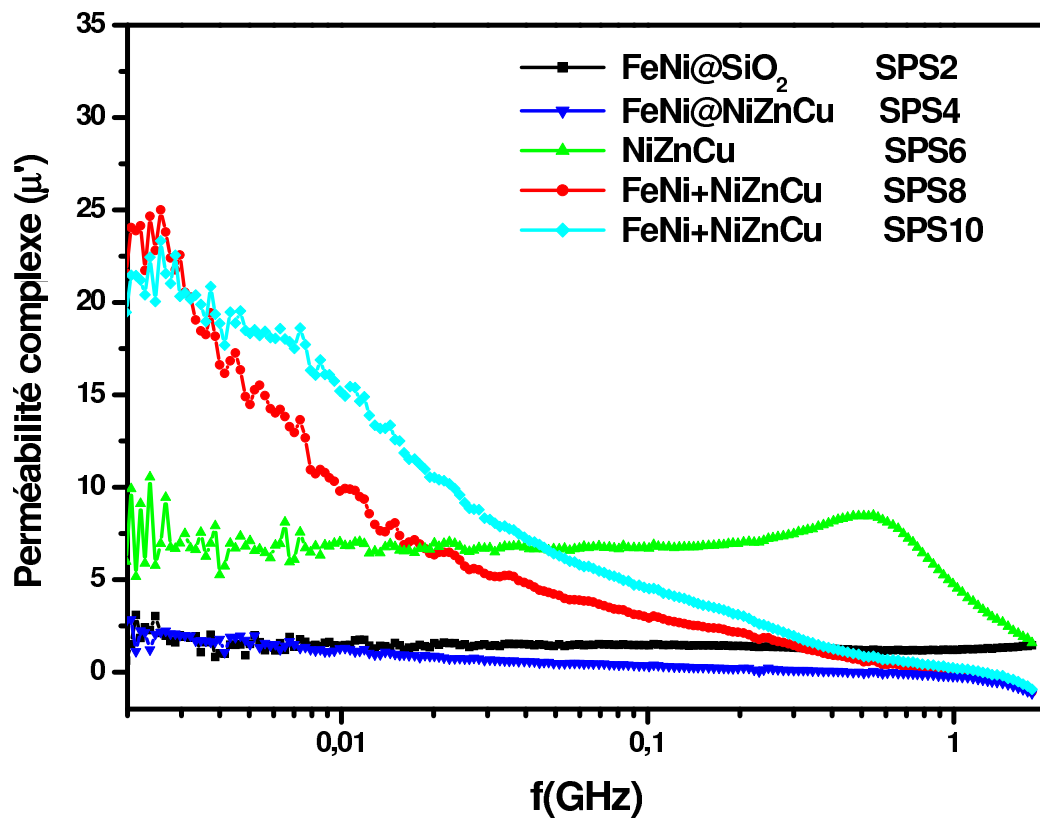


Fig. 4.34 – Spectres de la partie réelle de la perméabilité complexe initiale pour les composites (SPS 2-4-6-8-10, tab. 4.6).

# Conclusion et perspectives

Les objectifs fixés au début de ce travail de thèse étaient : élaborer un matériau composite magnétique doux en présence de deux phases métal/oxyde-spinelle ou métal/diélectrique et valider, par des analyses physico-chimiques, l'architecture, la composition et les propriétés magnétiques visées. La principale originalité de ces méta-matériaux tient au fait de profiter pleinement de la résistivité de la matrice hôte en limitant les effets démagnétisants soit par une couche mince diamagnétique, soit par une couche plus épaisse ferrimagnétique.

Parmi les divers matériaux possédant de telles caractéristiques, nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'élaboration et à la caractérisation de composites chargés en particules métalliques de fer-nickel. Pour les diverses applications, il est important de pouvoir disposer de particules de compositions particulières et de granulométrie nettement supérieure à 10 nm. Comme ces caractéristiques ne peuvent être obtenues par chimie douce, nous avons choisi d'utiliser des particules métalliques préparées par fusion en milieu cryogénique. Par contre, les particules constituant la matrice doivent être ultrafines ( $< 10$  nm) afin de faciliter un greffage homogène sur les grains métalliques par croissance de couches successives de nanoparticules. Dans ce cas la chimie douce donne des résultats très satisfaisants.

Pour cette raison, une partie de ce travail a été consacrée à une étude approfondie des propriétés structurales et magnétiques des ferrites spinelles  $Ni_xZn_yCu_{1-x-y}$  élaborés par co-précipitation chimique. Nous avons démontré plusieurs effets dont il faut tenir compte au cours de la synthèse. Comme exemple, la mise en évidence de l'inversion cationique entre sites tétraédriques et octaédriques des ions  $Zn^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , qui reste tributaire des conditions de frittage. Le taux de zinc dans le ferrite spinelle, permettant d'avoir un optimum de polarisation magnétique, a été aussi déterminé ( $x = y = 0.4$ ), tandis que l'adjonction de cuivre a permis une baisse de la température de frittage ( $900^\circ\text{C}$  au lieu de  $1200^\circ\text{C}$  pour les spinelles usuels). Ce résultat est très utile d'un côté pour le co-frittage des poudres avec un métal mais aussi pour la conservation d'un bon comportement de la perméabilité complexe à haute fréquence. La poudre nanométrique de  $NiZnCu$  obtenue par chimie douce présente des propriétés macroscopiques (aimantation à saturation, champ coercitif) équivalentes ou même plus douces que celles du matériau obtenu par broyage du massif. Par conséquent, son protocole de synthèse a pu être exploité pour l'élaboration des composites métal-oxyde.

D'un autre côté, la caractérisation de la poudre  $Fe_{30}Ni_{70}$ , nous a permis de bien définir les performances du matériau métallique à utiliser comme charge dans les composites. Celle-ci est passée par la mise en évidence de l'effet de la couche d'oxyde, indispensable

pour la manipulation de la poudre, sur la dégradation de l'aimantation à saturation de la poudre ( $\approx 40\%$  d'oxydes). Il faut absolument prévoir pour l'avenir un moyen pour minimiser la présence volumique de ces oxydes, par exemple en contrôlant d'avantage le processus de passivation des particules. Une deuxième idée, difficile à mettre en place mais qui peut s'avérer très efficace, serait de prévoir un environnement réducteur en pré-traitement avant le début de la synthèse de la matrice d'enrobage (par exemple durant l'étape de dispersion). Dans ce cas, toutes les étapes de synthèse doivent se faire sous atmosphère contrôlée. Ce processus de réduction ne doit pas être total puisque la couche d'oxyde a aussi ses vertus dans l'élaboration du composite  $FeNi@SiO_2$ .

Par ailleurs, l'analyse locale faite par holographie électronique, nous a permis de déterminer qualitativement les configurations magnétiques des particules de  $FeNi$ . Nous avons mis en évidence aussi le caractère quantitatif de cette technique par la mesure l'aimantation spontanée dans les particules, validée par les mesures macroscopiques. La configuration attendue type *vortex* s'est trouvée influencée par la présence de particules uniformément aimantées sous l'effet des interactions dipolaires (disposition sous forme de chaînes), sauf sur des grains pseudo-isolés. Dans ce cas, un modèle analytique micromagnétique a permis de décrire la distribution de l'aimantation dans la particule en proposant un diamètre du cœur de *vortex* équivalent au diamètre expérimental. Ceci a nécessité l'introduction d'une longueur d'échange effective prenant en compte les effets de forme dans les particules sphéroïdales. Les mesures macroscopiques, ayant aussi mis en évidence ces effets de forme (champ coercitif  $\approx$  champ démagnétisant), ont pu donc être corrélées aux analyses holographiques. Dans les deux cas, la longueur d'échange effective a été estimée à  $l_{ex}^* \approx 11 \text{ nm}$  comparée à  $l_{ex} \approx 5 \text{ nm}$ .

L'élaboration des composites type métal/diélectrique ( $FeNi$  ou  $Co@SiO_2$ ) a été aussi remarquablement validée par la présence de structures cœur-coquille. Ceci a nécessité l'utilisation de deux techniques dérivées du procédé de polymérisation Sol-Gel. L'efficacité de cette technique a été améliorée par l'utilisation d'une agitation ultrasonique de grande puissance. Les analyses structurales ont montré un enrobage uniforme et homogène autour des particules métalliques. Son épaisseur a été contrôlée par simple variation de volume du précurseur de la silice. Les propriétés magnétiques des composites sont quasiment équivalentes à celles du matériau métallique. Ces résultats ouvrent une voie très novatrice de point de vue applicatif. Principalement, les dispositifs électromagnétiques (moyennes et hautes fréquences) sont visés ainsi que les microsystèmes biologiques par la fonctionnalisation de la couche de silice biocompatible (traitement thérapeutique, Imagerie par résonance magnétique *IRM*, diagnostics...).

Les composites de type métal/oxyde ( $FeNi-NiZnCu$ ) ont été élaborés par croissance d'une couche de ferrite obtenue par co-précipitation. Les résultats ont été confrontés aux composites obtenus par simple mélange sous ultrasons et montrent une meilleure dispersion des particules métalliques dans la matrice de ferrite. Ils ont été mis en évidence par les analyses structurales mais aussi, remarquablement, par les mesures magnétiques qui révèlent un couple d'échange type ferri-ferromagnétique entre le fer-nickel et le ferrite spinelle. Malgré ces résultats très encourageants, le seul verrou qui reste à résoudre est de pouvoir améliorer les conditions de frittage. Il est intéressant à terme d'aboutir à un ferrite parfaitement cristallisé et où l'inversion cationique est optimale. Ce problème découle du fait que le frittage ne peut être réalisé classiquement sous air, sinon on oxydera

complètement la phase métallique. Les solutions qui peuvent être proposées sont : soit une meilleure oxydation des ferrites au cours de la synthèse à basse température avec un environnement mieux contrôlé en oxygène. Sinon la solution la plus originale serait de synthétiser des structures cœur-coquille  $FeNi@SiO_2$  sur lesquelles viendra croître le ferrite. L'objectif final étant de pouvoir fritter sous air une fois que les grains métalliques seront protégés par la silice contre l'oxydation. Ceci est parfaitement envisageable puisque l'affinité de la silice avec le ferrite spinelle en milieu aqueux a été démontrée dans le cadre de notre collaboration avec l'université de Calcutta (Inde) ou même dans la littérature [Hal05] [Yan04].

Sur le plan de la mise en forme des composites, la technique de frittage flash a montré des résultats très satisfaisants en terme de taux de densification des matériaux ( $> 90\%$ , sauf pour  $FeNi@SiO_2$ ,  $64\%$  due à la porosité de la couche de silice), mais aussi en terme de rigidité mécanique. Les premières mesures de résistivité ont montré des performances pas très convaincantes des composites, probablement liées directement à deux facteurs dégradants : la réduction des ferrites et la contamination des composites par le graphite au cours du processus de frittage flash. Ce dernier facteur a été mis en évidence par diffraction des rayons X. Les spectes de perméabilité initiale ont tout de même démontré la qualité de la dispersion du métal dans la matrice résistive que ce soit pour le composite  $FeNi@NiZnCu$  obtenu par croissance du ferrite mais aussi pour le composite  $FeNi@Silice$ . Le contrôle remarquable de l'épaisseur d'enrobage par la silice démontré à l'échelle nanométrique permettrait par un choix plus judicieux de l'épaisseur d'optimiser la perméabilité initiale du matériau. Bien que la dispersion a été prouvée pour le composite  $FeNi@NiZnCu$ , un meilleur contrôle des conditions de synthèse et de calcination du ferrite autour du métal permettra l'obtention d'une phase spinelle ayant les propriétés électriques attendues pour l'isolant.





## Annexe A

# Microscopie Électronique en Transmission MET

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique classique pour caractériser les nanoparticules. Elle permet de déterminer assez précisément la taille des particules. Elle permet aussi de déterminer la structure cristallographique du matériau par diffraction d'électrons. En mode haute résolution, il est possible de visualiser les plans atomiques et de déterminer la distance inter-plan réticulaire pour la comparer à celle du matériau massif. L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré : elle est de l'ordre du picomètre contre 500 à 800 nanomètres pour les photons de la lumière visible. Les images de microscopie électronique sont le résultat soit d'un contraste d'amplitude (mode à un faisceau), soit d'un contraste de phase (Haute Résolution).

La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique, et c'est en première approximation, avec l'outil simple qu'est l'optique géométrique que l'on peut étudier la formation de l'image en microscopie électronique en transmission. Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (la résolution) des images.

Sur le schéma A.1 des rayons se propageant selon trois directions différentes sont tracés, partant de trois points de l'échantillon.

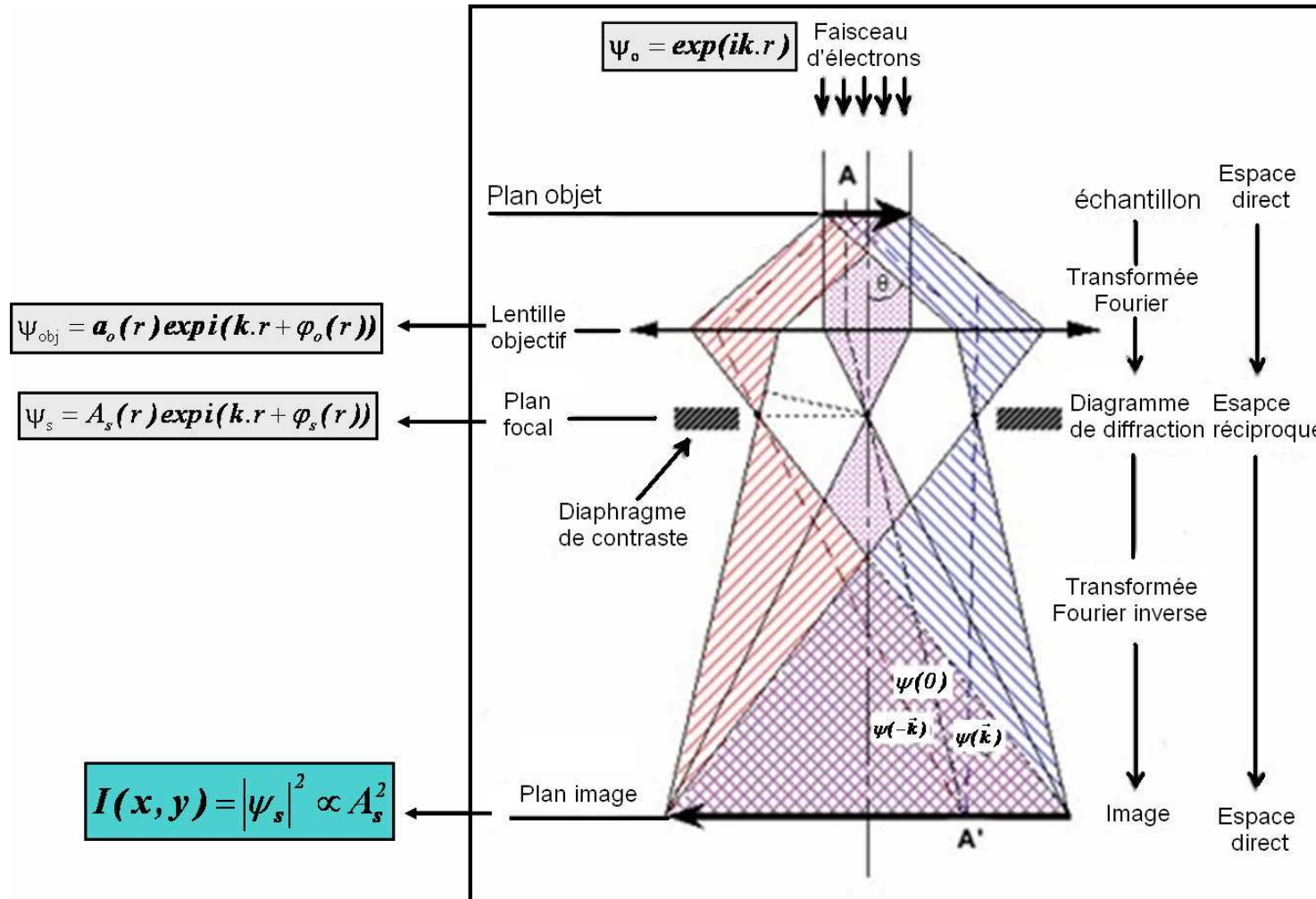


Fig. A.1 – Représentation schématique du trajet du faisceau d'électrons dans un microscope électronique en transmission. Les formes des fonctions d'ondes sont aussi reportées. L'intensité de l'image d'interférence (plan image) est proportionnelle à l'amplitude de la fonction d'onde initiale (contraste d'amplitude).

Par définition, les rayons se rassemblent dans le plan focal de la lentille en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique des propriétés géométriques du matériau, notamment de sa périodicité.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif (environ  $\times 50$ ), les lentilles inférieures permettant d'imager :

- soit le plan image de la lentille objectif pour le mode image ;
- soit le plan focal image de la lentille objectif pour le mode diffraction.

Le contraste final résulte dans ce cas de la variation à la sortie de l'échantillon de l'amplitude (ou intensité) du faisceau d'électrons. Dans la grande majorité des cas, le contraste d'amplitude est un contraste de diffraction pour lequel la différence d'amplitude est liée à l'intensité du faisceau diffracté par rapport à celle du faisceau transmis.

D'un point de vue expérimental, dans la colonne du microscope, un faisceau d'électrons, extraits d'un filament par chauffage (ou par effet de champ *FEG*, « Field Emission Gun ») et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50 kV à 3 MV) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla (lentilles du condenseur) (fig. A.2). La lentille de l'objectif (lentille magnétique) permet de former une image de l'objet avec les électrons qui interagissent fortement avec la matière traversée. Afin de récolter le maximum d'électrons transmis, l'échantillon doit être très mince : de 10 à 200 nm. Les électrons sont repris par un jeu de lentilles formant une image agrandie de l'objet (fig. A.2).

### Microscopie électronique en transmission à Haute Résolution HRMET

Les objets que l'on observe en *HRMET* contiennent évidemment un très grand nombre d'atomes, mais ils sont constitués par des couches de matière qui restent toutefois suffisamment fines (quelques nanomètres d'épaisseur) pour que seule la phase (et non l'amplitude) de l'onde électronique en soit affectée. Ces objets peuvent donc aussi être considérés, vis-à-vis des électrons incidents, comme des objets de phase. L'onde émergente peut alors être déterminée théoriquement d'une façon relativement simple en fractionnant l'épaisseur de l'objet en de multiples couches successives, de manière à ce que chacune d'entre elles soit suffisamment fine pour que la diffusion par une fraction et la propagation de l'onde incidente entre chaque fractions puissent être traitées séparément, avec un degrés d'approximation convenable. En calculant ainsi de proche en proche les ondes qui émergent des différentes couches en fonction des ondes qui y entrent, on arrive jusqu'à l'onde dans le plan de sortie de l'objet. C'est la technique dite de « multislice », qui nous permet de comprendre simplement la formation de l'onde émergente en haute résolution (si l'épaisseur de l'échantillon reste suffisamment fine), mais aussi de simuler les images *HRMET*.

### Cartographie chimique en microscopie électronique en transmission

Les images de composition chimique d'échantillons minces, représentant la distribution spatiale d'éléments, peuvent être obtenues à partir des rayons X (*EDX*, Énergie Dispersive des rayons X) ou d'images filtrées en énergie. L'efficacité de collecte en spectroscopie de perte d'énergie des électrons transmis (*EELS* : « *Electron Energy Loss Spectroscopy* ») est

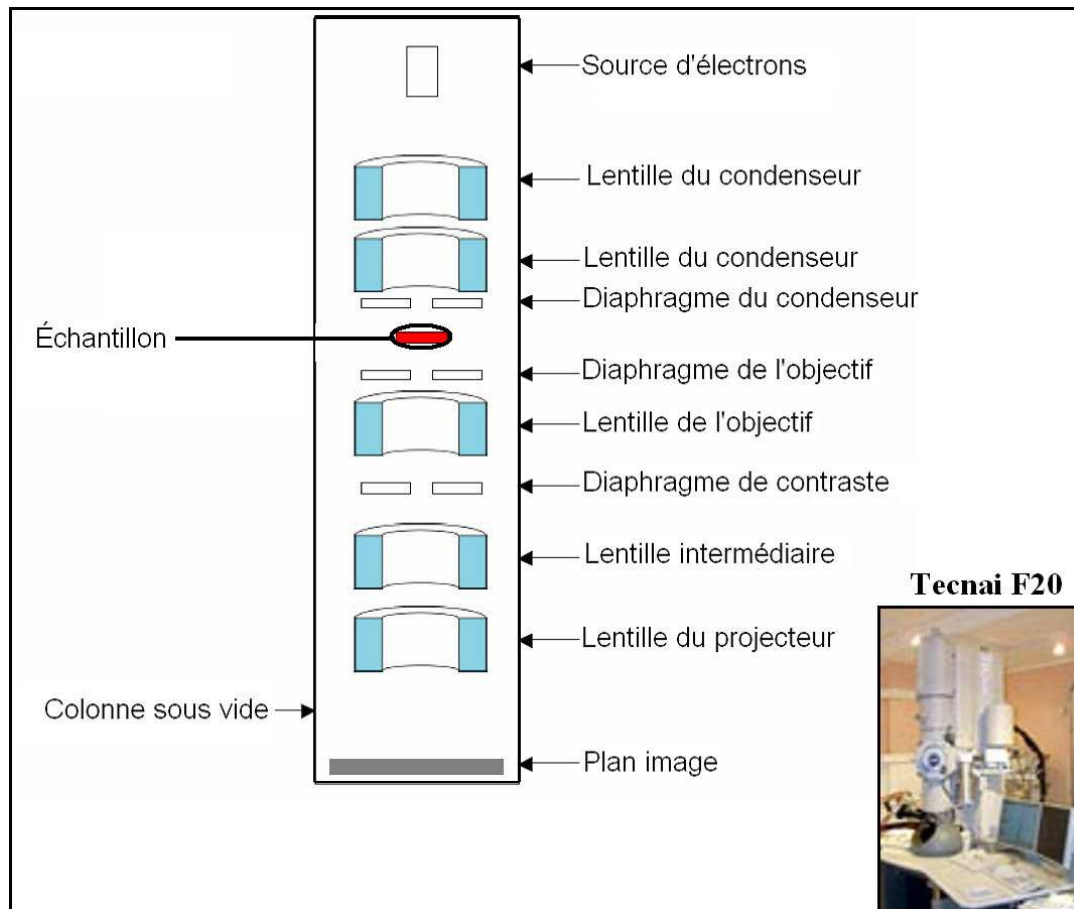


Fig. A.2 – Schéma interne simplifié de la colonne du microscope électronique en transmission. Le microscope utilisé dans le cadre de ce travail est un **TECNAI F20** avec une tension d'accélération de 200 kV et une résolution de pointe de 0.24 nm (Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est).

supérieure à celle des rayons X, en particulier pour les éléments légers. Le spectre *EELS* contient des informations analytiques sur la composition chimique et sur la concentration au travers des seuils d'ionisation, ainsi que sur la structure électronique (fonction diélectrique  $\epsilon$ ) et l'épaisseur en étudiant la région « Low-Loss » (faible perte d'énergie) et la structure fine des seuils d'ionisation (*ELNES* : Energy Loss Fine Structure). Ainsi, la microscopie électronique filtrée en énergie (EFTEM : « Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy ») est un outil puissant pour déterminer la composition à l'échelle nanométrique en science des matériaux ou en biologie. Cette méthode offre non seulement le mode filtrage en « zero-Loss », dans lequel uniquement les électrons non diffusés ou diffusés élastiquement contribuent à l'image (augmentation du contraste comparativement à une image non filtrée), mais le filtrage des électrons via une fenêtre en énergie donnée, résulte en une grande variété de modes d'imagerie élémentaire ESI (« Electron Spectroscopy Imaging »).

## Annexe B

# Microscopie Électronique à Balayage MEB

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

Dans le cadre de ce travail, les deux microscopes utilisés sont à canon à effet de champ type GEMINI (CECM, Vitry) et Hitachi (ENS, Cachan) possèdent 3 détecteurs : un détecteur d'électrons secondaires, un détecteur d'électrons rétro-diffusés et un détecteur de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

- Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De part leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

- Les électrons rétro-diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétro-diffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétro-diffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

– Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube.

La figure B.1 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

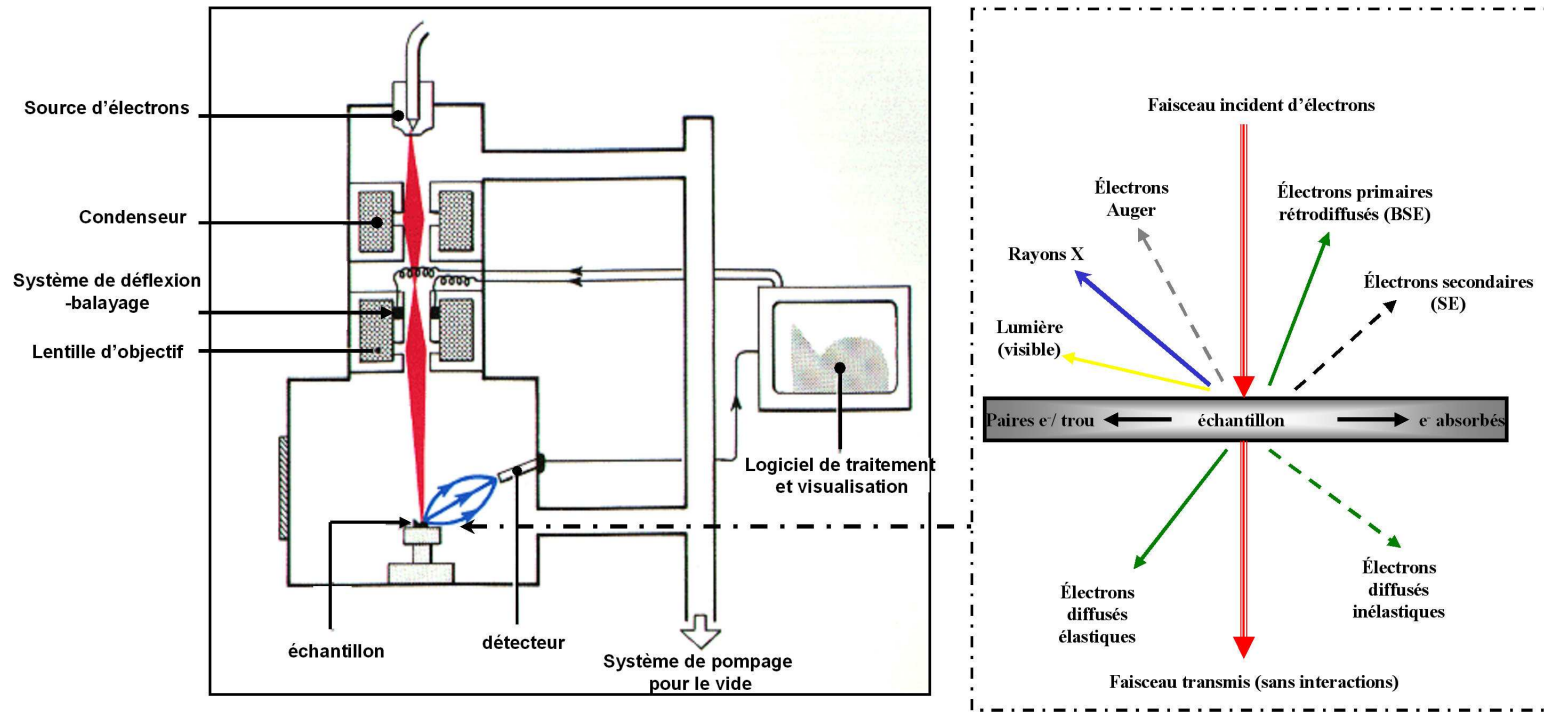


Fig. B.1 – À gauche, schéma interne d'un microscope électronique à balayage. À droite, représentation schématique des radiations émises et transmises par une surface attaquée par un faisceau d'électrons.





## Annexe C

# Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie *Mössbauer* présente d'énormes avantages en raison de son caractère de sonde locale et de son extrême sensibilité à l'environnement atomique et aux effets dynamiques des moments magnétiques intrinsèques. Les données obtenues par cette méthode sont donc des spectres résultant par des effets induits par les différentes espèces et non une moyenne de ces effets. Elle permet de distinguer précisément et de quantifier les différents types de **Fe** selon la nature de leur environnement et leur état de valence (dans les différentes phases présentes dans l'échantillon).

Par ailleurs, elle peut permettre, dans certaines configurations électroniques, de distinguer les atomes de surface des atomes de cœur dans les nanoparticules par exemple. De plus, la spectroscopie *Mössbauer* est sensible aux fluctuations dynamiques de l'aimantation dans la cas de particules magnétiques de petite taille. Cette sensibilité permet de mettre en évidence le passage de particules d'un état magnétiquement bloqué vers un état superparamagnétique en fonction de la température ou d'un champ appliqué.

Dans la pratique, la source de rayons  $\gamma$  émet un rayonnement monochromatique d'énergie  $E_0$  « dans le cas du fer le rayonnement est créé par un alliage paramagnétique contenant du cobalt qu'on irradie pour créer les atomes de  $^{57}\text{Co}$  ». Cette source est montée sur un vibreur électromagnétique, ce qui permet de faire varier, par effet *Doppler*, l'énergie des photons émis et d'accéder ainsi aux transitions entre les niveaux nucléaires.

L'échantillon magnétique qu'on veut étudier sert d'absorbeur. En changeant la vitesse de déplacement de la source, dans un mouvement uniformément accéléré, on peut faire balayer le spectre d'absorption par la raie d'émission et on mesure pour chaque vitesse le flux de neutrons transmis. La figure C.1 représente le résultat d'une telle caractérisation. En effet, pour le fer 57 noyau le plus étudié par l'effet *Mössbauer* en raison de ses applications en magnétisme, en présence d'un champ  $H$ , le niveau fondamental est décomposé en deux niveaux hyperfins et le niveau excité en quatre niveaux (levée de dégénérescence par effet Zeeman). Le spectre d'émission se compose alors en 6 raies (fig. C.1) dont les fréquences sont données par :

$$\Omega = \pm \frac{1}{2} (3\omega_e + \omega_0)$$

$$\Omega = \pm \frac{1}{2} (\omega_e + \omega_0)$$

$$\Omega = \pm \frac{1}{2} (-\omega_e + \omega_0)$$

$\omega_e = \gamma_e H_{loc}$  = fréquence de résonance gyromagnétique de l'état excité.

$\omega_0 = \gamma_0 H_{loc}$  = fréquence de résonance gyromagnétique de l'état fondamental.

$\gamma_e$  et  $\gamma_0$  étant les rapports gyromagnétiques respectivement de l'état excité et fondamental.

Lorsque le  $^{57}\text{Fe}$  appartient à un cristal magnétiquement ordonné, la raie  $\gamma$  est donc décomposé en six composantes (structure ferromagnétique), le champ qui agit étant le champ local  $\vec{H}_{loc}$  dépendant que de l'agitation thermique. Lorsqu'au contraire il est engagé dans un cristal paramagnétique, la fréquence de retournement des spins électroniques est trop élevée pour qu'il puisse voir autre chose que la valeur moyenne du champ local  $\langle \vec{H}_{loc} \rangle$  qui est nulle en absence de champ et très faible dans un champ : la raie n'est donc pas décomposé.

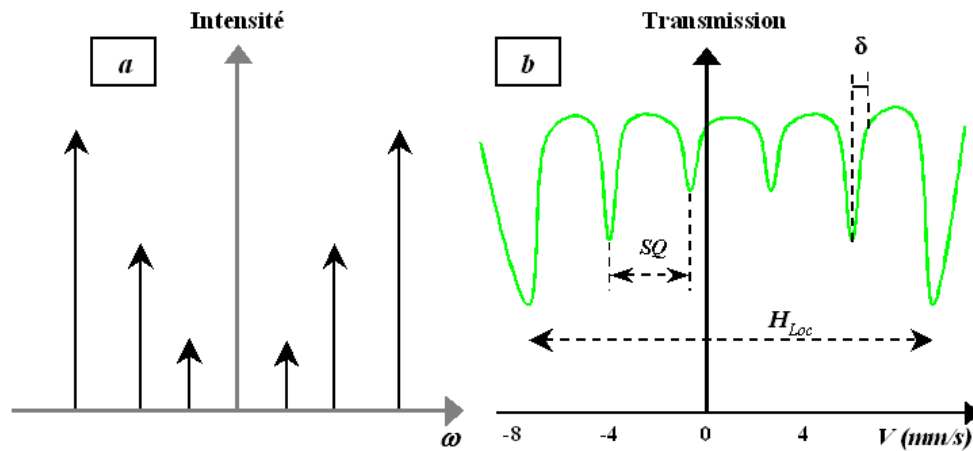


Fig. C.1 – (a) Décomposition Zeeman de la transition radiative  $3/2 \Rightarrow 1/2$  dans le  $^{57}\text{Fe}$ . (b) Spectre d'absorption résonant du  $^{57}\text{Fe}$  dans l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Les paramètres hyperfins accessibles sont :

- \* **Le Déplacement isomérique**  $\delta$  en mm/s lié à l'état de valence de l'atome absorbant. Les dimensions finies du noyau provoquent un couplage noyau-électron qui dépend de l'état de ceux-ci. Ce couplage produit un déplacement d'ensemble appelé déplacement isomérique, qui est en valeur relative, de l'ordre de  $(R/a)^2$  où R est le rayon du noyau, a celui des orbites atomiques. La mesure de ce déplacement permet d'identifier la nature de l'ion auquel appartient le noyau.
- \* **La séparation quadratique**  $SQ$  en mm/s, qui caractérise la symétrie locale des sites occupés par l'atome. En présence d'interactions magnétiques, on parle de

déplacement quadropolaire noté  $2e$ . Le défaut de sphéricité du noyau entraîne un couplage quadropolaire grâce auquel on peut déterminer quantitativement la répartition inhomogène du champ électrique là où se trouve le noyau.

\* **Le champ hyperfin  $H_{\text{hyp}}$**  en Tesla corrélé à l'interaction du moment magnétique dipolaire du noyau et l'induction  $B$  créée par son environnement électronique.



## Annexe D

# Magnétométrie à échantillon vibrant et Susceptométrie alternative

### Susceptométrie alternative

Le dispositif expérimental permet de caractériser un matériau magnétique par l'intermédiaire d'une application qui calcule numériquement :

- \* La perméabilité relative d'amplitude ;
- \* Le champ coercitif  $H_c$  correspondant à une aimantation nulle ;
- \* La polarisation rémanente  $J_r$  correspondant à un champ d'excitation nul ;
- \* La polarisation à saturation  $J_s$ , si le champ appliqué est suffisamment élevé pour saturer le matériau magnétique ;
- \* Les pertes magnétiques volumiques et massiques déduites de l'aire du cycle.

L'interface développée sous « *Matlab* » spécialement pour cette expérimentation permet l'acquisition du cycle d'hystérésis sur une période du courant d'excitation (fig. D.1).

Le champ sinusoïdal appliqué dans la chambre de mesure est généré par un solénoïde (fig. D.2) ( $L = 0.584\text{ m}$ ,  $N = 2281$ spires). En supposant que notre échantillon est bien positionné sur l'axe de révolution du solénoïde, le champ que voit celui-ci peut être estimé au champ créé sur l'axe d'un solénoïde parcouru par un courant  $I$ ,  $H = NI/L$ .

L'excitation du solénoïde est assurée par un générateur de fonction délivrant un signal sinusoïdal ayant une fréquence et une amplitude bien définies. Ce signal est amplifié à l'aide d'un amplificateur type *KEPCO 7850*, à gain réglable (amplifiant jusqu'à 8 A l'amplitude du signal injecté pour l'impédance de notre montage).

Un multimètre contrôle l'amplitude du courant sinusoïdal avant qu'il soit injecté dans le solénoïde. L'échantillon vient se loger dans un tiroir spécialement usiné pour contenir des capsules de forme circulaire contenant de la poudre à caractériser ou les pastilles compactées. Le tout est encastré dans la pièce cylindrique usinée pour former la chambre de mesure. Cette pièce centrale, ayant pour diamètre le diamètre interne du solénoïde, est fixée à l'extrémité par une tige en bois. Deux bobines ayant même nombre de spires ( $N' = 83$  spires), montées en série et en opposition, viennent prendre place sur cette pièce. La première joue le rôle d'une bobine de compensation, supprimant le flux parasite à

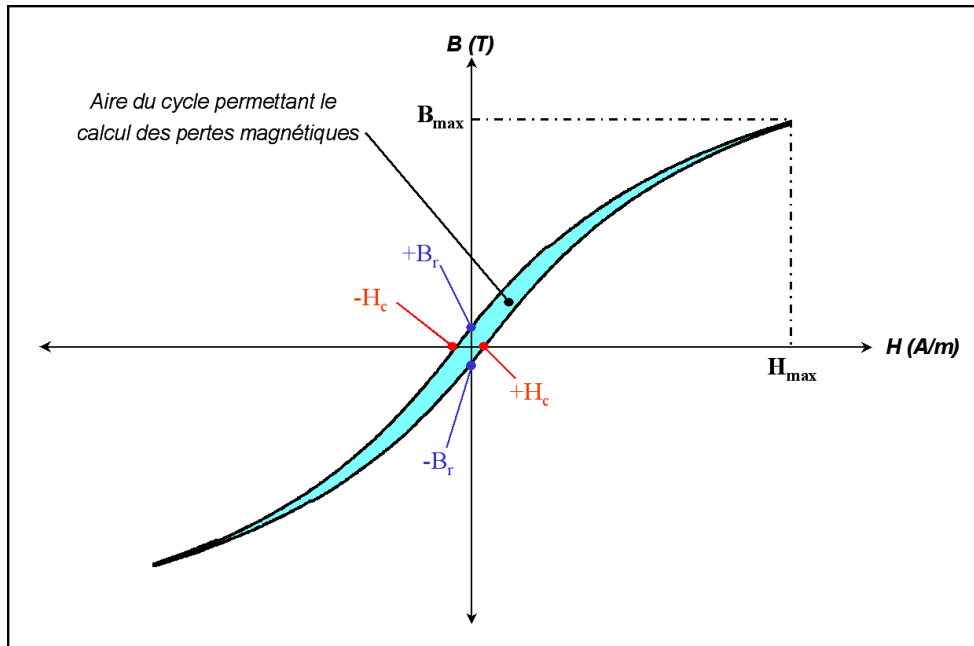


Fig. D.1 – Exemple de cycle d’hystérésis enregistré par susceptométrie alternative. Les différentes propriétés magnétiques macroscopiques (champ coercitif  $H_c$  (A/m), polarisation rémanente (T), pertes...) sont extraites directement sur le cycle par un calcul numérique.

aimantation nulle. La deuxième assure la mesure de la tension induite par l’aimantation de l’échantillon après son excitation (fig. D.2).

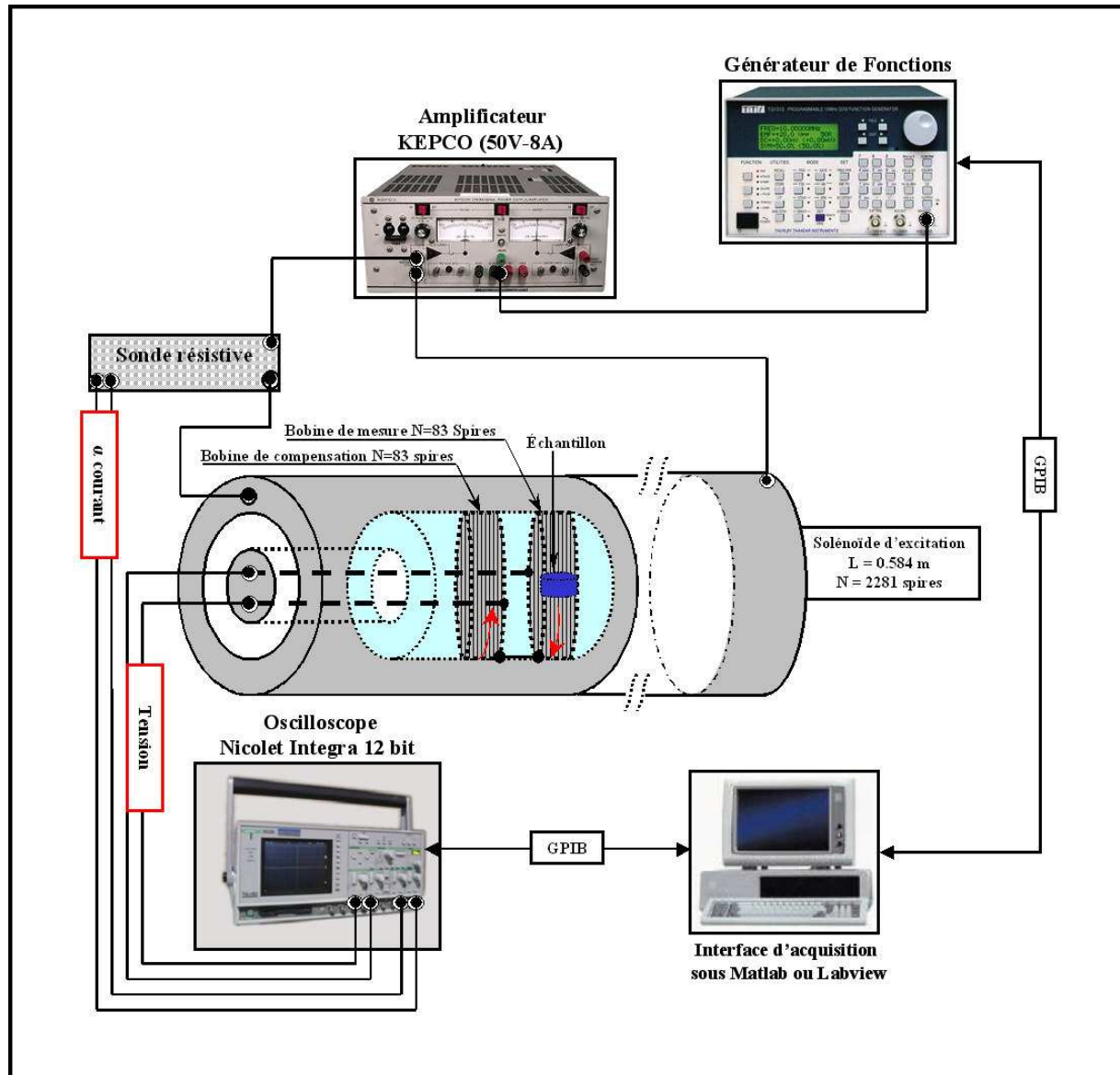


Fig. D.2 – Schéma global du dispositif expérimental de susceptométrie alternative (bobine de mesure + bobine de compensation).

Comme on peut le remarquer sur la figure D.2, la tension induite est relevée sur deux points de connexion sur la pièce cylindrique centrale. Les fils de connexion passent dans la tige de maintien pour venir ensuite se connecter sur une plaque assurant la liaison avec un câble coaxial.

Le signal est ainsi envoyé vers l'oscilloscope numérique 12 bit type Nicolet « *INTEGRA 10* » performant aux basses fréquences. L'oscilloscope calcule la moyenne sur le signal afin d'améliorer le rapport signal sur bruit<sup>1</sup>, et communique le flot des points mesurés sur une période d'excitation au poste de contrôle via une communication GPIB.

Par ailleurs, le poste de contrôle doit impérativement suivre la variation du courant d'excitation et donc du champ sur une période d'oscillation. Ceci permettra de tracer le cycle  $J=f(H)$  moyennant les deux vecteurs  $H=f(t)$  et  $J=f(t)$  sur une période d'excitation. Le courant alternatif, avant d'être injecté dans le solénoïde, passe par une sonde résistive de rapport  $\alpha$ . Il s'agit d'une résistance à couches épaisses non inductive pour limiter le déphasage entre le courant et à la tension mesurée. La tension aux bornes de la sonde est envoyée ensuite sur l'une des quatre voies de l'oscilloscope, d'une manière identique que pour la F.e.m. induite. L'oscilloscope calcule la moyenne sur ce signal et envoie un flot de points correspondant au courant d'excitation vers le poste de contrôle.

L'application de contrôle, assure d'un côté la configuration l'oscilloscope (Le calibrage, le choix de la voie pour chaque grandeur mesurée, le pas d'échantillonnage sur une période d'oscillation ce qui fixe le nombre de points acquis sur une période, le nombre de moyennes à effectuer (64, 128, 512, 1024) pour le Nicolet<sup>2</sup>, l'enclenchement du calcul de la moyenne etc...).

D'un autre côté dans le cas des matériaux magnétiques doux, le champ d'excitation est faible devant l'aimantation du matériau, c'est à dire  $|\vec{M}| \ll |\vec{H}|$ . Soit  $\overline{U_1}$  la moyenne sur la tension mesurée aux bornes de la sonde résistive et  $\overline{U_2}$  la moyenne sur la *f.e.m.* induite par l'aimantation du matériau, calculées par l'oscilloscope.

On peut donc déduire le champ magnétique d'excitation  $H(A/m)$

$$\overline{U_1} = \alpha I \text{ et donc } \overline{H} = \frac{N\overline{U_1}}{L\alpha}$$

et la polarisation magnétique du matériau

$$\overline{J} = \frac{1}{S_{mat}N'} \int_0^T \overline{U_2}(t) dt$$

où  $S_{mat}$  est la section du matériau. L'expression D montre qu'il faut bien intégrer la tension pour calculer l'amplitude de la polarisation magnétique. En effet, le programme de contrôle intègre numériquement le vecteur tension  $\overline{U_2}(t)$ . En l'absence d'une bobine de compensation et afin d'éliminer la contribution du champ dans l'air, on procède généralement à une

<sup>1</sup>Les bruits ayant une fréquence multiple de la fréquence de travail ne sont pas supprimés

<sup>2</sup>La moyenne n'est pas de grande utilité dans ce cas à cause de la bonne résolution d'acquisition numérique (12 bit) du « Nicolet » qui permet de réduire considérablement les bruits analogiques et de quantification.



correction par la section de la bobine de mesure  $S_{bob}$ . La polarisation effective du matériau correspond alors

$$\overline{J_{eff}} = \overline{J} - \mu_0 H \left( \frac{S_{bob} - S_{mat}}{S_{mat}} \right)$$

Pour calculer numériquement le champ coercitif, on recherche les éléments du vecteur  $\overline{H}$  dont les indices correspondent aux indices de la dernière valeur négative et la première valeur positive du vecteur  $\overline{J}$ . La moyenne sur ces deux valeurs donne une valeur estimative du champ coercitif  $H_c$ . La même méthode peut être aussi transposée pour l'estimation de l'induction rémanente  $B_r$ .

Les pertes magnétiques volumiques sont déduites de l'aire du cycle, elles représentent les pertes par ouverture du cycle. S'il s'agit d'un cycle quasi-statique ( $F \approx 1$  Hz), elles représentent un travail converti en chaleur par le processus d'aimantation dans le matériau magnétique (minimales si le processus n'est pas dissipatif). Si le cycle d'hystérésis est en régime dynamique, à ces pertes quasi-statiques viennent s'ajouter les pertes dynamiques dont une partie par effet Joule due à la propagation des courants induits dans les conducteurs.

Par définition la forme intégrale des pertes volumiques  $P_{TV}$  ( $W/m^3$ ) peuvent être estimées à

$$\overline{P_{TV}} = \underbrace{\int_{cycle} \overline{J(t)} dH}_{Aire\ du\ cycle}$$

On peut aussi exprimer directement la puissance moyenne consommée par le matériau magnétique

$$\overline{P_T} = \frac{1}{T} \frac{N}{N'} \int_0^T \overline{U_1(t)} \frac{\overline{U_2}}{\alpha}(t) dt$$

Finalement les pertes totales massiques ( $W/kg$ ) s'expriment par la relation

$$\overline{P_{Tm}} = \frac{\overline{P_{TV}}}{\rho}$$

où  $\rho$  représente la masse volumique du matériau. Les pertes volumiques et massiques sont déduites par un calcul numérique d'intégration et acquises par l'interface de contrôle au même terme que le cycle d'hystérésis et les autres paramètres de caractérisation magnétique.

## Magnétométrie à échantillon vibrant « VSM »

La technique expérimentale utilisée est basée sur la mesure du moment magnétique spécifique  $\sigma$  ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ ) en fonction du champ appliqué  $H$  ( $\text{A/m}$ ) dans un échantillon magnétique. La courbe obtenue est le cycle d'hystérésis  $\sigma = f(H)$ . Un matériau magnétique possédant un moment magnétique  $\vec{m}$ , considéré comme un dipôle ponctuel, rayonne un champ magnétique  $\vec{B}$  en tout point de l'espace, loin de la position du moment, repéré par le vecteur  $\vec{\rho}$

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi\rho^3} \left[ \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{\rho}) \cdot \vec{r}}{\rho^3} - \vec{m} \right] \quad (\text{D.1})$$

Si l'échantillon vibre sinusoidalement avec une amplitude  $A$  selon un axe ( $Oz$ ), la force électromotrice induite peut être exprimée en fonction du flux créé à travers une spire d'une bobine placée à proximité de l'échantillon par

$$e(t) = A\omega \frac{d\phi}{dt} \sin(\omega t) \quad (\text{D.2})$$

Sachant que l'échantillon est supposé ponctuel à une distance  $z_0$  de l'origine  $O$  sur l'axe ( $Oz$ ) et que la bobine de mesure est à une distance  $x_0$  de  $O$ , en injectant la relation D.1 dans D.2 on peut exprimer la forme intégrale de la f.e.m. créée

$$e(t) = \frac{3A\omega\mu_0 m}{4\pi} \sin(\omega t) \int \int_{\text{spire}} \frac{\rho(\rho \sin \theta + z)}{\rho_0^5} \left( 5 \frac{x_0^2}{\rho_0^2} - 1 \right) d\rho d\theta \quad (\text{D.3})$$

où  $(\rho, \theta)$  sont les coordonnées polaires d'un point de la surface de la spire,  $\rho_0^2 = x_0^2 + \rho^2 \cos^2 \theta + (\rho \sin \theta + z)^2$  et  $m$  représente le module du moment magnétique global de l'échantillon exprimé en  $\text{Am}^2$ . Si on considère le déplacement du matériau négligeable par rapport à ses dimensions ( $z \approx z_0$ ), la double intégrale sur la surface de la spire peut être considérée comme constante =  $K_{int}$ . Elle dépend uniquement de la géométrie de la spire. Dans le cas d'une bobine à  $N$  spires, la relation D.3 peut être réduite à

$$e(t) = K_{int} N A m \omega \mu_0 \sin(\omega t) \quad (\text{D.4})$$

Dans le cas d'un champ appliqué statique, la f.e.m. est induite uniquement par le champ magnétique rayonnée par l'échantillon, on peut donc déduire son moment magnétique spécifique  $\sigma$  ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ ) à partir de la relation D.4

$$\sigma = \frac{m}{\text{masse}} = K \frac{E}{\text{masse } f} \quad (\text{D.5})$$

- $K \propto K_{int} N A$  rapport dépendant de la géométrie du système de détection (une ou plusieurs bobines). Il a été étalonné à 175 pour la géométrie des bobines de mesure du VSM utilisé (fig. D.3). L'étalonnage est réalisé généralement à l'aide d'un matériau magnétique massif dont l'aimantation spécifique est connue (fil de nickel...);
- $E$  = amplitude de la tension induite mesurée aux bornes des bobines de mesure (mV);
- $f = 2\pi\omega$  vitesse de vibration de l'échantillon (Hz);
- $\text{masse}$  = masse de l'échantillon (g).

La polarisation magnétique  $J(T)$  peut être calculée à partir du moment magnétique spécifique

$$J = \mu_0 \rho_m \sigma \quad (\text{D.6})$$

où  $\rho_m$  est la masse volumique du matériau ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

L'échantillon est placé au milieu de quatre bobines montées deux à deux en série et en opposition (dans une configuration de type *Helmholtz*) afin d'uniformiser et optimiser la sensibilité du système de mesure. La position de l'échantillon a été centrée par rapport aux quatre bobines de mesure afin d'obtenir un maximum d'amplitude sur le signal relevé et une constante géométrique  $K_{int}$  optimale (fig. D.3) [Mou01].

Un système d'acquisition numérique permet de configurer tous les appareils de mesure en temps réel et de relever l'aimantation spécifique pour chaque valeur de champ appliqué  $H$ . Le système de mesure à détection synchrone « *Lock-in* » permet de sortir le signal, correspondant à la tension induite aux bornes des bobines de mesure, du bruit dans lequel est noyé. Ceci permet la compensation du bruit rayonné et de l'ondulation résiduelle du champ d'excitation.

Une communication *GPIB* (Ni488.2) permet de configurer tous les appareils de mesure et de transférer les données vers le poste de contrôle. Le gaussmètre, grâce à sa sonde à effet Hall placée dans l'entrefer de l'électroaimant, communique la valeur du champ magnétique statique appliqué dans la chambre de mesure.

Selon les besoins en termes de champ appliqué deux alimentations bipolaires alimentent l'électroaimant. Une première alimentation continue stabilisée de type *KEPCO* permet de varier le champ de  $-405$  mT à  $+405$  mT, pour plus de résolution pour les faibles valeurs. Une deuxième alimentation de type *VARIAN* balaye les champs plus importants de 10 mT jusqu'à 0.9 T avec une précision de 0.05 mT. Il est indispensable de mettre le circuit de refroidissement en marche avant toute excitation pour éviter l'échauffement de l'électroaimant. D'un autre côté un cryostat en PVC, spécialement usiné avec un circuit fermé de circulation d'azote liquide, peut être inséré à l'intérieur de la chambre de mesure permettant le refroidissement local de l'échantillon à des basses températures. Ceci est nécessaire pour relever les courbes thermomagnétiques  $\sigma = f(T)$  avec  $80 \leq T \leq 300$  K, en refroidissant à 77 K et en laissant l'échantillon se réchauffer jusqu'à l'ambiante. Un thermocouple monté à proximité de l'échantillon permet de relever la température pour chaque point de mesure. Un multimètre « Keithley » communique cette température au programme de contrôle. On peut aussi relever des cycles d'hystérésis  $\sigma = f(H)$  à basse température mais uniquement à  $\approx 80$  K en alimentant le cryostat en azote liquide en continu tout le long de la mesure.

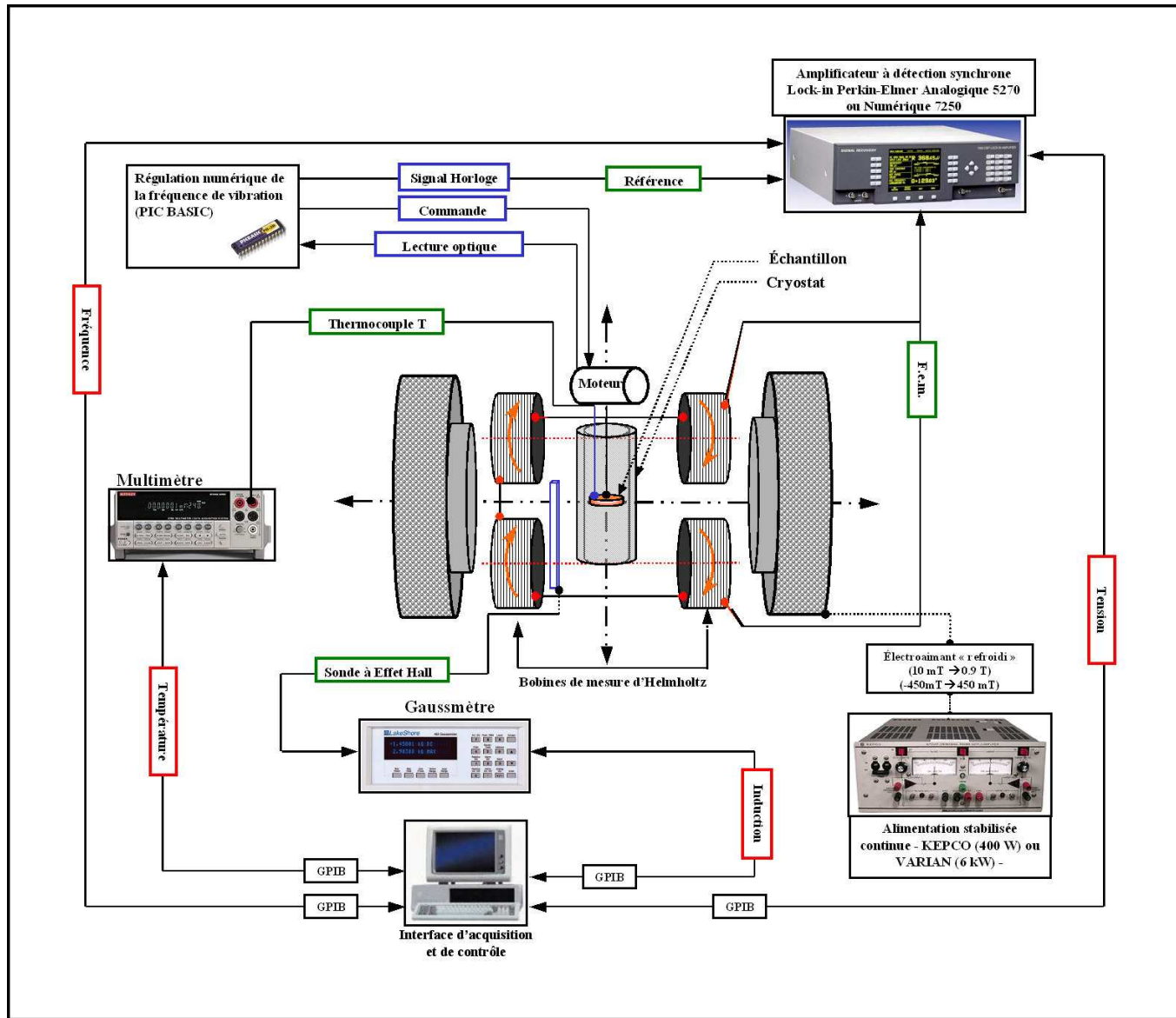


Fig. D.3 – Schéma global du dispositif expérimental du magnétomètre à échantillon vibrant. Les dimensions ne correspondent pas à l'échelle réelle.

L'échantillon est fixé à une tige et le tout vient se loger dans un tube en bakélite fixé à l'électroaimant. La tige est attaché à l'excentrique d'un moteur à courant continu commandé par un microcontrôleur de type *PICBASIC*. Un programme, développé en Basic et transféré sur le microcontrôleur, assurera l'asservissement du moteur avec une boucle de correction de la vitesse de rotation. Cette dernière est définie par le microcontrôleur sous forme de consigne logique allant de 1 à 255 (8 bit). Ces niveaux correspondent à des fréquences de rotation allant de 0 à 70 Hz ( $f = 2\pi\omega$ ) pour la gamme de moteur CC utilisé. La géométrie de l'excentrique impose une amplitude de vibration de l'échantillon de  $\approx 1$  mm. La fréquence de rotation est mesurée par lecture optique sur le codeur du moteur et est transférée ensuite sur un diviseur de fréquence permettant de remonter à la fréquence réelle. Cette même valeur servira pour l'asservissement de la boucle de correction et sera affichée en temps réel sur le boîtier du microcontrôleur. D'un autre côté, le signal d'horloge généré par le diviseur de fréquence est injecté comme tension de référence de l'amplificateur à détection synchrone. La détection ne sera effectuée que si la phase du signal est verrouillée sur la phase de la consigne. À chaque point de mesure, le lock-in envoie instantanément l'amplitude de la tension induite et la fréquence de vibration de l'échantillon vers le poste de contrôle pour le calcul numérique de  $\sigma$  (eq. D.5).

Une interface développée sous *Matlab* configure toutes les communications *GPIB* et réceptionne les grandeurs mesurées sur chaque appareil de la chaîne d'acquisition (fig. D.3). De plus, L'interface trace en temps réel le cycle d'hystérésis quasi-statique  $\sigma = f(H)$  point par point. Un menu à choix multiple permet de sélectionner l'opération à exécuter (acquérir un point de mesure, changer le calibre du Lock-in pour affiner la sensibilité, sauvegarder le cycle...).

Le programme demande, comme paramètre d'entrée pour le calcul de  $\sigma$ , la masse de l'échantillon en grammes.



# Bibliographie

- [Abe04] C.M Fu, C. Y. Hsu, Y. C. Chao, D. S. Kim, N. Matsuchita, M. Abe « *Tunnel magneto-impedance effect of the ZnNi-Ferrite encapsulated NiFe microspheres* » *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) e1839.
- [Age99] J. Ageron « *Ferrites NiZnCu à basse température de frittage pour composants H-VHF intégrés* » *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble* (1999).
- [Aha59] Y. Aharonov, D. Bohm « *Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory* » *Phys. Rev.* **115** (1959) 485.
- [Aha66] A. Aharoni « *Magnetization curling* » *Phys. Stat. Sol.* **16** (1966) 3.
- [Aha84] A. Aharoni « *Magnetization distribution in an ideally soft sphere* » *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1049.
- [Aha90] A. Aharoni « *Magnetostatics of Curling in finite cylinder* » *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 255.
- [Ahar90] A. Aharoni « *Upper bound to a single-domain behavior of a ferromagnetic cylinder* » *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 2992.
- [Ahm04] T. T. Ahmeda, I. Z. Rahmana, S. A. M. Tofail « *Effect of copper ion distribution on the magnetization of nanoscaled NiZn ferrite* » *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) 2250.
- [Alb00] A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. Macedo « *Nanosized powders of NiZn ferrite : Synthesis, structure, and magnetism* » *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 4352.
- [All02] P. Allia, M. Coisson, J. Moya, P. Tiberto, F. Vinai « *Granular metallic systems as interacting superparamagnets : anhysteretic magnetization and hysteresis loops* » *J. Mag. Mag. Mater.* **254-255** (2003) 143.
- [Amm06] M. Ammar, P.K. Chakrabarty, A. Kákay, L.K. Varga, F. Mazaleyrat « *Physical and magnetic particle size of superparamagnetic ultrafine ferrite grains* » *Proceedings JEMS'06, San Sebastian* (2006).
- [Amm08a] M. Ammar, M. LoBue, E. Snoeck, M. Hÿtch, Y. Champion, R. Barrué, F. Mazaleyrat « *A quantitative analysis of magnetic vortices in Permalloy nanoparticles characterized by electron holography* » *J. Magn. Magn. Mater.* (2008).
- [Amm07] M. Ammar, F. Mazaleyrat, J. P. Bonnet, P. Audebert, A. Brosseau, G. Wang, Y. Champion « *Synthesis and characterization of core-shell structure silica-coated  $Fe_{29.5}Ni_{70.5}$  nanoparticles* » *Nanotechnology* **18** (2007) 285606.
- [Amm08b] M. Ammar, J. P. Bonnet, F. Mazaleyrat, P. Audebert, A. Brosseau, G. Wang, Y. Champion « *Surface sonochemical engineering of cobalt nanoparticles synthesized by evaporation-condensation route* » *à paraître* (2008).

- [Aqu05] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, R. Perzynski « *Magnetization temperature dependence and freezing of surface spins in magnetic fluids based on ferrite nanoparticles* » *Phys. Rev. B* **72** (2005) 184435.
- [Aud05] P. Audebert, F. Miomandre « *Procédé sol-gel de polymérisation* » *Techniques de l'Ingénieur* **J5820** (2005).
- [Bac86] J. C. Bacri, R. Parzynski, D.Salin, V.Cabuil, R. Massart « *Magnetic colloidal properties of ionic ferrofluids* *J. Magn. Magn. Mater.* **62** (1986) 36.
- [Bea59] C. P. Bean, J.D Livingston « *Superparamagnetism* » *J Appl. Phys.* **30** (1959) 120S.
- [Bec00] P. G. Berco, H. R. Bertorello « *Localized canting effect in Zn-substituted Ni ferrites* » *J. Magn. Magn. Mater.* **213** (2000) 56.
- [Ber84] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot « *Métallurgie générale* » *Masson* (1984).
- [Ber96] G. Beranger « *Les alliages de fer et de nickel : 100 ans après la découverte de l'INVAR* » (1996).
- [Ber98] G.Bertotti « *Hysteresis in magnetism* » *Acad. Pres* (1998) p103.
- [Ber98] G.Bertotti « *Hysteresis in magnetism* » *Acad. Pres* (1998) p171.
- [Ber98] G.Bertotti « *Hysteresis in magnetism* » *Acad. Press* (1998) p172.
- [Ber98] G.Bertotti « *Hysteresis in magnetism* » *Acad. Pres* (1998) p175.
- [Ber98] G.Bertotti « *Hysteresis in magnetism* » *Acad. Pres* (1998) p518.
- [Big83] J. Bigot, A. G. Goursat, G. Vernet, J. F. Rimbart, J. Foulard, T. Sarle *FR Patent no. 8307414* (1983).
- [Big93] J. Bigot « *Preparation and properties of nanocrystalline powders obtained by cryogenic melting* » *Ann. Chim. Fr.* **18** (1993) 117.
- [Bön03] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow « *A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles* » *Inog. Chim. Acta* **350** (2003) 617.
- [Boz51] R. M. Bozorth « *Ferromagnetism* » *New York : Van Nostrand* (1951) 109.
- [Boz51] R. M. Bozorth « *Ferromagnetism* » *New York : Van Nostrand* (1951) 211.
- [Boz51] R. M. Bozorth « *Ferromagnetism* » *New York : Van Nostrand* (1951) 871.
- [Bra87] R. A. Brand « *Improving the validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys : Part I : Unpolarized source* » *Nucl. Instrum. Methods B* **28** (1987) 398.
- [Bri90] C. J. Brinker, G. W. Scherer « *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* » *Elsevier Science (USA), Academic Press* (1990).
- [Bro57] W. F. Brown « *Criterion for Uniform Micromagnetization* » *Phys. Rev.* **105** (1957) 1479.
- [Bro60] W.F. Brown « *Single domain particles : New uses of old theorems* » *Amer. J. Phys.* **28** (1960) 542.
- [Bro60] E.H. Frei, W.F. Brown « *Micromagnetics and fine Particles, The Fundamental Theorem of Fine-Ferromagnetic-Particle Theory* », *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 993.



- [Bro63] W. F. Brown « *Micromagnetics* » Interscience, New York (1963) p85.
- [Bro69] W. F. Brown « *The fundamental theorem oh the theory of fine ferromagnetic particles* » *Ann. New York Acad. Scien.* **147** (1969) 463.
- [Bru78] J. P. Brunelle « *Preparation of catalysts by metallic complex adsorption of mineral oxides* » *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 1211.
- [Bri97] P. Brissonneau « *Magnétisme et matériaux magnétiques* » *Hermes* (1997) 173.
- [Cai02] C. Caizer, M. Stefanescu « *Magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite powder prepared by the glyoxylate precursor method* » *J. Phys. D : Appl. Phys.* **35** (2002) 3035.
- [Cha84] J. N. Chapman « *The investigation of magnetic domain structures in thin foils by electron microscopy* » *J. Phys. D : Appl. Phys.* **17** (1984) 623.
- [Cha06] P. K. Chakrabarti, B. K. Nath, S. Brahma, S. Das, K. Goswami, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, D. Das, M Ammar, F. Mazaleyrat « *Magnetic and hyperfine properties of nanocrystalline  $Ni_{0.2}Zn_{0.6}Cu_{0.2}Fe_2O_4$  prepared by a chemical route* » *J. Phys. : Condens. Matter* **18** (2006) 5253.
- [Che86] C. Wen Chen « *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials* » Dover Publications, New Ed edition (1986).
- [Chen06] J. Cheng , X. Ni, H. Zheng, B. Li, X. Zhang, D. Zhang « *Preparation of Fe(core)/SiO<sub>2</sub>(shell) composite particles with improved oxidation-resistance* » *Mater. Res. Bull.* **41** (2006) 1424.
- [Chi64] S. Chikazumi « *Physics Of Magnetism* » Krieger (1964).
- [Chi00] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault, J. M. Grenèche, « *Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite* » *J. Phys. : Condens. Matter* **12** (2000) 7795.
- [Chi01] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy , N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani « *Mixed spinel structure in nanocrystalline  $NiFe_2O_4$*  » *Phys. Rev. B* **63** (2001) 184108.
- [Cus04] B. L. Cushing, V. L. Kolessnichenko, C. J. O'Connor « *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles* », *Chem. Rev.* **104** (2004) 3898.
- [Cus05] B. L. Cushing, V. O. Golub, M. Henry, B. L. Oliva, E. Cook, C. W. Holmes, C. J. O'Connor « *Effects of annealing on the magnetic properties, size and strain of gold-coated Permalloy nanoparticles* » *Nanotechnology* **16** (2005) 1701.
- [Din97] J. Ding, R. Street, P. G. McCormick, « *Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying* » *J. Magn. Magn. Mater.* **171** (1997) 309.
- [Dor90] J. L. Dormann, M. Noguès « *Magnetic structures of substituted ferrites* » *J. Phys. : Condens. Matter* **2** (1990) 1223.
- [Dor92] J. L. Dormann, D. Fiorani, « *Magnetic Properties of Fine Particles Delta Series, North-Holland* (1992).
- [Dor96] J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, M. Noguès « *Thermal variation of the relaxation time of the magnetic moment of  $\gamma Fe_2O_3$  nanoparticles with interparticle interactions of various strengths* » *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14291.

- [Dor97] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc « *Magnetic relaxation in fine particle systems* » *Adv. Chem. Phys.* **98** (1997) 283.
- [Dor98] J. L. Dormann, L. Spinu, E. Tronc, J. P. Jolivet, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani « *Effect of interparticle interactions on the dynamical properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles* » *J. Magn. Magn. Mater.* **183** (1998) L255.
- [Duh05] C. Duhamel, Y. Champion, M. Tence, M. Walls « *Synthesis of controlled-chemistry ultrafine Fe<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> nanopowders* » *J. All. Comp.* **393** (2005) 204.
- [Duh05] D. L. Huber « *Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles* » *Small* **1** (2005) 482.
- [Dun00] R. E. Dunin-Borkowski, M. R. McCartney, B. Kardynal, S. S. P. Parkin, M. R. Scheinfein, D. J. Smith « *Off-axis electron holography of patterned magnetic nanostructures* » *J. Microsc.* **200** (2000) 187.
- [Dun04] R. E. Dunin-Borkowski, M. R. McCartney, D. J. Smith « *Electron Holography of nanostructured materials* » *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **3** (2004) 41.
- [Dun04] R. E. Dunin-Borkowski, T. Kasama, A. Wei, S. L. Tripp, M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. J. Harrison, A. Putnis « *Off-axis electron holography of magnetic nanowires and chains, rings, and planar arrays of magnetic nanoparticles* » *Microsc. Res. Tech.* **64** (2004) 390.
- [Eks01] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö « *Determination of the hydroxyle group content in silica by thermogravimetry and a comparison with <sup>1</sup>H NMR results* » *Thermochim. Acta* **379** (2001) 201.
- [Est97] C. Estournés, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P. Wissler, J. L. Guille « *Nickel nanoparticles in silica gel : Preparation and magnetic properties* » *J. Magn. Magn. Mater.* **173** (1997) 83.
- [Fon02] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreño, E. Longo, E. R. Leite « *Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub>* » *Phys. Rev. B* **66** (2002) 104406.
- [Fow57] R. H. Fowler « *Sur quelques problèmes de radioactivité et de ferromagnétisme* » *Ann. de l'Institut Henri Poincaré* **tomé 3** (1932) 115.
- [Fre57] E.H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves « *Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles* » *Phys. Rev.* **106** (1957) 446.
- [G.A04] L'algorithme génétique (GA) utilisé a été développé par **A. Kākay**, disponible en ligne <http://www.szfki.hu/attila/software.html>.
- [Gab49] D. Gabor « *Microscopy by reconstructed wave-fronts* » *Proc. roy. Soc. London A* **197** (1949) 454.
- [Ger84] R. M. German « *Powder Metallurgy Science* » *Metal Powder Industries Federation, Princeton. NJ.* (1984).
- [Goy98] G. F. Goya, H. R. Rechenberg, J. Z. Jiang « *Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite* » *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 1101.
- [Gra76] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman « *Ultrafine metal particles* » *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 220.
- [Gra76] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman « *Ultrafine metal particles* » *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 2200.

- [Gri74] N. W. Grimes « *On the Specific Heat of Compounds with Spinel Structure. II. Zinc Ferrite, a Paramagnetic Compound with Magnetic ion Occupying the Octahedral Site* » *Proceed. Roy. Soc. Lon. (A), Math. Phys. Sci.*, **338** **1613** (1974) 223.
- [Heb03] C. Hébert, P. Schattschneider « *A proposal for dichroic experiments in the electron microscope* » *Ultramicroscopy* **96** (2003) 463.
- [Hae07] T. Haeiwa, K. Segawa, K. Konishi « *Magnetic properties of isolated Co nanoparticles in SiO<sub>2</sub> capsule prepared with reversed micelle* » *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) e809.
- [Hal05] S. Hallynck « *Élaboration et caractérisations de composites chargés en ferrite spinelle à morphologie contrôlée pour utilisations micro-ondes* » *Thèse de doctorat de l'Université Strasbourg I-Louis Pasteur* (2005)
- [Hen04] C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant « *Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels : a multi-element EXAFS study* » *J. Phys. : Condens. Matter* **19** (2007) 076214.
- [Her63] A. Herpin « *Théorie du magnétisme* » *Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires* (1968) p751.
- [Her07] R. Hergt, S. Dutz « *Magnetic particle hyperthermia – biophysical limitations of visionary tumour therapy* » *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 187.
- [Hoc00] J. F. Hochepped, P. Bonville, M. P. Pileni « *Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals : Syntheses and Unusual Magnetic Properties* » *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) 905.
- [Hol69] W. B. Holzapfel, H. G. Drickamer « *Effect of Pressure on the Néel Temperature of Cobaltous Oxide* » *Phys. Rev.* **183** (1969) 323.
- [Hon00] J. Hong, L. Gao, S. D. D. L. Torre, H. Miyato, K. Miyamoto « *Spark plasma sintering and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites* » *Mater. Lett.* **43** (2000) 27.
- [Hub98] A. Hubert, R. Schäfer « *Magnetic domains* » *Springer* (1998) p121.
- [Hýt03] M. J. Hýtch, R. E. Dunin-Borkowski, M. R. Scheinfein, J. Moulin, C. Duhamel, F. Mazaleyrat, Y. Champion « *Vortex Flux Channeling in Magnetic Nanoparticle Chains* » *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 257207.
- [Iij05] M. Iijima, Y. Yonemochi, M. Kimata, M. Hasegawa, M. Tsukada, H. Kamiya « *Preparation of agglomeration-free hematite particles coated with silica and their reduction behavior in hydrogen* » *J. Coll. Inter. Scien.* **287** (2005) 526.
- [Ino64] K. Inoue, H. Honda, Y. Sanada « *Diamond synthesis by electric discharge shock technique* » *Carbon* **1** (1964) 127.
- [Ish89] Y. Ishii, M. Sato « *Magnetization curling in finite cylinder* » *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 3146.
- [Jia99] J. Z. Jiang, G. F. Goya, H. R. Rechenberg « *Magnetic properties of nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* » *J. Phys. : Condens. Matter* **11** (1999) 4063.
- [Jol88] J.-P. Jolivet, E. Tronc « *Interfacial Electron Transfer in Colloidal Spinel Iron Oxide. Conversion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> –  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Aqueous Medium* », *J. Colloid Interf. Sci.* **125** (1988) 688.
- [Jol98] J. P. Jolivet « *De La Solution A L'oxyde – Condensation Des Cations En Solution Aqueuse, Chimie De Surface Des Oxydes* », *EDP Sciences* (1998).

- [Jol98] J. P. Jolivet « *De La Solution A L'oxyde - Condensation Des Cations En Solution Aqueuse, Chimie De Surface Des Oxydes* » *Edp Sciences* (1998).
- [Kac02] H. Kachkachi, M. Dimian « *Hysteretic properties of a magnetic particle with strong surface anisotropy* » *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174419.
- [Kak04] A. Kákay, M. W. Gutowski, L. Takacs., V. Franco, L. K. Varga « *Langevin granulometry of the particle size distribution* » *J. Phys. A : Math. Gen.* **37** (2004) 6027.
- [Kak05] A. Kákay « *Numerical investigations of micromagnetic structures* » *Thesis Metallurgy and Magnetism Group, Metals Research Department* (2005).
- [Kan06] S M Kang, K-B Lee , D J Kim, I S Choi « *Biomimetic approach to the formation of gold nanoparticle/silica core/shell structures and subsequent bioconjugation* » *Nanotechnology* **17** (2006) 4719.
- [Kim01] W. C. Kim, S. J. Kim, S. W. Lee, C. S. Kim « *Growth of ultrafine NiZnCu ferrite and magnetic properties by a Sol-Gel method* » **226-230** (2001) 1418.
- [Kob03] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodríguez-González, L. M. Liz-Marzán « *Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles* » *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7420.
- [Kob06] Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L. M. Liz-Marzan « *Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method* » *J. Coll. Inter. Scien.* **283** (2005) 392.
- [Kod96] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr., S. Foner « *Surface Spin Disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles* » *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 394.
- [Kuh93] C. Kuhrt, L. Schultz « *Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni* » *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 1975.
- [Lan92] J. I. Langford « *The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition* » *NIST Spec. Pub.* **846** (1992) 846.
- [Lav02] B. Lavina, G. Salviulo, A. Della Giusta « *Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions* » *Phys. Chem. Minerals* **29** (2002) 1432.
- [Leb00] R. Lebourgeois « *Ferrites faibles pertes pour applications fréquentielles* » *Techniques de l'ingénieur* **E1760** (2000).
- [Lia07] X. Lu, G. Liang, Y. Zhang, W. Zhang « *Synthesis of FeNi<sub>3</sub>/(Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and its high frequency complex permeability* » *Nanotechnology* **18** (2007) 015701.
- [Lid04] D. R. Lide « *Handbook of Chemistry and Physics* » *CRC Press, Boca Raton, USA* (2004).
- [Lin04] Y. P. Fu, C. H. Lin, C. W. Liu « *Preparation and magnetic properties of Ni<sub>0.25</sub>Cu<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.5</sub> ferrite from microwave-induced combustion* » *J. Magn. Mater.* **283** (2004) 59.
- [Liv00] J. Livage « *Les procédés sol-gel* » *Revue Verre* **6** (2000) 5.
- [Liz03] L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney « *The Assembly of Coated Nanocrystals* » *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7312.
- [Mas86] T. B. Massalski « *Binary Alloy Phase Diagrams* » *Amer. Soci. Met.* **1** (1986) 1086.

- [Mat82] G. Matteucci, G. F. Missiroli and G. Pozzi « *A new off-axis Fresnel holographic method in transmission electron microscopy : An application on the mapping of ferromagnetic domains III* » *Ultramicroscopy* **8** (1982) 403.
- [Mat07] N. Matoussevitch, A. Gorschinski, W. Habicht, J. Bolle, E. Dinjus, H. Bönne-  
mann, S. Behrens « *Surface modification of metallic Co nanoparticles* » *J. Magn. Magn. Mater.* **311** (2007) 92.
- [Mav06] A. A. Mavridis et G. A. Kyriacou « *On the design of Patch Antennas tuned by transversely magnetized lossy ferrite including a novel resonating mode* » *Progress In Electromagnetics Research* **62** (2006) 165.
- [Maz02] F. Mazaleyrat, V. Leger, R. Lebourgeois, R. Barrué « *Permeability of Soft Magnetic Composites From Flakes of Nanocrystalline Ribbon* » *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 3132.
- [Mee75] E. Von Meerwall « *A least-squares spectral curve fitting routine for strongly overlapping Lorentzians or Gaussians* » *Comput. Phys. Commun.* **9** (1975) 117.
- [Mei56] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean « *New Magnetic Anisotropy* » *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413.
- [Mei57] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean « *New Magnetic Anisotropy* » *Phys. Rev.* **105** (1957) 904.
- [Mil94] J. Miltat « *Domains and domains wall in soft magnetic materials* » chapter in *Applied magnetism, NATO ASI series* , Kluwer (1994) 221.
- [Mil02] J. Miltat, A. Thiaville « *Vortex Cores - smaller than small* » *Science* **298** (2002) 555.
- [Mor04] S. A. Morrison, C. C. Cahill, E. E. Carpenter, S. Calvin, R. Swaminathan, E. McHenry, V. G. Harris « *Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature* » *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 6392.
- [Mou96] N. Moumen, M. P. Pileni « *Control of the Size of Cobalt Ferrite Magnetic Fluid* » *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1867.
- [Mou01] J. Moulin « *Élaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, pour applications en moyennes et hautes fréquences* » Thèse de l'École Normale Supérieure de Cachan (2001).
- [Mou03] J. Moulin, Y. Champion, L. K. Varga, F. Mazaleyrat « *Magnetic properties of nanocomposites containing Fe-Ni or Fe dispersed in a Mn-Zn ferrite matrix* » *IEEE Trans. Magn.* **38** (2003) 3015.
- [Mur96] M. Muroi, R. Street, and P. G. McCormick, J. Amighian « *Magnetic properties of ultrafine MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders prepared by mechanochemical processing* » *Phys. Rev. B* **63** (1996) 184414.
- [Nak97] T. Nakamura « *Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability spectra* » *J. Magn. Magn. Mater.* **168** (1997) 285.
- [Née47] L.Néel « *Comptes rendus Acad. Sci. Paris* » **224** (1953) 94.
- [Née47] L. Néel *Journal de physique et le radium* **15** (1954) 225.
- [Née47] L.Néel *Comptes rendus Acad. Sci. Paris* **224** (1947) 1550.
- [Née49] L. Néel *Comptes rendus Acad. Sci. Paris* **228** (1949) 664.



- [Née53] L.Néel *Comptes rendus Acad. Sci. Paris* **237** (1953) 1468.
- [Née55] L. Néel « *Propriétés magnétiques de ferrites : ferrimagnétisme et antiferromagnétisme* » *Annales de Physique* **3** (1948) 137.
- [Nog05] J. Noguès, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baro « *Exchange bias in nanostructures* » *Phys. Reports* **422** (2005) 65.
- [Oco99] C. J. O'Connor, C. T. Seip, E. E. Carpenter, S. Li, V. T. Jhon « *Synthesis and reactivity of nanophase ferrites in reverse micellar solutions* », *Nanostruct. Mater.* **120** (1999) 65.
- [O'H01] R. C. O'Handley « *Modern Magnetic Materials : Principles and Applications* » *Wiley-Interscience* (2000).
- [Orc95] A. Orchowski, W. D. Rau, H. Lichte « *Electron Holography Surmounts Resolution Limit of Electron Microscopy* » *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 399.
- [Osb41] J. A. Osborn « *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid* » *Phys. Rev.* **67** (1945) 351.
- [Pan03] Q. A. Pankhurst, J Connolly, S. K. Jones, J. Dobson « *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine* » *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** (2003) R167.
- [Par65] G. A. Parks « *The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems* » *Chem. Reviews* **65** (1965) 177.
- [Par00] M. Pardavi-Horvath « *Microwave applications of soft ferrites* » *J. Magn. Magn. Mater.* **215** (2000) 171.
- [Per98] D. S. Perera, M. Tokita, S. Moricca « *Comparative study of fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing* » *J. Europ. Ceram Soc.* **18** (1998) 401.
- [Pir74] G. Pircher « *Cours de Magnétisme* » *École Supérieure d'Électricité, Chapitre V-VI-VII-VIII-IX-X* (1974).
- [Pol02] V. G. Pol, D. N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, A. Gedanken « *Sonochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Silica Spheres* » *Langmuir* **18** (2002) 3352.
- [Pon97] W. F. Pong, Y. K. Chang, M. H. Su, P. K. Tseng « *Magnetic orientation of Ni in Zn-Ni ferrites studied by soft-x-ray magnetic circular dichroism* » *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11409.
- [Qfu91] Q. Fu, H. Lichte, E. Völkl « *Correction of aberrations of an electron microscope by means of electron holography* » *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 2319.
- [Qin99] X. Y. Qin, J. G. Kim, J. S. Lee « *Synthesis and magnetic properties of nanostructured  $\gamma$ -NiFe alloys* » *Nanotruc. Mater.* **11** (1999) 259.
- [Rah05] I. Z. Rahman, T. T. Ahmed « *A study on Cu substituted chemically processed Ni-Zn-Cu ferrites* » *J. Mag. Mag. Mater.* **290-291** (2005) 1576.
- [Res99] M. Respaud « *Magnetization process of noninteracting ferromagnetic cobalt nanoparticles in the superparamagnetic regime : Deviation from Langevin law* » *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 556.
- [Ruc92] M. W. Ruckman, J. Chen, M. Strongin, E. Horache « *Oxidation of iron films at 25 K and the reactive oxidation of iron in solid oxygen* » *Phys. Rev. B* **45** (1992) 14273.

- [Sal06] V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte « *Cobalt and silica based core-shell structured nanospheres* » **16** (2006) 3593.
- [Sam01] S. Ammar, A. Helfen, N. Jouini, F. Fiévet, I. Rosenman, F. Villain, P. Molinié, M. Danot « *Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium* » *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 186.
- [Sch06] P. Schattschneider, S. Rubino, C. Hébert, J. Ruzs, J. Kune, P. Novák, E. Carlino, M. Fabrizioli, G. Panaccione and G. Rossi « *Detection of magnetic circular dichroism using a transmission electron microscope* » *Nature* **441** (2006) 486.
- [Sha97] K. V. P. M. Shafi, A. Gedanken, R. B. Goldfarb, I. Felner « *Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys* *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 6901.
- [Sin02] A. K. Singh, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, O. P. Thakur, C. Prakash « *Magnetic properties of Mn-substituted Ni-Zn ferrites* » *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 3872.
- [Sku03] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Noguès « *Beating the superparamagnetic limit with exchange bias* » *nature* **423** (2003) 850.
- [Sne88] E. C. Snelling « *Soft Ferrites, properties and applications* » Butterworths (1988).
- [Sno03] E. Snoeck, R. E. Dunin-Borkowski, F. Dumestre, P. Renaud, C. Amiens, B. Chaudret, P. Zurcher « *Quantitative magnetization measurements on nanometer ferromagnetic cobalt wires using electron holography* » *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 88.
- [Soc03] L. M. Socolovsky, J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, X. X. Zhang « *Structural and magnetic properties of TM-SiO<sub>2</sub> (TM = Fe, Co, Ni) films* » *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 102.
- [Sti01] L. Stichauer, A. Mirone, S. Turchini, T. Prospero, S. Zennaro, N. Zema, F. Lama, Z. Ima, Ph. Tailhades, C. Bonningue « *X-ray absorption spectroscopy and magnetic circular dichroism of the Mn-ferrite nanocrystalline thin films* » *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 2511.
- [Sto48] E C Stoner, E P Wohlfarth « *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys* » *Phil. Trans. R. Soc.* **A240** (1948) 599.
- [Sto53] E C Stoner « *The Analysis of Magnetization Curves* » *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953) 2.
- [Sto68] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn « *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range* » *J. Coll. Inter. Scien.* **26** (1968) 62.
- [Su03] X. Su, H. Zheng, Z. Yang, Y. Zhu, A. Pan « *Preparation of nanosized particles of FeNi and FeCo alloy in solution* » *J. Mater. Sci.* **38** (2003) 4581.
- [Tan99] T. Tanji, M. Maeda, N. Ishigure, N. Aoyama, K. Yamamoto, T. Hirayama « *Lorenz Microscopy of Magnetic Granular Films* » *Phys. Rev. Lett.* **83** (1995) 1038.
- [Tan05] N. J. Tang, W. Zhong, X. L. Wu, H. Y. Jiang, W. Liu, Y. W. Du « *Synthesis and complex permeability of Co/SiO<sub>2</sub> nanocomposites* » *Mater. Lett.* **59** (2005) 1723.

- [Tar03] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna « *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine* » *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36** (2003) R182.
- [Tho99] L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy « *Sonochemistry : Science and Engineering* » *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1215.
- [Ton80] A. Tonomura, T. Matsuda, J. Endo, T. Arie, K. Mihama « *Direct Observation of Fine Structure of Magnetic Domain Walls by Electron Holography* » *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) 1430.
- [Ton83] A. Tonomura « *Applications of electron holography* » *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 639.
- [Ton83] A. Tonomura « *Observation of magnetic domain structure in thin ferromagnetic films by electron holography* » *J. Magn. Magn. Mater.* **44** (1980) 1430.
- [Tro03] E. Tronc, D. Fiorani, M. Noguès, A. M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J. M. Grenèche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chanéac, D. Maily, J. P. Jolivet « *Surface effects in noninteracting and interacting  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles* » *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 6.
- [Tun02] L. D. Tung, V. Kolesnichenko, G. Caruntu, D. Caruntu, Y. Remond, V. O. Golub, C. J. O’Connor, L. Spinu « *Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite* » *Physica B : Condens. Matter* **319** (2002) 116.
- [Uso93] N. A. Usov, S.E. Peschany « *Magnetization curling in a fine cylindrical particle* » *J. Magn. Magn. Mater.* **118** (1993) L290.
- [Vad05] M. L. Vadala, M. A. Zalich, D. B. Fulks, T. G. St. Pierre, J. P. Dailey, J. S. Riffle « *Cobalt-silica magnetic nanoparticles with functional surfaces* » *J. Magn. Magn. Mater.* **293** (2005) 162.
- [Van95] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken « *Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface* » Elsevier, Amsterdam, **Chapitre 1-6** (1995).
- [Vay98] V. Uskokovic, M. Drogenik « *Synthesis of Relatively Highly Magnetic Nano-Sized NiZn-Ferrite in Microemulsion at 45°C* » *Surf. Rev. Lett.* **12** (2005) 97.
- [Vay98] L. Vayssières, C. Chanéac, E. Tronc, J. P. Jolivet « *Size Tailoring of Magnetite Particles Formed by Aqueous Precipitation : An Example of Thermodynamic Stability of Nanometric Oxide Particles* » *J. Colloid. Interface Sci.* **205** (1998) 205.
- [Ver00] A. Verma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, P. Kishan « *Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method* » *J. Magn. Magn. Mater.* **208** (2000) 13.
- [Glo77] A. Globus, H. Pascard, V. Cahan *J. Physique Coll. C1* **38** (1977) 163.
- [Wan04] X. Wang, L. Li, J. Zhou, S. Su, Z. Gui, Z. Yue, Z. Ma, L. Zhang « *Formula and preparation method for multi-layer chip inductor material used in very high frequencies* » *US Patent Issued 5954992* (2004).
- [Wei57] P. Weiss *Journal de Physique* **6** (1907) 661 ou bien détaillé dans E. Du Tremolet De Lacheisserie et al. « *Le magnétisme : fondements* » Tome 1, EDP SCIENCES (1999).
- [Wei66] L. Weil, F. Bertaux, L. Bochirol *J. Phys. Radium* **11** (1950) 208.



- [Wei06] X. W. Wei, G. X. Zhu, C. J. Xia, Y. Ye « *A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon* *Nanotechnology* **17** (2006) 4307.
- [Wei06] X. W. Wei, G. X. Zhu, C. J. Xia, Y. Ye « *A solution phase fabrication of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon* » *Nanotechnology* **17** (2006) 4307.
- [Wol80] E. P. Wohlfarth « *Ferromagnetic materials* » North-Holland (1980).
- [Yan94] O. Yanagisawa, T. Hatayama, K. Matsugi *Materia Japan* **33** (1994) 1489.
- [Yan04] S. Yan, J. Geng, J. Chen, L. Yin, Y. Zhou, E. Zhou « *Preparation of  $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_4/SiO_2$  nanocomposites by sol-gel method* » *J. Cryst. Growth.* **262** (2004) 415.
- [Yos83] K. Yoshida, T. Okuwaki, N. Osakabe, H. Tanabe, Y. Horiuchi, T. Matsuda, K. Shinagawa, A. Tonomura, H. Fujiwara « *Observation of Recorded Magnetization Patterns by Electron Holography* » *IEEE Trans. Magn.* **19** (1983) 1600.
- [Zen02] H. Zeng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang, S. Sun « *Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly* » *Nature* **420** (2002) 395.
- [Zha98] Z. J. Zhang, Z. L. Wang, B. C. Chakoumakos, J. S. Yin « *Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals* » *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 1800.
- [Zhi04] I. Zhitomirsky « *Composite nickel hydroxide - polyelectrolyte films prepared by cathodic electrosynthesis* » *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 235.
- [Zho90] Y. H. Zhou « *Élaboration des poudres métalliques ultra-fines par fusion en milieu cryogénique- Étude des transformations structurales et du frittage* » Thèse de l'université Paris-VI (1990).